

Исследование понизителей фильтрации буровых растворов на основе карбоксиметильных эфиров крахмала и целлюлозы

The study of the drilling mud fluid loss reducing agents based on carboxymethyl starch and cellulose

R.R. Sagitov, K.M. Minaev, A.S. Zakharov, A.S. Korolev
(Tomsk Polytechnic University, RF, Tomsk),
D.O. Minaeva (Tomsk State University, RF, Tomsk)

E-mail: minaevkm@tpu.ru

Keywords: carboxymethyl starch, carboxymethyl cellulose, drilling mud, fluid loss reducing agent

Low-viscosity carboxymethyl cellulose (CMC) and low-viscosity polyanionic cellulose (PAC) are commonly added to modern drilling mud compositions as fluid loss reducing agents. Currently, starch-based reagents are not widely used due to their high biodegradation (биодegradация) and low heat resistance. However, when carboxymethyl is added to starch, its bacterial and thermal resistance increases. Therefore, taking into consideration the fact that the cost of carboxymethyl starches (CMC) is 30-50% lower than and low-viscosity polyanionic cellulose (PAC), the most crucial goal of the research is to understand if it is possible to substitute PAC for CMC in some types of the drilling muds. However, in our research it is shown that in order to get some comparable properties of the various systems of the drilling muds, it is necessary to keep the content of the active and inert solid phases at a certain level. It is not possible to adequately substitute PAC for CMC when solid phase is in the low content. However, it is common knowledge that the content of the active and inert solid phase in the drilling mud composition is higher than it is minimally required in order to obtain equal properties when CMC is used instead of PAC. Also, the production-scale CMC, which degree of substitution in carboxymethyl is about 30, does not have sufficient thermo- and salt resistance. Moreover, they are subjected to the quick biodegradation in the fresh system (пресная система). That is why the samples of reagents with the degree substitution more than 60 were synthesized. The properties of CMC when it is used as fluid loss reducing agent have comparable filtration drilling mud properties to the mud compositions under study, therefore, they can be recommended to be used in the drilling muds instead of PAC.

В современных рецептурах буровых растворов в качестве понизителей фильтрации наиболее широко применяются низковязкая карбоксиметилцеллюлоза (НВ КМЦ) и низковязкая полианионная целлюлоза (НВ ПАЦ). ПАЦ представляет собой карбоксиметилированную целлюлозу с более высокой степенью замещения (более 90) относительно КМЦ (примерно 85), что придает ей повышенные соле- и термостойкость [1]. Реагенты на основе крахмала используются ограниченно из-за высокой биодegradации и низкой термостойкости. Однако при введении карбоксиметильных групп в крахмал значительно увеличивается его устойчивость к бактериальному и термическому воздействию [2]. В связи с этим с учетом того, что стоимость карбоксиметилкрахмала (КМК) на 30–50 % ниже стоимости НВ ПАЦ, актуальными являются исследования возможности замены ПАЦ карбоксиметилированным крахмалом в некоторых системах буровых растворов.

Исследованиями авторов показано, что для получения сравнимых свойств различных систем буровых растворов требуется поддерживать содержание активной и инертной твердых фаз на определенном уровне. Полноценно заме-

Р.Р. Сагитов,
К.М. Минаев, К.Х.Н.,
А.С. Захаров,
А.С. Королёв
(Томский политехнический университет),
Д.О. Минаева, К.Х.Н.
(Томский гос. университет)

Адрес для связи: minaevkm@tpu.ru

Ключевые слова: карбоксиметилкрахмал (КМК), карбоксиметилцеллюлоза (КМЦ), буровой раствор, понизитель фильтрации

DOI: 10.24887/0028-2448-2017-11-102-105

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках работ по соглашению № 14.578.21.0119 о предоставлении субсидии (Уникальный идентификатор соглашения: RFMEFI57815X0119) в целях реализации федеральной целевой программы «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014 – 2020 годы»

нить НВ ПАЦ на КМК при низком содержании твердой фазы невозможно, однако известно, что в рецептурах буровых растворов содержание активной и инертной твердых фаз выше минимально необходимой для получения равноценных характеристик при использовании КМК вместо НВ ПАЦ. Кроме того, промышленно выпускаемые КМК со степенью замещения по карбоксиметильным группам, равной около 30, не обладают достаточными термо- и солестойкостью, а в пресных системах подвергаются быстрой биодegradации. В связи с указанным были синтезированы образцы реагентов со степенью замещения более 60. Эти КМК при использовании в качестве понизителя фильтрации обеспечивают сравнимые фильтрационные свойства бурового раствора в исследуемых рецептурах и могут быть рекомендованы вместо НВ ПАЦ.

