

# жидкости для бурения и крепления горизонтальных скважин

магистратура

# Химические реагенты для регулирования параметров буровых растворов

На сегодня рынок химреагентов в РФ: 70% отечественные и 30% зарубежные

Наиболее распространенные признаки классификации используемых химических реагентов:

1. химический состав и строение молекул
2. солестойкость
3. термостойкость
4. назначение

Условная классификация химреагентов:

1. по химическому составу и строению молекул выделяют группы:
  - 1.1. неорганические низкомолекулярные - вспомогательного назначения
  - 1.2. органические высокомолекулярные с глобулярной формой молекул - понизители вязкости
  - 1.3. органические высокомолекулярные с волокнистой (цепеобразной) формой макромолекул - понизители фильтрации
  - 1.4. органические низкомолекулярные - ПАВ, спирты, кислоты и их соли, простые и сложные эфиры.

## 2. по солестойкости:

- 2.1. солестойкие при NaCl до 3%
- 2.2. солестойкие при NaCl от 3 до 10%
- 2.3. солестойкие при NaCl более 10%
- 2.4. солестойкие к солям жесткости ( $\text{Ca}^{+2}$  и  $\text{Mg}^{+2}$ )

## 3. по термостойкости:

- 3.1. термостойкие до 130°C
- 3.2. термостойкие при 130-160°C
- 3.3. термостойкие при выше 160°C

## 4. по назначению:

- 4.1. понизители фильтрации
- 4.2. регуляторы вязкости
- 4.3. структурообразователи
- 4.4. смазочные добавки
- 4.5. ингибиторы
- 4.6. гидрофобизаторы

#### 4.7. специального назначения:

4.7.1. пенообразователи

4.7.2. пеногасители

4.7.3. эмульгаторы

4.7.4. деэмульгаторы

4.7.5. ингибиторы коррозии

4.7.6. антисероводородные добавки

4.7.7. бактерициды

4.7.8. связывающие  $Ca^{+2}$  и  $Mg^{+2}$

4.7.9. поставляющие катионы  $Ca^{+2}$ ,  $K^{+}$ ,  $Al^{+3}$

4.7.10. повышающие термостойкость

4.7.11. улучшающие проницаемость коллектора

4.7.12. улучшающие буримость горных пород

4.7.13. комплексообразователи

4.7.14. флокулянты

4.7.15. коагулянты

4.7.16. наполнители

4.7.17. утяжелители

Это условное деление, т.к. многие из этих реагентов могут обладать несколькими признаками.

а) неорганические низкомолекулярные вспомогательного назначения делят на 4 группы:

□ щелочные

КОН NaOH Ca(OH) <sub>2</sub> Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> NaHCO <sub>3</sub>	Повышают РН, основной NaOH Пептизирующее действие Коагулирующее действие Для повышения ионной силы раствора при ингибировании Улучшающее действие реагентов - стабилизатор
---	--

□ природные растворимые и практически нерастворимые соли

- NaCl галит
- KCl сильвин
- бишофит  $MgCl_2 \cdot 6H_2O$
- $KMgCl_2 \cdot 6H_2O$  - парналлит
- $CaSO_4$  - ангидрит
- $CaCO_3$  - мел, известняк
- $MgCO_3$  - доломит
- $BaSO_4$  - барит (утяжелитель)

□ ионные ингибиторы - реагенты, поставляющие в буровые растворы катионы:  
 $K^+$ ,  $Ca^{+2}$ ,  $Mg^{+2}$ ,  $Si^{+4}$ ,  $Cr^{+6}$

- ХКЭ - хлор-калий электролит - отходы промышленности, содержащие KCl
- МИН-1 - кальций содержащие реагенты - гашенная известь ( $Ca(OH)_2$ ), гипс  $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ , ангидрит  $CaSO_4$ , алебастр  $CaSO_4 \cdot 0,5H_2O$ ,  $CaCl_2$ ,  $K_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3$  - алюмокалиевые квасцы),  $Al_2(SO_4)_3$  - сернокислый алюминий,  $NaAlO_2$  - алюминат Na,  $Na_2SiO_3$  - силикат Na (жидкое стекло),  $K_2SiO_3$  - силикат K (жидкое стекло), хроматы и бихроматы K и Na ( $NaCr_2O_7$ ,  $K_2Cr_2O_7$ )
- ШЭС - шламоэлектролитная смесь
- KCl - один из лучших ингибиторов набухания глин - его ионы обладают отрицательной гидратацией. Содержится ХКЭ - отходы титано-магниевого производства, тоже в ШЭС - отход получения титана, в МИН - отход получения титана и магния

- полимероподобные - неорганические реагенты, к ним относят:
  - полифосфаты (конденсирование) фосфаты - хорошие понизители вязкости растворов. Кроме того - связывают поликатионны солей.

Применяют в основном три полифосфатных реагента:

1.  $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$  - ТПФН - триполифосфат натрия
2.  $(\text{NaPO}_3)_6$  - гексаметафосфат натрия
3.  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  - ПФН - пиррофосфат натрия.

Обладают высокой пептизирующей способностью, что приводит при избыточной концентрации к сильному загущению раствора.

- полисиликаты - представлен метилсиликатом  $\text{Na}_2\text{O}-n\text{SiO}_2$  - жидкое стекло и боросиликатом

Боросиликат - совместно с другим реагентом - разжижитель глинистых и полимерглинистых растворов.

Жидкое стекло - улучшает термостойкость КМЦ, способствует структурообразованию в глинистых и безглинистых растворах, и особо проявляет ингибирующий эффект при 0,5-1%. PH - щелочном связывают поливалентные катионы с образованием труднорастворимых соединений.

- полихроматы - соли хромовой и бихромовой кислот, является токсичными.

хроматы:  $\text{Na}_2\text{CrO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{CrO}_4$

бихроматы:  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$

Они являются сильными окислителями КМЦ, поэтому - для исключения термоокислительной деструкции КМЦ и ее модификации надо применять в концентрации не более сотых долей процента назначение:

- повышение стабилизирующей способности защитных коллоидов
- снижение РН
- снижение вязкости
- повышение термостойкости буровых растворов
- улучшение коркообразующих свойств буровых растворов - образуется плотная тонкая корочка, снижается риск прихватов, сальников, затяжек бурильных и обсадных колонн.



Органические высокомолекулярные реагенты - это реагенты с глобулярной формой макромолекул - такая форма молекул придает способность разжижать растворы.

Частицы горной породы, глины - на них блокируются активные центры поверхности частиц за счет характерной способности этих химреагентов.

Это нарушение взаимодействия частиц фазы может быть таким сильным, что при хорошей стабилизации раствора по фильтрации и вязкости (стабилизирующее действие) в нем может полностью отсутствовать структура. Это есть - стабилизационное разжижение для устранения которого вводятся малые количества соли или специальные структурообразователи.

Группа высокомолекулярных органических реагентов с глобулярной формой макромолекул делят на подгруппы:

- на основе гуматов
- на основе фенолов
- на основе лигнина

Реагенты на основе гуматов - давно применяются с 1934-38 гг. - реагенты на основе  $\text{Na}^+$  соли и  $\text{K}^+$  соли гуменовых кислот.

УЩР и ТЩР - обладают сильным пептизирующим действием на глинистые породы, хорошо снижает  $\Phi$  и Т, повышают РН, также проявлялось эмульгирующее действие на углеводороды.

- в пресных глинистых растворах гуматные реагенты термостойки до  $200^\circ\text{C}$
- при увеличении минерализации  $\text{NaCl}$  до 3% - снижается до  $120^\circ\text{C}$
- $\text{Ca}^{+2}$  и  $\text{Mg}^{+2}$  стабилизирующее действие ухудшают
- гуматно-силикатные растворы при содержании  $\text{NaCl}$  до 3% имеют термостойкость  $160-180^\circ\text{C}$
- производство  $\text{K}^+$ - реагентов расширяют область применения за счет улучшения термо- и солестойкости

Реагенты на основе фенолов - это понизители вязкости растительного и синтетического происхождения.

