

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 (Ca^{+2} и 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) ₂ Na ₂ CO ₃ K ₂ CO ₃ NaHCO ₃	Повышают pH, 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: Na_2CrO_4 , K_2CrO_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 Na^+ соли и K^+ соли гуменовых кислот.

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

- в пресных глинистых растворах гуматные реагенты термостойки до 200°C
- при увеличении минерализации NaCl до 3% - снижается до 120°C
- Ca^{+2} и Mg^{+2} стабилизирующее действие ухудшают
- гуматно-силикатные растворы при содержании NaCl до 3% имеют термостойкость $160-180^\circ\text{C}$
- производство 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 серноокислого 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 - 15000Å , 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°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%)
- Na_2SO_3 - сульфит натрия
- сульфид - Na_2S (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°C (в пресных водах 120°C)

КМЦ-600 -160°C (в пресных водах 130°C)

КМЦ-700 -180°C (в пресных водах 150°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) - $\text{Al}^*\text{K}^*(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$
- обработка щелочью

МК - модифицированный крахмал химически и термически обработанный при добавлении АКК и Na_2CO_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 *Xan'tomonas 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 α -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 алкилбензолсульфоната на основе n-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 алкилбензолсульфоната на основе деароматизированного 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 алкилбензолсульфоната на основе тетрамеров пропилена	-	50
15	Сульфонол НП-3 40%-й	Натрий алкилбензолсульфоната 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) ₂ POOHN(C ₂ H ₄ OH) ₃	1)	98
21	Оксифос АМ	(RO) ₂ POOHNH ₃ , где R=C _n H _{2n+1} O(C ₂ H ₄ O) ₆ , где R'=алкил, R''=IC ₈ H ₁₇ , 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 ₂₁ -C ₂₅	3)	-
27	Натриевое мыло СЖК	C ₂₁ -C ₂₅	3)	-
28	Калиевое мыло СЖК	C ₂₁ -C ₂₅	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		
Б. Катионные СПАВ				
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	Анионактивные 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> <p>-щелочные</p> <p>-природные водорастворимые и практические нерастворимые сом.</p> <p>-ионные ингибиторы</p> <p>-полимероподобные</p>	<p>КОН, NaOH, Na₂CO₃ и др.</p> <p>NaCl, KCl, MgCl₂, CaSO₄, CaCO₃, ХКЭ, ШЭС, CaSO₄·2H₂O, KCl</p> <p>Полифосфаты</p> <p>Na₅P₃O₁₀; триполифосфат</p> <p>(NaPO₃)₆ – гексаполифосфат</p> <p>Na₄P₂O₇ – ПФН – нирофосфат Na.</p> <p>Полисиликат Na₂O_nSiO₂</p> <p>Полихроматы Na₂Cr₂O₇</p>
2.	<p>Органические высокомолекулярные глобулярной формой молекул</p> <p>- гуматные</p> <p>- на основе</p> <p>- на основе лигнинов</p> <p>окисл. лигнинов</p> <p>-лигносульфонаты</p>	<p>УЦР, ТЦР, ПФЛХ</p> <p>Нитролигнин</p> <p>Хлорлигнин ФХЛС</p> <p>Сунил-сульфированный лигнин</p> <p>ССБ, КССБ, ОССБ, ФХЛС</p>
3.	<p>Органические высокомолекулярные с волокнистой (цепеобразной) формой молекул.</p> <p>Полисахариды</p>	<p>КМЦ крахмальные реагенты;</p> <p>микробные полисахариды - биополимеры</p>

Полимеры по действию на глинистые растворы

№ п/п	Дефлокулянты	Флокулянты
	SPA – анионный (регулятор Φ_{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 CaCO_3
НККАРБ – 150	
Бромид кальция	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°C в течение двух недель.

Б. Реагенты общего назначения

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

ИКГЛИК	<u>Полигликоли</u>, жидкости темного цвета, растворимы в воде. <u>Ингибиторы глин</u> особенны в сочетании с КСl.
ИКР-20	Белый порошок, растворим в воде, в рассолах. <u>Ингибитор глин</u> , повышает термостойкость полисахаридных полимеров до 140-150 ⁰ С.
ШЭЙЛ-ЧЕК	Темно коричневый порошок, содержит Ca ⁺² <u>ингибитор глин</u> и глинистых сланцев, для растворов на воде.
KLA-CURE (КЛА-КБЮ)	Прозрачная жидкость, органический <u>ингибитор глин</u> 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 ⁰ 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 $T\approx const$.
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 8см^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-сульфанат, порошок коричневого цвета, для $T\downarrow$, $\Phi_{30}\uparrow$ -известковых и CaCl_2 – растворов, KCl – растворов, минерализованных (морская вода)
ИКГУМ	Натриевые соли гуминовых кислот, порошок черного цвета, $\Phi_{30}\downarrow$ и $T\downarrow$, активен при минерализации до 104. NaCl или 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 ⁰ C. Биоразложин Для $\Phi_{30}\downarrow$, и реологических свойств от пресных и соленасыщенных растворов
Flo-trol	Модификация крахмала подвержен термодеструкции при t ⁰ 120 ⁰ 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 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 Ca^{+2}):

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

- в случае поступления Ca^{+2} идет присоединение с получением 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 (H^+) немедленно их замещают (т.к. при $\text{pH} < 7$ 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 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 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 РН и в условиях пресной воды;
- активность бактерий в солевых растворах с высоким РН 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, CaCl₂, NaBr и до некоторой степени даже CrBr₂.

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.

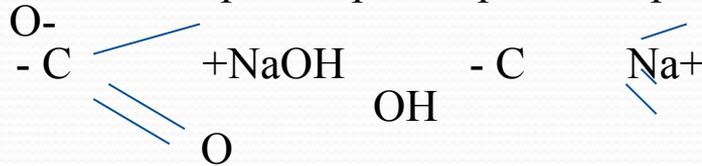
Слайд 57

Влияние pH среды:

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

Ca^{+2} , Mg^{+2}

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

- 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 Ca^{+2} - обработать Na_2CO_3

- слабоанионные полимеры - ксантановая смола, так же как и неионные полимеры (крахмал) не осаждаются Ca^{+2} . но на них сказывается интенсивная гидратация 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;

Poly Ras 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 (СН₂О)

Применение:

- для капитальных ремонтов скважин и освоения в качестве загустителя и регулятора водоотдачи;
- совместима с солевыми растворами + морская вода, КСl, NaCl, CaCl₂ и CaBr₂;
- 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⁻ до 2000мг/л и Ca⁺² 800 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 CaCO₃ образуют растворимую в кислоте легкоудаляемую корку:
- совместим с большинством составов растворов, в т.ч. соленой водой NaCl, KCl, CaCl₂, NaBr, CaBr₂ 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. Недр., М., 1986г.
11. Сидоров Н.А. Бурение и эксплуатация нефтяных и газовых скважин. Недр., М., 1982г.
12. Ганджумян Р.А. и др. Расчеты в бурении. Справочное пособие. РГГРУ, М., 2007г.
13. Басарагин Ю.М. и др. Заканчивание скважин. Недр., 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.