Современные системы буровых растворов на водной основе представляют собой сложные полиминеральные дисперсии, стабилизированные комплексом водорастворимых полимеров. К наиболее часто используемым системам буровых растворов относятся полимерглинистые и биополимерные, в которых на регулирование реологических и фильтрационных свойств влияют полисахаридные реагенты: ксантановая смола, производные крахмала, полианионная целлюлоза (КМЦ) и др. Поскольку степень влияния полимеров различна, принято разделять полисахаридные реагенты на структурообразователи (ксантановая смола, КМЦ с высокой молекулярной массой в сочетании с глиной) и понизители фильтрации (крахмал, КМЦ с низкой и средней молекулярными массами) [3].

Основной областью применения производных крахмала являются системы буровых растворов для вскрытия продуктивного пласта, поскольку сформированная фильтрационная корка, содержащая крахмальные реагенты, в результате биодеструкции и/или под действием кислотной обработки разрушается, что позволяет уменьшить негативное влияние бурового раствора на проницаемость коллекторов. При бурении других интервалов в качестве понизителя фильтрации производные крахмала применяются редко и часто в составе солевых растворов из-за более низкой скорости биodeградации, чем в пресных системах [1, 4, 5].

Молекулярное строение нативного крахмала и целлюлозы похожее, но основные элементы крахмала имеют некоторое различие. Кислородные связи между элементами крахмала в основном типа альфа, а целлюлозы – типа бета. Такое незначительное различие является причиной бактериальной деструкции крахмала и устойчивости к ферментации целлюлозы и их простых эфиров. Крахмалы из кукурузы и пшеницы имеют самую низкую молекулярную массу, крахмалы из картофеля и тапиоки – самую высокую. Крахмал состоит из двух фракций – амилозы и амилопектина. Амилоза представляет собой полимер линейной структуры со средней молекулярной массой от $10 \cdot 10^3$ до $20 \cdot 10^3$ Да при осмотическом давлении, амилопектин – сильно разветвленный полимер с молекулярной массой от $50 \cdot 10^3$ до $6000 \cdot 10^3$ Да при осмотическом давлении [6, 7]. Целлюлоза является жесткоцепным полимером, обладающим линейной структурой и характеризующимся высокой степенью асимметрии макромолекул [1] с молекулярной массой от $900 \cdot 10^3$ до $20000 \cdot 10^3$ Да.

В немодифицированном состоянии крахмал и целлюлоза нерастворимы в холодной воде, что не позволяет использовать их в буровых растворах. Для придания растворимости полисахариды подвергают физической или химической обработке. Чаще всего получают простые эфиры полисахаридов, содержащие карбоксиметильные, гидроксипропиловые, гидроксипропиловые и другие группы. Наибольшее распространение получила реакция с монохлорацетатом натрия (МХАН) или монохлоруксусной кислотой (МХУК) в водной или спиртовой среде с добавлением щелочи. В результате происходит присоединение карбоксиметильной группы к элементарному звену крахмала или целлюлозы с образованием КМК, КМЦ, ПАЦ.

Ранее проведенными авторами исследованиями [8] была показана возможность замены НВ ПАЦ на КМК в рецептуре модельного пресного полимерглинистого бурового раствора. Было установлено, что массовая концентрация твердой фазы (бентонитовой глины) при использовании исследуемых реагентов для приготовления данного бурового раствора должна быть не менее 3 %. Однако для оценки эффективности применения КМК требуется исследовать устойчивость циркулирующего бурового раствора к воздействию температуры, а также оценить возможность замены НВ ПАЦ на КМК в минерализованных полимерглинистых и биополимерных системах буровых растворов. Рецептуры исследуемых буровых растворов представлены в табл. 1.