- квебрахо (южно-американское) и др. природные таниды
- конденсированные фенолы и близкие к ним по природе и действию конденсированные нафтолы (кортаны).

Отечественные:

ПФЛХ - полифеноллесохимический - 5-10%-ый водный раствор продукта конденсации экстракта кислой воды

- отходы при очистке продуктов газификации древесин с формальдегидом, обработанного щелочью в соотношении от 10:1 до 10:5

- нетермостойкий реагент до 100°C

- для пресных глинистых растворов

На основе лигнина - реагенты на основе гидролизного лигнина и лигносульфонатов

- это отходы целлюлозно-бумажного и гидролизной промышленности

- лигнин - это инкрустирующий материал клеток древесины и веществ растительного происхождения.

На основе лигнина получают:

- окисленный лигнин

- лигносульфонаты (ФХЛС) и др.

На основе окисленного лигнина три вида:

- нитролигнин

- хлорлигнин

- сунил (сульфированный лигнин)

Сырьем служит гидролизный лигнин являющийся отходы при производстве спирта из древесины и различных растительных отходов.

Нитролигнин и хлорлигнин по свойствам и применению близк - снижают вязкость и ст.н.с. пресных и слабоминерализованных растворов (до 3% NaCl)

Термостойкость - 100°C

Хроматы повышают термостойкость вдвое.

Сунил - хороший разжижитель и снижает ст.н.с., регулирует на низком уровне фильтрации в условиях повышенной минерализации.

На основе лигносульфанатов:

ФХЛС - феррохромлигносульфонат, получают из ССБ путем ввода сернокислого железа ( $Fe_2(SO_4)_3$ ) и бихромата Na -  $Na_2Cr_2O_7$  - единственный реагент, регулирующий свойства гипсовых растворов.

- термостойкость в пресных растворах 160°C

- в среднеминерализованных - 100°C.

## Органические высокомолекулярные реагенты с волокнистой формой макромолекул

Волокнистая - цепеобразная форма макромолекул характерна для полимеров - органических соединений с большой молекулярной массой.

Макромолекулы этих полимеров построены в виде связанных в цепочку одинаковых атомов, молекул или звеньев - мономер.

Реагенты на основе полисахаридов:

- КМЦ и ее аналоги
- крахмальные реагенты
- микробные полисахариды - биополимеры

свет

Полисахариды -  $(C_6H_{10}O_5)_n$  - естественные (природные) полимеры. Это растительные углеводы, образующиеся в растениях за счет фотосинтеза  $nCO_2 + mH_2O \rightarrow C_n^*(H_2O)_m + nO_2$

где:  $n$  и  $m$  - не менее 4

Важнейшие полисахариды - целлюлоза и крахмал.

Целлюлоза - это клетчатка, содержащаяся в древесине (40-55%) и в волокнах хлопковых семян (95-98%). Целлюлоза - основа стенок растительных клеток - ее называют структурным полисахаридом.

Длина волокна -  $15000\text{Å}$ , поперечное сечение -  $8 \times 48\text{Å}$ .

Элементарные звенья - ангидроглюкозидные, из которых состоит полимерная цепочка, имеет в структуре три гидроксильных (спиртовых) группы, придающих целлюлозе некоторые свойства спиртов:

$[\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2(\text{OH})_3]_n$  - ангидроглюкозидное звено

КМЦ - натриевая соль простого эфира целлюлоза и глиносолевой кислоты, получаемой при взаимодействии щелочной целлюлозы с монохлоруксусной кислотой или монохлорацетоном Na:

$[\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2(\text{OH})_3]_n + n\text{NaOH} + n\text{CH}_2\text{ClCOONa} \rightarrow [\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2(\text{OH})_2\text{OCH}_2\text{COONa}]_n$

КМЦ - Na-соль простого эфира целлюлозы и гликолевой кислоты:

Очевидно на одном из уровней реакций получают:

- щелочную целлюлозу (водный раствор):  $[\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2(\text{OH})_{3-x} + \text{NaOH}]$

- путем добавления монохлоруксусной кислоты идет реакция до образования простого эфира целлюлозы:  $[\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2(\text{OH})_{3-x} + \text{NaOH} + \text{CH}_2\text{ClCOONa} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2(\text{OH})_{3-x} * (\text{OCH}_2)_x]_n$

- а при более глубоких реакциях получается сложный эфир:

$[\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2(\text{OH})_{3-x} * (\text{OCH}_2 * \text{COOH})_x]_n$

Целлюлоза - это клетчатка, основа стенок растительных клеток - это структурный полисахарид  $[C_6H_7O_2(OH)_3]_n$  - ангидроглюкозидное элементарное звено.

Формула КМЦ в общем виде

$[R(OCH_2COONa)_x]_n$ , где  $R=C_6H_7O_2(OH)_3$  - ангидроглюкозидное звено - R

x - степень замещения

n - степень полимеризации

Переход монохлоруксусной кислоты в глиноколевую

$-CH_2ClCOOH + NaOH \rightarrow CH_2OHCOOH + NaCl$

$CH_2ClCOOH + NaOH \rightarrow CH_2OHCOONa + NaCl$  - ангидроглюкозидные звенья

КМЦ отличается от целлюлозы появлением в ангидроглюкозидных звеньях

функциональной натрий карбоксиметильной группы  $(OCH_2COONa)_x$ ,  
заместившей атом водорода H в гидроксильной группе  $(OH)_3$

Процесс замещения H+ характеризуется степенью этерификации (СЭ) или степенью замещения СЗ.

За СЗ принимают количество заместителей  $(OCH_2COONa)_x$  - функциональных групп (X), приходящихся на 100 ангидроглюкозидных звеньях.

Чем выше СЗ, тем лучше КМЦ растворяется в воде.

теоретически - СЗ=300 - max

Min - СЗ =60

С точки зрения растворимости в воде актуально СЗ=80-90

СП - степень полимеризации - количество ангидроглюкозидных звеньев в молекуле КМЦ.

При увеличении СП возрастает эффективность КМЦ как понизителя фильтрации. В РФ производят КМЦ с СП=400-1200, СЗ=60-100, зарубежные: СП=470-1300, СЗ=77-136.

Средневязкие марки КМЦ (с СП=400) применяют для снижения фильтрации пресных и слабоминерализованных растворов - до 5% NaCl с большим содержанием твердой фазы при  $t=80^{\circ}\text{C}$ . Реологические параметры изменяются незначительно.

Высоковязкие марки (СП>400) и ее модификации применяют в любых растворах при полной минерализации по NaCl, при  $t=180^{\circ}\text{C}$  при концентрации 0,5 до 2.

Чем выше СП, тем меньше должно быть в растворе твердой фазы, иначе сильно возрастает условная вязкость.

При температуре свыше  $80^{\circ}\text{C}$  - идет термоокислительная деструкция КМЦ, и марки более высоких СП. переходят в более низкие. Уменьшить деструкцию и повысить термостойкость КМЦ на  $30-60^{\circ}\text{C}$  можно путем удаления кислорода с помощью добавок в раствор антиоксидантов:

- малотоксичных моно-, ди- и триэтаноламинов (1,2-2,0%)
- $\text{Na}_2\text{SO}_3$  - сульфит натрия
- сульфид -  $\text{Na}_2\text{S}$  (0,05-1,5%)
- тетрабората Na-бура -  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  (0,1-0,3%)
- НТФ (нитрилотриметилэтиленфосфановая кислота) (0,1-0,3%)
- АМ-5 (0,1-0,3%)
- МАС-200 (0,1-0,3%)



Термостойкость:

КМЦ-500  $-140^{\circ}\text{C}$  (в пресных водах  $120^{\circ}\text{C}$ )

КМЦ-600  $-160^{\circ}\text{C}$  (в пресных водах  $130^{\circ}\text{C}$ )

КМЦ-700  $-180^{\circ}\text{C}$  (в пресных водах  $150^{\circ}\text{C}$ )

Крахмальные реагенты  $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n$  получают на основе полисахаридов (крахмалов).