В качестве исследуемых полимерных реагентов выбраны продукты одной крупной зарубежной компании, осуществляющей поставку химических реагентов для буровых растворов и оказывающей сервисные услуги в данной

Таблица 1

Модельный буровой раствор	Компонент	Массовое содержание, %
Пресный полимерглинистый	Каустическая сода	0,05
	Бентопорошок марки ПБМБ	0,5; 1,0; 1,5; 2,5; 3,5; 4,5
	Полимер	1
Минерализованный полимерглинистый	Каустическая сода	0,05
	Бентопорошок марки ПБМБ	3,5; 7,9
	Хлорид натрия	31,1
	Полимер	0,25; 0,5; 0,75; 1; 1,25; 1,5
Биополимерный	Каустическая сода	0,05
	Sabohap (производство ООО «Спринг»)	0,3
	Хлорид калия	8
	Мраморная крошка МК-4	5
	Полимер	0,25; 0,5; 0,75; 1; 1,25; 1,5

Таблица 2

Показатели	НВ ПАЦ	КМК
Внешний вид	Белый порошок	Бело-желтый порошок
Массовая доля воды, %	7	5
Динамическая вязкость 2%-ного водного раствора при температуре 20 °С, мПа·с (скорость сдвига 132 с ⁻¹ , боб SC4-18)	164,3	35,6
Степень замещения	91	32
Массовая доля вещества в продукте, %	95	96
pH 1%-ного раствора	7,0	9,7

области. Основные технологические параметры полисахаридных реагентов приведены в табл. 2.

На рис. 1 и 2 показано изменение показателя фильтрации систем буровых растворов в зависимости от содержания бентонитовой глины в минерализованном буровом растворе и мраморной крошки в биополимерном буровом растворе в присутствии НВ ПАЦ и КМК. Как и для пресного полимерглинистого раствора [8], можно сделать вывод, что для получения сравнимых свойств минерализованного и биополимерного буровых растворов требуется поддерживать содержание твердой фазы на определенном уровне. Низкую эффективность КМК как пони-

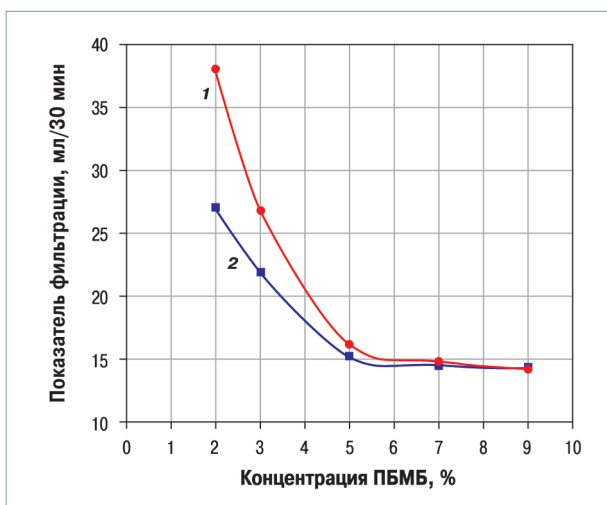


Рис. 1. Зависимость фильтрации минерализованного полимерглинистого бурового раствора от концентрации бентонитовой глины ПБМБ в присутствии НВ ПАЦ – 1 % (1) и КМК – 1 % (2)

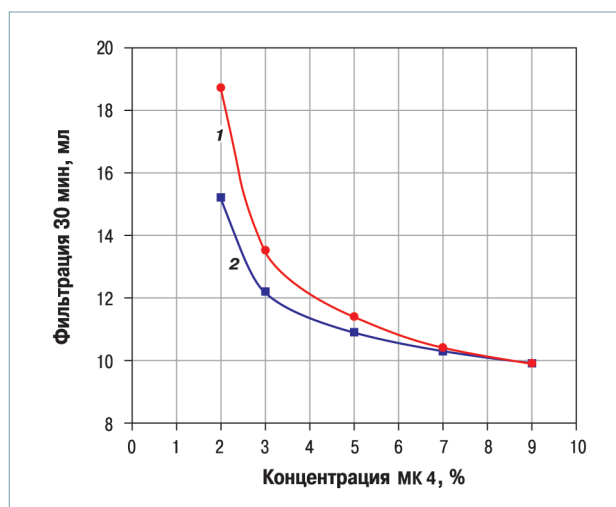


Рис. 2. Зависимость фильтрации биополимерного бурового раствора от концентрации мраморной крошки МК 4: 1, 2 – то же, что на рис. 1

теля фильтрации при малой концентрации твердой фазы в исследуемых буровых растворах можно объяснить меньшей молекулярной массой КМК по сравнению с молекулярной массой НВ ПАЦ. Высокую молекулярную массу (до $6000 \cdot 10^3$ Да) имеет только одна фракция крахмала – амилопектин, который значительно гидролизует под воздействием щелочи в процессе синтеза КМК [9]. В результате образуется эфир крахмала с разветвленной цепью, значительно уступающий по молекулярной массе низковязкой карбоксиметилцеллюлозе, имеющей линейное строение.