Элементы крахмала:

- линейный полисахарид - амилоза
- разветвленный - амилопектин, состоящий, как и целлюлоза, из ангидроглюкозидных звеньев ( у целлюлозы связи в молекулах более устойчивы к бактериальному разложению).

Клейстеризация - получение крахмального клейстера (коллоидного раствора) для получения водорастворимой формы крахмала:

- за счет нагрева - АКК (алюмокалиевой квасцы) -  $\text{Al}^*\text{K}^*(\text{SO}_4)_2$   
 $*_{12}\text{H}_2\text{O}$
- обработка щелочью

МК - модифицированный крахмал химически и термически обработанный при добавлении АКК и  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .

ЭКР - экструзионный крахмальный реагент

КМК - карбоксиметилированный крахмал - получают за счет химической реакции этерификации КМЦ и крахмала с предварительным биоразложением крахмала - не подвержен ферментативному разложению.

Этерификация - замещение.

Реагенты на основе микробных полисахаридов (экзополисахариды) - это биополимеры, продуцируемые бактериями *Xanthomonas campestris*. Это спиралевидные молекулы с большим содержанием функциональных ОН-групп, благодаря чему развита водородная связь.

Технологии микробиологического синтеза, позволяют получить реагенты с общими свойствами:

- при малых концентрациях в растворах увеличивают вязкость
- создают структуру даже в растворах без твердой фазы
- активно воздействуют на псевдопластичные свойства растворов
- эффективные в условиях высокой минерализации и хуже - температур
- совместимы с другими химическими реагентами
- улучшают качество вскрытия продуктивных пластов
- экологически безопасные

Применяют биополимеры:

РФ - БП-92, Робус КК и др.

Зарубежные - Flo-ris, Duo-vis, Rhodopol-22Р и др.

# **Свойства СПАВ промышленного производства**

**В соответствии с физико-химическими  
и качественными критериями  
определены свойства целого ряда  
полноценных СПАВ, производимых  
отечественной промышленностью и  
ряда зарубежных СПАВ, относящихся  
ко 2,3 и 4 группам общей классификации  
(табл. 1)**

# Таблица 1. Синтетические поверхностно-активные вещества – компоненты МФР

№ п/п	Техническое название	Химическая характеристика основного вещества	ГОСТ, ТУ	Основное вещество, %
А. Анионные СПАВ				
1	Алкилсульфаты-паста	Натрий алкилсульфаты на основе первичных жирных спиртов $C_n H_{2n+1} OSO_3 Na$ , где $n=10...18$	ТУ 614-323-69	21
2	Прогресс	Натрий втор-алкилсульфаты на основе $\alpha$ -олефинов фракции $100...320^{\circ}C$ $C_n H_{2n+1} CH(CH_3)OS$ $O_3 Na$ , где $n=6...16$		20±1 30±1

3	Масло ализариновое	Масло ализариновое низко-сульфированное	690-54	35
4	Сульфонат	Натрий алкансульфонаты $C_n H_{2n+1} C_m H_{2m+1} CHSO_3 Na$ , где $n+m=11...17$	ГОСТ 12390-66 МРТУ 01-34-65	90
5	Волгонат	Натрий алкансульфонаты $C_n H_{2n+1} C_m H_{2m+1} CHSO_3 Na$ , где $n+m=11...17$	ОСТ 6-01-35-79	40
6	Hostapur SAS-30 (Hoechst, Германия)	Натриевая соль вторичных алкансульфонатов $C_{13}/C_{17}$	-	30
7	Hostapur SAS-30 (Hoechst, Германия)	Натриевая соль вторичных алкансульфонатов $C_{13}/C_{17}$	-	60
8	Hostapur SAS-30 (Hoechst, Германия)	Натриевая соль вторичных алкансульфонатов $C_{13}/C_{17}$	-	93

9	ДНС-К	<p>Динатрий моноалкил (алкен) сукцинатосульфо нат из жирных спиртов кашалотового жира</p> $\text{NaO}_3\text{SCH}(\text{COONa})\text{CH}_2\text{COOC}_n\text{H}_{2n+1}$ <p>где n=16...18</p>	ТУ 6-14-310-69	35
10	ДНС-паста	<p>Динатрий моноалкилсукцина тосульфонат на основе первичных жирных спиртов</p> $\text{NaO}_3\text{SCH}(\text{COONa})\text{CH}_2\text{COOC}_n\text{H}_{2n+1}$ <p>где n=10...16 или 10...18</p>	ТУ 38-1-07-6-70	35
11	Сульфонол	<p>Натрий алкилбензолсульфо ната на основе керосина</p> $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na}$ <p>где n=12...18</p>	ТУ 6-01-1001-75	80

12	Сульфонол 40%-й	Натрий алкилбензолсульфо ната на основе н- парафинов $C_n H_{2n+1} C_6 H_4 SO_3 Na$ , где n=10...13	ТУ 6-01-1043-79	40
13	Сульфонол 45%-й	Натрий алкилбензолсульфо ната на основе деароматизированн ого керосина $C_n H_{2n+1} C_6 H_4 SO_3 Na$ , где n=10...13	ТУ 6-01-862-75	45
14	Сульфонол НП-1	Натрий алкилбензолсульфо ната на основе тетрамеров пропилена	-	50
15	Сульфонол НП-3 40%-й	Натрий алкилбензолсульфо ната на основе α- олефинов термического крекинга парафинов $C_n H_{2n+1} C_6 H_4 SO_3 Na$ , где n=10...12	ТУ 38-7-1-68	40

16	Раствор рафинированного алкиларилсульфо ната ДС-РАС	$C_n H_{2n+1} ArSO_3 Na$ , где n=8...12	-	45
17	Оксифос КД-6	Бис (алкилполиоксиати лен) фосфат $[C_n H_{2n+1} O(C_2 H_4 O)_m]_2 POOH$ , где n=8...10, m=6	ТУ 6-02-11-4878	99
18	Оксифос Б	Калий бис (алкилполиоксиати лен) фосфат $[C_n H_{2n+1} O(C_2 H_4 O)_m]_2 POOH$ , где n=8...10, m=6	ТУ 6-02-1177-79	98
	Оксифос Б-1	Калий бис (алкилполиоксиати лен) фосфат $[C_n H_{2n+1} O(C_2 H_4 O)_m]_2 POOH$ , где n=8...10, m=6	ТУ 6-02-1336-86	98
19	Оксифос МЭА	$(RO)_2 POOH N_2 C_2 H_4 OH$ , где $R = CC_n H_{2n+1} O(C_2 H_4 O)_6$ , где R'=алкил, R''= $iC_8 H_{17}$ , n=8...10	1)	98



20	Оксифос ТЭА	(RO) <sub>2</sub> POOHN(C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH) <sub>3</sub>	1)	98
21	Оксифос АМ	(RO) <sub>2</sub> POOHNH <sub>3</sub> , где R=C <sub>n</sub> H <sub>2n+1</sub> O(C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O) <sub>6</sub> , где R'=алкил, R''=IC <sub>8</sub> H <sub>17</sub> , T=8...10	1)	98
22	Фосфенокс Н-6	Диизонилфенилполиэтоксифосфорная кислота	2)	97
23	Фосфенокс Н-6К	Калиевая соль Фосфенокса Н-6	2)	99
25	Фосфорокс АФ-12	Изонилфеенилполиэтиленгликолевый эфир алкилфосфоновой кислоты	2)	98
26	Кислоты синтетические жирные фракции С21-С25	C <sub>21</sub> -C <sub>25</sub>	3)	-
27	Натриевое мыло СЖК	C <sub>21</sub> -C <sub>25</sub>	3)	-
28	Калиевое мыло СЖК	C <sub>21</sub> -C <sub>25</sub>	3)	-