Исследования термостабильности буровых растворов при температуре 135°C показали, что в данных условиях КМК по устойчивости не уступает НВ ПАЦ в пресных и биополимерных буровых растворах (табл. 3). Однако установлено, что в минерализованных растворах и в условиях кальциевой агрессии КМК значительно меньше снижает фильтрацию по сравнению с ПАЦ, а при термообработке полностью утрачивает функции понизителя фильтрации. Отмечается также значительное ухудшение свойств буровых растворов с использованием КМК при их дли-

тельном хранении при комнатной и повышенной температурах. В данном случае это обусловлено бактериальной деградацией полисахаридных реагентов, причем КМК подвержен влиянию этого фактора значительно сильнее, чем НВ ПАЦ. Хранение бурового раствора даже при комнатной температуре в течение недели приводит к деградации КМК, при этом отмечаются значительное вспенивание и снижение вязкости бурового раствора.

Известно [10], что степень замещения определяет термо- и биостойкость эфиров целлюлозы и крахмала, поэтому для увеличения термостойкости КМК авторами были синтезированы образцы реагентов КМК с повышенной степенью замещения по сравнению с промышленными реагентами. Синтез проводили на установке, схема которой представлена на рис. 3. Выбор методики синтеза основан на результатах исследований, приведенных в работе [11]. Методика включала несколько стадий: на первой стадии осуществлялось суспендирование крахмала в техническом изопропиловом спирте (ИПС) с добавлением раствора NaOH массовой концентрацией 50 %. Суспензию перемешивали в течение 30 мин при температуре 40°C . На второй стадии в полученную смесь вводили требуемое количество МХУК, растворенной в спирте, и перемешивали в течение 60 мин при температуре 45°C . Полученный продукт промывали этанолом и сушили при температуре 50°C в течение суток. Степень замещения КМК варьировали, изменяя количество кислоты в процессе синтеза.

Синтезированные образцы КМК обладают большими термо- и солестойкостью по сравнению с промышленным (табл. 4) и уже при степени замещения 60 в исследуемом буровом растворе по термостойкости и устойчивости к кальциевой агрессии не уступают испытываемому ПАЦ. Буровые растворы с использованием синтезированных реагентов устойчивы в бактериальной деградации, при длительном хранении их технологические параметры изменяются незначительно при комнатной и повышенной температурах (см. табл. 4).

Таким образом, установлено, что промышленно выпускаемые КМК со степенью замещения около 30 не могут полноценно заменить НВ ПАЦ в качестве понизителя

Таблица 3

Модельный буровой раствор	Понизитель фильтрации	Вязкость		Динамическое напряжение сдвига, дПа	Статическое напряжение сдвига, дПа, через		Показатель фильтрации, $\text{см}^3/30$ мин
		условная, с	пластическая, мПа·с		10 с	10 мин	
Полимерглинистый	КМК	$\frac{36}{19}$	$\frac{12,5}{5,5}$	$\frac{18,5}{4,5}$	$\frac{13,0}{3,5}$	$\frac{17,0}{7,0}$	$\frac{5,1/10,0}{5,1/11,2}$
	ПАЦ	$\frac{67}{23}$	$\frac{33,0}{9,5}$	$\frac{21,0}{3,5}$	$\frac{2,5}{1,5}$	$\frac{3,5}{3,0}$	$\frac{3,6/8,2}{4,3/8,6}$
Минерализованный	КМК	$\frac{27}{17}$	$\frac{13,5}{4,5}$	$\frac{9}{2}$	$\frac{5}{2,5}$	$\frac{10,5}{5}$	$\frac{21/45}{55/110}$
	ПАЦ	$\frac{67}{25}$	$\frac{43}{11,5}$	$\frac{19}{1}$	$\frac{1,5}{1}$	$\frac{2}{1}$	$\frac{1,3/2,9}{10,2/17,5}$
Минерализованный + 1 % CaCl_2	КМК	$\frac{28}{18}$	$\frac{14,0}{4,5}$	$\frac{12,0}{1,5}$	$\frac{7,0}{1,5}$	$\frac{12,0}{4,0}$	$\frac{30,0/58,0}{67,0/126,0}$
	ПАЦ	$\frac{61}{20}$	$\frac{43,0}{9,0}$	$\frac{15,0}{0,5}$	$\frac{1,5}{1,0}$	$\frac{2,0}{1,0}$	$\frac{2,8/5,4}{29,0/45,2}$
Биополимерный	КМК	$\frac{37}{19}$	$\frac{11,5}{6,0}$	$\frac{18,5}{6,0}$	$\frac{8,0}{1,5}$	$\frac{11,0}{1,5}$	$\frac{3,9/7,9}{33,5/43,0}$
	ПАЦ	$\frac{100}{24}$	$\frac{28,5}{9,0}$	$\frac{31,5}{9,5}$	$\frac{7,5}{2,0}$	$\frac{9,5}{2,0}$	$\frac{4,3/8,7}{44,0/55,0}$

Примечание. 1. Концентрация понизителя фильтрации составляет 1 %, температура обработки – 135°C , время обработки – 12 ч. 2. В числителе приведены значения показателей до термотестирования, в знаменателе – после него.