29	Кислота олеиновая техническая марки А	-	ГОСТ 12475-75	-
30	Эстефат 383	[моно(2- гидроксиэтил) аммоний2- Этилгексилалканфо сфонат] $C_2H_{2n+1}PO(OC_8H_{17})$ $ONNH_2CH_2CH_2OH$ , где $n=8...10$	ТУ 6-02-1021-83	80
31	Карпатол	Сульфонат аммония		
<b>Б. Катионные СПАВ</b>				
1	Катапин Б-300	Алкилполибензилп иридинийхлорид $[C_nH_{2n+1}C_6H_4CH_2(C_6H_4CH_2)_mN^+C_5H_5]$ Cl, где $n=6...8$ , $m=8...10$	-	70

## В. Неионогенные СПАВ

1	Синтанол ДТ-7	Маноалкиловые эфиры полиэтиленгликоля на основе первичных жирных спиртов $C_n H_{2n+1} O(C_2 H_4 O)_m$ Н, где $n=10...13$ , $m=7$	ТУ 6-14-1037-79	99
2	Синтанол ДС-10	То же, где $n=10...18$ , $m=8...10$	ТУ 6-14-577-77	99
3	Синтанол АЛМ-10	То же, где $n=10...18$ , $m=8...10$	ТУ 6-14-577-77	99
4	Синтанол ВН-7	То же, на основе вторичных жирных спиртов ШХЗ, $m=7$	-	99
5	Синтанол ДС-3	Полиоксиэтилированный децилстеариловый спирт $C_{10} H_{21} C_{18} H_{37} O(C_2 H_4 O)_n H$	-	97

6	Препарат ОС-20	Моноалкиловые эфиры полиэтиленгликоля на основе первичных спиртов $C_n H_{2n+2} O(C_2 H_4 O)_m H$ , где $n=10...14$ , $m=20$	ГОСТ 10730-64	98
7	Смачиватель ДБ	Моно-и диалкилфениловые эфиры полиэтиленгликоля $[(CH_3)_3 C] C_6 H_4 O(C_2 H_4 O)_m H$ , где $m=6...7$	ТУ 6-02-50-75	99
8	Эмульгатор ОП-7	Моноалкилфениловые эфиры полиэтиленгликоля на основе полимердистиллята $C_n H_{2n+1} C_6 H_4 O(C_2 H_4 O)_m H$ , где $n=8...10$ , $m=6...7$	ГОСТ 8433-57	99
9	Эмульгатор ОП-10	То же, где $n=8...10$ , $m=10...12$	-	97
10	Эмульгатор Оп-4	То же, где $n=8...10$ , $m=3...4$		98

11	Неонол АФ 9-10	Оксиэтилированны е моноалкилфенол ы на основе тримеров пропилена $R=C_6H_4O(C_2H_4O)_n$ Н, где R – углеводородный радикал, имеющий 9 атомов углерода, n=10	ТУ 38.103625-87	99
12	Неонол АФ 9-12	То же, n=12	4)	98
13	Неонол АФ 9-4	То же, n=4	ТУ 38.50724-87	98
14	Неонол АФ 9-6	То же, n=6		98
15	Реагент МФ 30/н-12	Смесь изононилфенол- полиэтиленгликоле вых эфиров фосфорной алкилфосфоновой кислот	2)	

16	Препарат ФД6/30т	Смесь алкилполиэтиленгликолевых эфиров фосфорной и алкилфосфоновой кислот $R=C_n H_{2n+1} (C_2 H_4 O)_6$ , где R – углеводородный радикал, n=8...10	2)	
17	Синтаמיד-5	Полиэтиленгликолевые эфиры моноэтаноламидов СЖК, N-моно (2полиэтиленгликоляэтил) амид СЖК $C_n H_{2n+1} CONHCH_2CH_2O(C_2H_4O)m H$ , где n=10...16, m=5...6	ТУ 02-10 02-70	90
18	Синатмид-10	То же, где n=10...16, m=10		92
19	Альфапол-8	Производные алкилфенолов	5)	99
20	Альфапол-8с	То же	5)	98

Примечание: 1) синтез Чебоксарского филиала ГСНИИОХТ; 2) синтез Чебоксарского По Химпром; 3) синтез ВНИИПАВ; 4) образцы По Нижнекамскнефтехим; 5) синтез НИОПИК.

# Классификация по химическому состоянию и структуре микромолекул

Структура молекул	Класс полимеров	
	Неионогенные	Анионоактивные электролиты
линейная	Оксиэтилцеллюлоза (ОЭЦ) Полиакриламид (ПАА) SP-101	Карбоксилметилцеллюлоза (КМЦ) Полианионная целлюлоза (ПАЦ-РАС) Полиакрилат (гипан и др.) ЧГПАА (РНРА)
Разветвленная	Крахмал МК-1 ЭКР-1 и др. Му-Lo-Gel Poly-Sol	Биополимеры + гуматы, производные лигнина хс-слабоанионные

# Химические реагенты – регуляторы СВОЙСТВ

№ п/п	Характеристика хим реагентов по природе, действию, строение молекул	Представители групп реагентов
1.	<p>Неорганические низкомолекулярные вспомогательного действия</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>-щелочные</li> <li>-природные водорастворимые и практические нерастворимые сом.</li> <li>-ионные ингибиторы</li> <li>-полимероподобные</li> </ul>	<p>КОН, NaOH, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> и др. NaCl, KCl, MgCl<sub>2</sub>, CaSO<sub>4</sub>, CaCO<sub>3</sub>, ХКЭ, ШЭС, CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O, KCl</p> <p>Полифосфаты Na<sub>5</sub>P<sub>3</sub>O<sub>10</sub>; триполифосфат (NaPO<sub>3</sub>)<sub>6</sub> – гексаполифосфат Na<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> – ПФН – нирофосфат Na. Полисиликат Na<sub>2</sub>O<sub>n</sub>SiO<sub>2</sub> Полихроматы Na<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub></p>
2.	<p>Органические высокомолекулярные глобулярной формой молекул</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- гуматные</li> <li>- на основе</li> <li>- на основе лигнинов</li> <li>окисл. лигнинов</li> <li>-лигносульфонаты</li> </ul>	<p>УЦР, ТЦР, ПФЛХ Нитролигнин Хлорлигнин ФХЛС Сунил-сульфированный лигнин ССБ, КССБ, ОССБ, ФХЛС</p>
3.	<p>Органические высокомолекулярные с волокнистой (цепеобразной) формой молекул. Полисахариды</p>	<p>КМЦ крахмальные реагенты; микробные полисахариды - биополимеры</p>



# Полимеры по действию на глинистые растворы

№ п/п	Дефлокулянты	Флокулянты
	SPA – анионный (регулятор $\Phi_{30}$ ) - дигидропирофосфат натрия – SAPP - тетрафосфат - хромлигносульфонат -лигнин - танин - ПАВ - КМ-низкой вязкости	- высокомолекулярные реагенты - УГПАА - Poly-Plus

# Классификация полимеров по действию

№ п/п	Загустители (взаимодействие с водой)	Адсорбенты (взаимодействие с твердой фазой)	Флокулирующая способность		
			Полные	Селективные	Двойного действия
	ХС БП-1	Гипан ГПАА + модификации	Неорганические : $Al_2(SO_4)_3$ $Fe_2(SO_4)_3$ $FeCl_3$ $NaCl$ -органический ПАГ – полиакрилат- гуанида полиалкигликол и	ПД-4 ПД-5 РС-2 РС-4	ХС БП-1

## А. Регуляторы плотности

НККАРБ – 75	Карбонат кальция $\text{CaCO}_3$
НККАРБ – 150	
Бромид кальция	$\text{CaBr}_2$ $\text{CaBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
ЖРК-1	Железорудный концентрат титанованадиевый
Афроны	Микроскопические пузырьки воздуха, защищенные сложной многослойной оболочкой ПАВ и полимеров экологически безопасный и биоразлагаемый без обработки бактерицидами. Полное бактериальное разложение при температуре выше $15^\circ\text{C}$ в течение двух недель.