Таблица 4

Модельный буровой раствор	Степень замещения	Вязкость		Динамическое напряжение сдвига, дПа	Статическое напряжение сдвига, дПа, через		Показатель фильтрации, см ³ /30 мин
		условная, с	пластическая, мПа·с		10 с	10 мин	
Минерализованный + 1 % CaCl ₂	38	27	15,0	12,0	8,0	13,0	28,0/55,0
	49	21	12,5	10,0	6,0	10,0	14,2/30,6
	63	19	8,0	4,0	2,0	3,0	3,8/7,2
	72	19,5	7,5	4,0	1,0	3,0	3,5/6,9
Минерализованный + 1 % CaCl ₂ (после термостатирования при температуре 135 °С в течение 12 ч)	63	9,0	4,0	2,0	0,0	1,0	32,9/48,1
Пресный	63	36	12,5	18,5	13,0	17,0	5,1/10,0
Пресный, выдержка 14 сут при температуре, °С:							
22	63	30	9,5	13,0	12,0	14,0	6,0/11,1
60	63	28	9,0	12,0	11,0	12,0	6,5/12,5

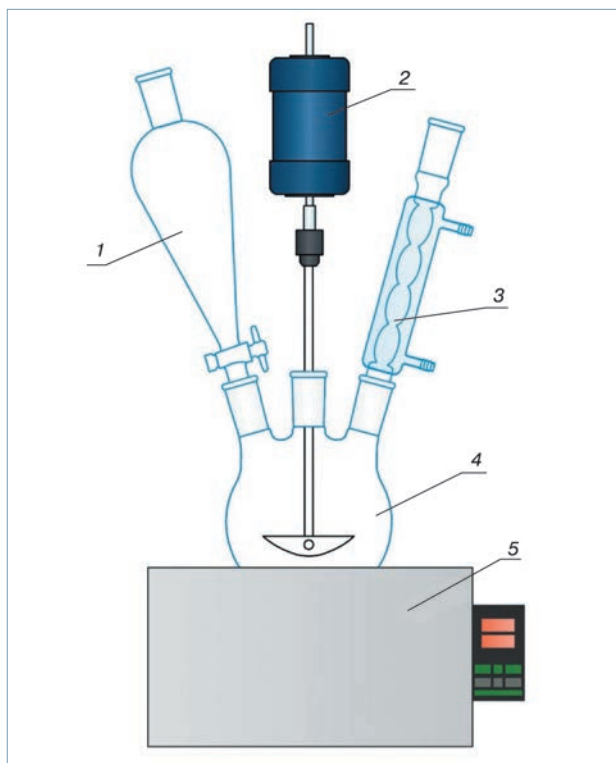


Рис. 3. Схема лабораторной установки для синтеза КМК: 1 – каплевая воронка; 2 – перемешивающее устройство; 3 – обратный холодильник; 4 – трехгорлая колба; 5 – водяная баня

фильтрации в рецептурах биополимерных и полимерглинистых буровых растворов, так как не обладают достаточными термо- и солейстойкостью, а в пресных системах подвергаются быстрой биодegradации. Для получения реагентов, сравнимых с НВ ПАЦ, требуется увеличивать степень замещения КМК. Синтезированные авторами образцы со степенью замещения более 60 обладают улучшенными характеристиками и могут быть рекомендованы для использования в современных рецептурах буровых растворов вместо НВ ПАЦ.

Список литературы

1. Роговин З.А. Химия целлюлозы – М.: Химия, 1972. – 520 с.
2. Беленко Е.В. Изучение биодеструкционных процессов полисахаридных полимеров // Защита окружающей среды в нефтегазовом комплексе. – 2007. – № 8 – С. 32–36.
3. Ryen Caenn, HCH Darley, George R. Gray Composition and Properties of Drilling and Completion Fluids 7th Edition // Gulf Professional Publishing, 2016. – 748 p.

4. Кошелев В.Н. Научные и методические основы разработки и реализации технологии качественного вскрытия продуктивных пластов в различных геолого-технических условиях: дис. ... канд. техн. наук. – Краснодар, 2004.
5. Анисимов А.В., Лодина И.В. Сравнение свойств крахмальных реагентов в системе минерализованного бурового раствора // Нефть. Газ. Новации – 2014. – № 9. – С. 43–47.
6. Navard P. The European Polysaccharide Network of Excellence (EPNOE) // Springer-Verlag. – 2012. – 407 p.
7. Richardson S., Gorton L. Characterization of the substituent distribution in starch and cellulose derivatives // Analytica Chimica Acta. – V. 497. – 2003. – P. 27–65.
8. Сагитов Р.Р., Минаев К.М., Захаров А.С. Сравнительное исследование понизителя фильтрации на основе карбоксиметилированного крахмала и целлюлозы. В сб. Бурение в осложненных условиях // Материалы Международной научно-практической конференции. – СПб: «ЛЕМА», 2016. – С. 90–94.
9. BeMiller R. Whistler Starch: Chemistry and Technology. – Elsevier. – 2002. – 900 p.
10. Широков В.А. Исследование и разработка модификации полисахаридных реагентов для повышения качества промысловых жидкостей при строительстве нефтяных и газовых скважин: дис. ... канд. техн. наук. – Краснодар, 2010.
11. Synthesis of Carboxymethyl Starch for increasing drilling mud quality in drilling oil and gas wells / K.M. Minaev, D.O. Martynova, A.S. Zakharov (et al.) // IOP Conf. Ser. Earth Environ. – 2016. – V. 43. – P. 1–7.

References

1. Rogovin Z.A., *Khimiya tsellyulozy* (Chemistry of cellulose), Moscow: Khimiya Publ., 1972, 520 p.
2. Belenko E.V., *Research into biodestruction processes of polysaccharide agents* (In Russ.), *Zashchita okruzhayushchey sredy v neftegazovom komplekse*, 2007, no. 8, pp. 32–36.
3. Caenn R., Darley H.C.H., Gray G.R., *Composition and properties of drilling and completion fluids*, Gulf Professional Publishing, 2016, 748 p.
4. Koshlev V.N., *Nauchnye i metodicheskie osnovy razrabotki i realizatsii tekhnologii kachestvennogo vskrytiya produktivnykh plavstov v razlichnykh geologo-tekhnicheskikh usloviyakh* (Scientific and methodological foundations for the development and implementation of technology for the qualitative drilling-in in various geological and technical conditions): thesis of candidate of technical science, Krasnodar, 2004.
5. Anisimov A.V., Lodina I.V., *Comparison of the properties of starch reagents in a system of mineralized drilling mud* (In Russ.), *Neft'. Gaz. Novatsii*, 2014, no. 9, pp. 43–47.
6. Navard P., *The European polysaccharide network of excellence (EPNOE)*, Springer-Verlag, 2012, 407 p.
7. Richardson S., Gorton L., *Characterization of the substituent distribution in starch and cellulose derivatives*, *Analytica Chimica Acta*, 2003, V. 497, pp. 27–65.
8. Sagitov R.R., Minaev K.M., Zakharov A.S., *Sravnitel'noe issledovanie ponizitelya filtratsii na osnove karboksimefilirovannogo krakhmala i tsellyulozy* (A comparative study of a filtering agent based on carboxymethylated starch and cellulose), *Collected papers "Burenie v oslozhnennykh usloviyakh"* (Drilling in complicated conditions), Proceedings of International Scientific and Practical Conference, St. Petersburg: LEMA Publ., 2016, pp. 90–94.
9. BeMiller R., *Whistler starch: Chemistry and technology*, Elsevier, 2002, 900 p.
10. Shirokov V.A., *Issledovanie i razrabotka modifikatsii polisakharidnykh reagentov dlya povysheniya kachestva promyslovykh zhidkostey pri stroitel'stve neftyanykh i gazovykh skvazhin* (Research and development of modification of polysaccharide reagents to improve the quality of drilling fluid for oil and gas wells): thesis of candidate of technical science, Krasnodar, 2010.
11. Minaev K.M., Martynova D.O., Zakharov A.S. et al., *Synthesis of Carboxymethyl Starch for increasing drilling mud quality in drilling oil and gas wells*, *IOP Conf. Ser. Earth Environ*, 2016, V. 43, pp. 1–7.