## Б. Реагенты общего назначения

ИКМАК	<u>Сульфированный асфальт</u> , порошок от темно-коричневые до черного цвета. плотность $1060 \text{ кг/м}^3$ Термоустойчивость – до $200^\circ\text{C}$ Растворим в воде до 70%, Остальная часть – диспергируется в воде и растворима в нефти <u>Ингибитор</u> глин, снижает $\Phi_{30}$ ↓ при высоких температурах, является смазывающей добавкой, является стабилизатором трещеноватых глинистых сланцев.
-------	--

<b>ИКГЛИК</b>	<b><u>Полигликоли</u>, жидкости темного цвета, растворимы в воде. <u>Ингибиторы гли</u>н особенно в сочетании с КСl.</b>
ИКР-20	Белый порошок, растворим в воде, в рассолах. <u>Ингибитор гли</u> н, повышает термостойкость полисахаридных полимеров до 140-150 <sup>0</sup> С.
ШЭЙЛ-ЧЕК	Темно коричневый порошок, содержит Ca <sup>+2</sup> <u>ингибитор гли</u> н и глинистых сланцев, для растворов на воде.
KLA-CURE (КЛА-КБЮ)	Прозрачная жидкость, органический <u>ингибитор гли</u> н и глинистых сланцев. Экологически безопасен

#### В. Понизители водоотдачи

ХВ – полимер	<u>Биополимер</u> , порошок кремового цвета, растворим в воде, в морской воде, в насыщенных рассолах СНС постепенно возрастает, в минимальной степени влияет на коллекторские св-ва пластов, разлагается под воздействием кислот.
ИКР	<u>Крахмальный реагент</u> , белый порошок, растворим в воде любой минерализации, термостойкость до 100 <sup>0</sup> С, эффективно снижает $\Phi_{30}\downarrow$
КМЦ – <u>LV</u>	Порошок от белого до кремового цвета, понизитель водоотдачи $\Phi_{30}\downarrow$ вязкость увеличивает <u>слабо</u> .

КМЦ – <u>НУ</u>	Эффективно снижаем $\Phi_{30}\downarrow$ , придает <u>высокие реологические свойства</u>
Экопак – Р	Разновидность полианионной <u>целлюлозы</u> , порошок для повышения вязкости и $\Phi_{30}\downarrow$
Экопак – СЛ	Разновидность полианионной целлюлозы, применяют в соленасыщенных и КСl – растворах, $\Phi_{30}\downarrow$ , вязкость остается постоянной, но в минерализованных растворах разжижает.
ИКПАК-Р	Разновидность полианионной целлюлозы, применяют в соленасыщенных и КСl – растворах, $\Phi_{30}\downarrow$ , $T\uparrow$ .
ИКПК – СЛ	Полимер очень низкой вязкости на основе полианионной целлюлозы, применяют в соленасыщенных и КСl – растворах для $\Phi_{30}\downarrow$ и $T\approx\text{const}$ .
Tylose	Импортный аналог КМЦ $\Phi_{30}\downarrow$ , $T\uparrow$ , гранулы.
Tylose VHR Tylose EC7	КМЦ-На сверхвысокой вязкости $\Phi_{30}\downarrow$ , $T\downarrow\uparrow$ применяю как стабилизатор в любых растворах на водной основе.
Gabrasa	КМЦ средней вязкости, гранулярное, $\Phi_{30}\downarrow$ и $T\uparrow$
Gabroyl	Полианионная целлюлоза высокой вязкости, для $\Phi_{30}\downarrow$ всех видов растворов на водной основе + КСl – р-ры, гипсовые.

<u>Dextrid</u> (Baroid Limited)	Органический полимер, модифицированный полисахарид, порошок белого цвета, ферментативно устойчив $\Phi_{30}\downarrow$ для пресных и маломинерализованных растворов
BWXC Polymer и BW XCD Polymer	Порошок от кремового до бронзового цвета для разбуривания МГП и неустойчивых глинистых отложений в горизонтальных скважинах; ингибиторы глинистых отложений, повышения вязкости, выгодная реология – сдвиговое разжижение; $\Phi_{30}\downarrow$ эффективно (до $8\text{см}^3$ за 30 мин)
Kelzan XCD (ксантановая смола)	Линейный <u>полисахарид</u> , высокая молекулярная масса, порошок желтоватого цвета эффективен в пресной и морской воде – загущает
КЕМХ	высокачеств. <u>ксантановый биополимер</u> , биоразлагает в кислотах регулятор реологических свойств, повышает удерживающие и выносящие свойства, снижает поражение коллектора.
ИКЛИГ-2	Высокомолекулярный поликонденсированный лигно-сульфат, порошок коричневого цвета, для $T\downarrow$ , $\Phi_{30}\uparrow$ -известковых и $\text{CaCl}_2$ – растворов, $\text{KCl}$ – растворов, минерализованных (морская вода)
ИКГУМ	Натриевые соли гуминовых кислот, порошок черного цвета, $\Phi_{30}\downarrow$ и $T\downarrow$ , активен при минерализации до 104. $\text{NaCl}$ или $\text{KCl}$

ИК-ТЕМП-1	Сульфированный бурый уголь для $\Phi_{30}\downarrow$ и $T\downarrow$ , нечувствителен к <u>загрязнению</u> цементов, ангидритом и солями.
ИКПАН	Гидролиз полиакрилонитрин, термостойкий, для $\Phi_{30}\downarrow$ пресных и высокоминерализованных р-ров, при $Ca^{+2} + Mg^{+2}$ надо содировать $Na_2CO_3$
Модификации КМЦ	
Полицелл КМЦ-9В и полицелл КМЦ-9с	Слой высокой средненатриевой КМЦ, порошок белый, для регулирования $\Phi_{30}\downarrow$ и реологических свойств, любых растворов, улучшена выносящая способность. Биоразлагаемы без образования вредных веществ.
Полицелл 9Н	Низковязная КМЦ (анионная) $\Phi_{30}\downarrow$ , реологические свойства, <u>биоразлагаем</u>
Полицелл 9УН	Ультра низковязная КМЦ <u>биоразлагаем</u>
КМЦ-250 КМЦ-350 КМЦ-500 КМЦ-600 КМЦ-700	$T\uparrow$ - пресные и $T\downarrow$ - минерализованные

## Биоразлагаемые реагенты

Полицелл ПАЦ-В	Высоковязная <u>полианионная</u> целлюлоза в растворах NaCl и KCl до насыщения сохраняет структурно-реологические и выносящие свойства безглинистых БР, стойкий к $Ca^{+2}$ , $Mg^{+2}$ биоразлагаемые реагенты
Полицелл ПАЦ-Н	Низковязная полианионная целлюлоза $\Phi_{30}\downarrow$ при стабилизации реологических свойств стоек в NaCl и KCl растворах, стоек к $Ca^{+2}$ и $Mg^{+2}$
Полицелл ПАЦ-УН	Ультранизковязная ПАЦ, в растворах MgCl и устойчив к KCl, бактериальному разложению
Полипак R	Высококачественные модификации ПАЦ (анионная форма) $\Phi_{30}\downarrow$ пресных, соленых, KCl и соленасыщенные БР. Устойчив к бактериальной агрессии
Сульфацилл (гидроксиэтил целлюлоза) Сульфацилл 1(марки 10,30,70) Сульфацилл 1(марки 50, 100)	Простой эфир, содержащий неионогенные гидроксиэтильные группы ( $C_2H_4OH$ ) Для повышения <u>нефтеотдачи пластов и ограничения водопритока</u> регулятор свойств БР и ТР.
Сульфацилл В	Высоковязкий гидроксиэтил целлюлоза. стабилизатор и $\Phi_{30}\downarrow$ высокоминерализованных глинистых растворов, загуститель и регулятор реологических свойств.



Полицелл ГКР	Модифицированный крахмал Для $\Phi_{30\downarrow}$ пресных и минерализованных растворов, стабилизации реологических параметров.
Полицелл ЭКР	Разновидность экструзионного крахмала. эффективен в NaCl и KCl растворах до насыщения стабилен при температуре до 120 <sup>0</sup> C. Биоразложин Для $\Phi_{30\downarrow}$ , и реологических свойств от пресных и соленасыщенных растворов
Flo-trol	Модификация крахмала подвержен термодеструкции при t <sup>0</sup> 120 <sup>0</sup> C и выше. Для $\Phi_{30\downarrow}$ любых БР. Биоразложим

# Дополнительные сведения о полимерах

Классификация по характерным признакам:

1. структура молекул

- линейные
- разветвленные
- сшитые

2. По характеру молекул

- неионогенные

- гидроксильные - OH -

- эфиры  $R_1 - O - R_2$  ;  $- O - R_1$

- амиды -  $\begin{array}{c} \text{C-NH}_2 \\ || \\ \text{O} \end{array}$

- полиэлектролиты

а) анионные

- карбоксильные  $\text{COOH} - \text{COO}^- - \text{COONa}$

- сульфоновые  $\text{SO}_2\text{OH} - \text{SO}_2\text{O}$

- фенольно-гидрооксильные -  $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH} - \text{C}_6\text{H}_5\text{O}$

б) катионные

- аминогруппа  $\text{NH}_4^+$

# Классификация защитных коллоидов

## Неионогенные

Оксиэтилцеллюлоза (ОЭЦ)  
Полиакриламид (ПАА)

Крахмал (МК-1, ЭКР)

## Анионные полиэлектролиты

Карбоксиметилцеллюлоза  
(КМЦ)  
Полианионная целлюлоза  
(ПАЦ)  
Все полиакриламиды (гипан и  
др.)

Биополимеры + гуматы,  
производные лигнина

## 4. Конформация молекул полимеров

Конформация - расположение в пространстве атомов образующих молекул

Глобулированная (свернутая)

Развернутая

- обеспечивает более эффективное действие реагента;
- образует более толстую защитную оболочку.

## Механизм изменения конформации

- в случае отсутствия минерализации (очевидно  $\text{Ca}^{+2}$ ):

при диссоциации ионогенных групп ( $\text{COONa}$ ) отделяются  $\text{Na}^+$ , образуя отрицательно (-) заряженные группы  $\text{COO}^-$  способствуют растягиванию клубка;

- в случае поступления  $\text{Ca}^{+2}$  идет присоединение с получением  $\text{COOCa}$  - идет скручивание в клубок

Влияние pH среды на конформацию молекул анионных полиэлектролитов:

1. Среда кислая  $\text{pH} < 7$ :

- в кислой среде много активных ионов;
- при диссоциации ионогенных групп ионы водорода ( $\text{H}^+$ ) немедленно их замещают (т.к. при  $\text{pH} < 7$   $\text{H}^+$  много);
- в заряженном состоянии ионогенные группы существуют очень короткое время;
- сила отталкивания действует очень мало;
  - водородная форма полимеров хуже растворима чем Na-вая, в кислой среде эффективность реагента очень низкая.

2. Среда щелочная  $\text{pH} > 7$ :

- в щелочной среде находится много гидроксидов, ионов  $\text{OH}^-$ , которые не препятствуют диссоциации ионогенных групп;
- существование отрицательных зарядов действующих сила отталкивания разворачивает молекулу;
- эффективность действия полимеров высокая.

## Влияние неорганических электролитов:

- если в дисперсной среде глинистого раствора присутствуют соли и большое количество катионов;
- при диссоциации ионогенных групп отделившийся  $\text{Na}^+$  немедленно замещается посторонними катионами;
- ионогенные группы существуют в диссоциированном состоянии очень короткое время;
- действие сил отталкивания очень временно, молекула остается свернутой;
- 2х валентные катионы сшивают ионогенные группы и молекулы и полимер находятся в свернутом состоянии - становятся малорастворимыми.

## Классификация полимеров

Можно классифицировать полимеры по трем признаками:

Химическое строение: анионные, неионные и катионные.

Функции, выполняемые в составе типового раствора: загустители или регуляторы водоотдачи, ингибиторы.

По происхождению полимеры разделяют на:

природные, модифицированные природные, синтетические.

Природные полимеры - полимеры естественного происхождения, получаемые из природных источников - растений, животных или продуктов бактериального брожения.

Отличие от синтетических:

- структура природных полимеров сложнее структуры синтетических и у них высокий молекулярный вес, более устойчивы к воздействиям и легче поддаются бактериальному разложению.



Природные полимеры - это полимеризованные молекулы сахара.

Класс полисахаридов:

- мономеры полисахаридов - это сахар, состоящий из углерода, водорода, кислорода в отношении 6:12:6.

Полимерация сахара происходит при реакции поликонденсации, при течении которой вода удаляется из единичных групп сахара. В результате полимеризации полисахарид состоит из групп сахара, связанных друг с другом общими атомами кислорода. Отношение С:Н:О полисахарида = 6:10:5 - или  $C_6(OH)_5$  или как часто записывают  $C_6H_{10}O_5$  – крахмал

Крахмал  $C_6H_{10}O_5$  - природный полимер, получаемый из растений и зерновых культур. Основными источниками кукуруза и картофеля. Крахмал состоит из двух полисахаридов - амилозы и аминопектина.

Амилопектин - разветвленная цепь углеводов. Соотношение между амилопектином и амилозой определяет свойства крахмала. Крахмал в необработанном виде нерастворим в воде.

Для использования крахмала в буровом растворе надо разорвать защитную оболочку из амилопектина и высвободить содержащуюся внутри нее амилозу.

Для этого:

- крахмал нагревают, защитная оболочка разрывается, происходит рассеивание амилозы - это процесс клейстеризации крахмала.

- после рассеивания амилозы крахмал гидратируется в воде.

- крахмал сушится и расфасовывается в мешки.

Крахмал - неионный полимер, растворимый в пресной воде и насыщенном солевом растворе.

Му-Lo-Jel™ - кукурузный крахмал: 25% - амилоза, 75% - амилопектин.

Poly-Sal™ - картофельный крахмал, отличным о кукурузного - сильно загущает раствор.

Недостатки крахмалов - их подверженность брожению, его свойства:

- разлагается под воздействием микроорганизмов;
- низкая термостойкость - до 1020С - идет разложение;
- биоразложим, если в составе воды много микроорганизмов;
- размножение бактерий ускоряется при высокой температуре и нейтральном уровне pH и в условиях пресной воды;
- активность бактерий в солевых растворах с высоким pH не так велика.

Крахмал Poly-Sal™ содержит в своем составе бактерицид.

Ксантановая смола - природный полимер, хотя получают ее не из естественных продуктов, а в качестве продукта жизнедеятельности бактерий *Xantomonas campestris* более сложного ферментативного процесса.

Ксантан - растворимый в воде слабоанионный и хорошо разветвленный полимер:

- молекулярная масса от 2 до 3 млн.
- содержит функциональные группы:
  - карбонильные (СОН), карбоксильные (СООН), гидроксильные (ОН), которые придают ксантану свойства загустителя.

Ксантан - имеет длинную разветвленную структуру в купе с относительно слабыми водородными связями боковых групп, что дает ему свойства регулятора вязкости.

## Механизм регулирования вязкости

- при достижении определенной концентрации полимера в его цепочках образуются водородные связи, в результате чего образуется сложная, переплетенная сеть слабо связанных между собой молекул.
- при этом электростатические взаимодействия между ними слабы, и если раствор подвергнуть сдвигу, начинают ослабевать силы притяжения, связывающие полимеры;
- при разрыве водородных связей снижается вязкость жидкости (очевидно при увеличении скорости сдвига);
- при отсутствии сдвигового усилия (или уменьшении скорости сдвига) водородные связи между цепочками полимеров восстанавливаются и вязкость раствора, возвращается на прежний уровень.

Ксантан используют для получения псевдопластичных жидкостей - разжижающихся при сдвиге, или гелевых структур.

В условиях высоких скоростей сдвига вязкость бурового раствора значительно снижается, при малых водородные связи восстанавливаются и вязкость возрастает.

В статических условиях в составе буровых растворов проявляет те же отрицательные характеристики, что позволяет получать на их основе гели.

### Условия применения

Ксантановая смола и схожий биополимер велановая смола - позволяют получить водные буровые растворы с тиксотропными свойствами, образуя водородные связи, особенно в пресной воде - когда полимер увеличивается в объеме его ветви начинают соприкоснуться друг с другом, образуя водородные связи.

Ксантановая смола (DUO-VIS (R), FLO-VIS (R)) - добавляются в буровой раствор как заменитель глины для придания раствору тиксотропных свойств. При этом плотность и несущая способность создается без перегрузки раствора твердой фазой. Он загущает солевые растворы, включая растворы на морской воде, NaCl, KCl, CaCl<sub>2</sub>, NaBr и до некоторой степени даже CrBr<sub>2</sub>.

Ксантан - оптимальный полимер загуститель при бурении скважин с большим отходом и горизонтальных скважин.

## Модифицированные природные полимеры.

Их свойства:

- свойства модифицированных полимеров отличаются от свойств природных (целлюлоза и крахмала);
- неионные полимеры (целлюлоза и крахмал) модифицируют получения возможности применения в буровых растворах - уже полиэлектролиты;
- многие естественные полимеры нерастворимы в воде - их модифицируют в полиэлектролит;
- модификация - изменение повторяющихся составных частей полимеров;
- полиэлектролит - растворимый в воде полимер, образующийся полиионы ионы с противоположными зарядами;
- полиион - имеет несколько электрических зарядов вдоль своей полимерной цепочки (катионные, анионные).
- большинство полимеров для бурения - анионные (по синтезу уже и катионные);
- эффективность действия полиэлектролита зависит от количества зарядов в полимерной цепочке;
- количество зарядов зависит от следующих факторов:
  - концентрация полимера
  - концентрация и распределение ионизируемых групп, содержание солей и жесткость воды, рН раствора.

## Факторы влияющие на эффективность действия полимеров:

### Количество зарядов:

если велико, то:

- полимер стремится развернуть цепочку - из-за взаимной отталкивания (разворачивание цепочки макромолекул);
- при разворачивании молекул максимальное число зарядов может взаимодействовать с частицами глины молекул воды - идет загущение жидкой фазы раствора.

### Концентрация полимера:

- полимер в водном растворе находится в развернутом состоянии;
- полимер имеет вид не стержня, а завитка - одинаковые заряды находятся на максимальном расстоянии;
- при малых концентрациях полимер формирует вокруг себя оболочку - в 3-4 молекулы толщиной;
- между оболочками - силы электростатического отталкивания;
- площадь поверхности оболочек увеличивается при разворачивании молекул полимера;
- величина площади поверхности водной оболочки - влияет на вязкость раствора;
- при увеличении концентрации полимера - оболочка вокруг него уменьшается (молекулы воды отталкиваются из слоев);
- вязкость раствора растет при стремлении получить водяную оболочку из меньшего количества воды (молекулы воды связывают молекулы полимера);
- в условиях ограниченного количества воды полимеры переплетаются друг с другом - вязкость растет.



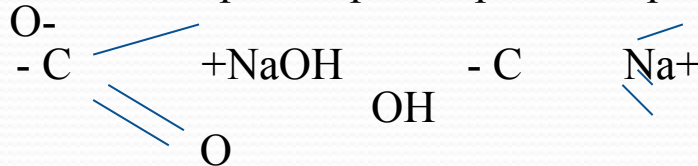
## Слайд 57

### Влияние pH среды:

- pH определяет степень ионизации функциональных групп вдоль полимерной цепочки;
- наиболее часто встречаемась функциональная группа в полимерах: COOH - COO<sup>-</sup> - карбоксильная;
- ионизированная карбоксильная группа (КГ) COO<sup>-</sup> присутствует в КМЦ, ПАА, ксантановая смола - получается за счет выделения H<sup>+</sup> из группы



- ионизация происходит при реакции КГ (карбоксильной группы) и щелочных материалов - полимер из нерастворимого превращается в растворимую форму;



- Na карбоксильная группа притягивает молекулы воды - растворение в воде;
- из полимерной цепочки отделяется ион Na<sup>+</sup> - остается отрицательный заряд - образуется анионный полимер;
- анионный полимер становится способным к гидратации;
- при гидратации полимера растет водная оболочка вокруг него - вязкость растет;
- КГ - имеет наибольшую растворимость при pH=8,5-9,5;
- для ионизации и растворения полимера надо pH=8,5 (вводят NaOH);
- при большом количестве NaOH - характеристика полимера как загуститель ухудшается;
- при pH менее 7 (упадет) карбоксил группа перейдет в исходный вид - карбоксил (COOH) и полимер теряет растворимость;

## Влияние содержания соли:

- соленость определяет эффективность полимера;
- соль сдерживает разворачивание полимера в водном растворе;
- вместе разворачивания и расширение молекула полимера приобретает шарообразную (глобумерную) форму - растворимость снижается;
- соль ограничивает количество свободной воды, в которой могут гидратироваться молекулы полимера;
- при увеличении содержания соли - сокращается количество присоединенной к полимеру при вводе соли в пресный раствор - скачкообразный рост вязкости, т.к. соль забирает воду;
- полимерные молекулы разных полимеров переплетаются (супрамолекулярные системы) и частицами шлама - уменьшаются в размерах;
- возвращаются в исходную шарообразную форму;
- после перехода в шарообразную форму - вязкость снижается;
- эффективность действия полимеров в соленой воде не велика - это устраняется увеличением концентрации полимер;
- при использовании РАС, ксантановой смолы в условиях большой концентрации соли концентрацию полимеров надо увеличивать вдвое.

## Влияние бивалентных катионов:

$\text{Ca}^{+2}$ ,  $\text{Mg}^{+2}$

- эти катионы гидратируют более интенсивно чем  $\text{Na}^{+}$ , что снижает количество доступной воды свободной - это снижает степень гидратации полимеров

-  $\text{Ca}^{+2}$  вступает в присутствии анионных полимеров в реакциях с анионными группами, что вызывает флокуляцию полимера и его возможное выпадение в осадок из раствора

- для очистки бурового раствора от  $\text{Ca}^{+2}$  - обработать  $\text{Na}_2\text{CO}_3$

- слабоанионные полимеры - ксантановая смола, так же как и неионные полимеры (крахмал) не осаждаются  $\text{Ca}^{+2}$ . но на них сказывается интенсивная гидратация  $\text{Ca}^{+2}$ , снижающая эффективность таких полимеров.

## Действие полимеров на снижение водоотдачи:

Три механизма снижения водоотдачи при использовании полимеров в буровых растворах:

- дефлокулированная фильтрационная корка уплотняется и образует более тонкую и непроницаемую корку. Проявляется действие дефлокулянтов, например КМЦ низкой вязкости, лигносульфонат - снижают фильтрацию;
- продавливание через фильтрационную корку жидкой фазы, сгущенной КМЦ высокой вязкости, ксантановой смолой (эти реагенты – загустители);
- снижение водоотдачи за счет добавления коллоидных частиц, которые снижаются и деформируются, акупоривают поры в корке. Этому механизму соответствуют структуры крахмала, некоторые производные асфальта и лигнина.

КМЦ ( $CЗ=0,7-0,8$ ) высоковязкая имеет ту же  $CЗ$ , что и КМЦ с низкой и средней вязкостью - они отличаются величиной СП.

РАС - это КМЦ с относительно высокой  $CЗ$ :

- у РАС тоже химическое строение и СП, что и у КМЦ, отличаются только  $CЗ$  (у РАС  $CЗ=0,9-1,0$ );

- полимеры с большей  $CЗ$  растворяются лучше, чем КМЦ.

Поэтому РАС эффективнее КМЦ.;

- в пресной воде - растворимость РАС и КМЦ одинакова;

- в соленой воде и жесткой воде РАС превосходит КМЦ;

Ролу Рас R - высококачественная полианионная целлюлоза - регулятор водоотдачи в растворах на пресной или морской воде.

ГЭЦ - гидроксилэтилцеллюлоза - получают выщелачиванием целлюлозы в растворе каустической среды с последующей обработкой оксидом этилена (СН<sub>2</sub>О)

Применение:

- для капитальных ремонтов скважин и освоения в качестве загустителя и регулятора водоотдачи;
- совместима с солевыми растворами + морская вода, КСl, NaCl, CaCl<sub>2</sub> и CaBr<sub>2</sub>;
- неионный полимер - не реагирует с заряженными поверхностями;
- эффективность до 1200С;
- устойчивость к микроорганизмам не обладает;
- тиксотропными свойствами;
- вязкость при малых скоростях сдвига.

## Модификации крахмала

КМК - карбоксиметил-крахмал - модифицированный полимер подвергается замещению тоже, как и у КМЦ, гидроксиметил группа

ТНЕРМРАС – карбоксиметил-крахмал - это альтернатива РАС в растворах - минимально влияющий на вязкость, регулятор водоотдачи при низких реологических параметрах:

- термостабилен до 1500С;
- не нужен бактерицид;
- наиболее эффективен в растворах с Cl<sup>-</sup> до 2000мг/л и Ca<sup>+2</sup> 800 мг/л при любом рН;
- совместим со всеми растворами на водной основе.

ГПК – гидроксипропил-крахмал получают при обработке крахмала оксидом пропиленом - получается неионный растворимый в воде крахмал:

- повышается термостойкость;
  - разновидности ГПК различаются степенью замещения, степенью полимеризации.
- Flo-trol R - разновидность ГПК - регулятор водоотдачи в составе раствора Flo-Pro.  
Flo-trol вместе с CaCO<sub>3</sub> образуют растворимую в кислоте легкоудаляемую корку:
- совместим с большинством составов растворов, в т.ч. соленой водой NaCl, KCl, CaCl<sub>2</sub>, NaBr, CaBr<sub>2</sub> и солями муравьиной кислоты – формиаты;
  - не нужен бактерицид;
  - уникальные характеристики загустителя - применяется для вскрытия пластов;
  - при малых скоростях сдвига - обладает вязкостью - в отличие от РАС;
  - для увеличения вязкости при малых скоростях сдвига применяется совместно с Flo-VIS - для горизонтальных скважин;
  - термостойкость до 1200С;
  - рекомендованная концентрация до 4 фунтов/баррель.

(фунт = 0,453 кг, баррель = 159л (нефтяной))

Три основных вида полимеров:

1. Природные:

- крахмал
- ХС - полимер
- гуаровая смола

2. Природные модифицированные:

- КМЦ
- РАС (ПАЦ) - полианионная целлюлоза
- КМК - карбоксиметилированный крахмал
- ГЭЦ - гидроэтилцеллюлоза

3. Синтетические:

- полиакриламид (ГИПАН и др.)



Свойства полимеров по отношению к дисперсной фазе и среде:

загустители – взаимодействие с водой

загустители – имеют слабые анионные или неионогенные свойства, взаимодействуют с водой;

адсорбенты – имеют хорошо выраженные анионные свойства, взаимодействуют с глиной (с ее катионами, обменного комплекса

флокуляция по способности

Флокуляция – появление хлопьев в системе (агрегатирование) за счет цепи полимеры адсорбируются на двух или большем количестве дисперсных частиц

полные – флокуляция всей твердой фазы в суспензии независимо от минерального состава

селективные – флокуляция небентонитовых частиц глин и др. пород (ПД-4, ПД-5, РС-2, РС-4).

Полные флокулянты:

- неорганические – соли электролиты:



органические:

ПАГ – полиакрилат гуаниды

Двойное действие:

- увеличение вязкости бентонитовых суспензий

- подавление пентизации небентонитовых разбурированных глин и флокулирование ее высокой дисперсных частиц – это ХС, БП-1 – они укрупняют глинистые частицы – облегчают выделение частиц шлама из раствора.

# Литература

1. Калинин А.Г. и др. Технология бурения разведочных скважин на нефть и газ. Недра.М., 1998г.
2. Калинин А.Г. и др. Практическое руководство по технологии бурения скважин на жидкие и газообразные полезные ископаемые. Недра., М., 2001г.
3. Пешалов Ю.А. Бурение нефтяных и газовых скважин. Недра, М., 1980г.
4. Калинин и др. Справочник инженера-технолога по бурению глубоких скважин. Недра., М., 2005г.
5. Калинин А.Г. и др. Бурение разведочных скважин на жидкие и газообразные полезные ископаемые. Учебное пособие. I часть. РГГРУ, М., 2007г.
6. Калинин А.Г. Бурение скважин на нефть и газ. Учебник, 2008г.
7. Буровые комплексы. Современные технологии и оборудования (под редакцией Гусмана А.М. и др.). Научное издание, УГГА, Екатеринбург, 2002г.
8. Абубакиров В.Ф. и др. Буровое оборудование. Справочник т. 1 и 2. Недра, М., 2003г.
9. Абубакиров В.Ф. и др. Оборудование буровое, противовыбросовое и устьевое. Справочное пособие. Т.1и 2, ООО «Газпром»., М., 2007г.

10. Середина Н.Г. Спутник нефтяника и газовика. Недра., М., 1986г.
11. Сидоров Н.А. Бурение и эксплуатация нефтяных и газовых скважин. Недра, М., 1982г.
12. Ганджумян Р.А. и др. Расчеты в бурении. Справочное пособие. РГГРУ, М., 2007г.
13. Басарагин Ю.М. и др. Заканчивание скважин. Недра, М., 2000г.
14. Калинин А.Г. Бурение нефтяных и газовых скважин. ЦентрЛитНефтегаз, М., 2008г. (учебник)
15. Литвиненко В.С., Калинин А.Г. Основы бурения нефтяных и газовых скважин. Учебное пособие, М., 2008г.
16. Подгорнов В.М. Заканчивание скважин, учебник, часть 1 и 2 Изд-во МАКС-Пресс, М., 2008г.
17. Булатов А.И. и др. Освоение скважин. Справочное пособие, ООО «Недра-бизнес центр», М., 1999г.
18. Повалихин А.С. И др. Бурение наклонно-направленных и горизонтальных скважин, 2013г.