

Металлопроизводные гипана и возможности их применения в бурении

Л. А. БЕЛЯЕВА

Введение

Многолетний опыт применения буровых растворов в различных стратиграфических горизонтах на месторождениях Беларуси показал, что сложившаяся система поддержания качества раствора не всегда удовлетворяет технологию проводки скважин. Интенсификация технологии бурения скважин в значительной мере зависит от эффективности применения буровых растворов.

Одной из важнейших задач нефтегазовой отрасли является возможность применения эффективных реагентов, к которым должны предъявляться следующие требования:

- высокие технологические показатели;
- доступность сырья;
- низкая себестоимость;
- устойчивость к солевой агрессии;
- термостойкость.

В процессе бурения скважин на месторождениях Беларуси при прохождении надсолевых, солевых и подсолевых отложений для обработки буровых растворов используют различные химические реагенты. Естественной потребностью для технологической службы является возможность использования одного химического реагента при бурении всего ствола скважины. При этом должна исчезнуть необходимость применения дополнительных химикатов, что повлечёт за собой снижение стоимости растворов, а также сократит номенклатуру материальных затрат.

В последнее время в бурении как у нас в стране, так и за рубежом, широко используются реагенты – стабилизаторы на полимерной основе, комплексный эффект от применения которых предопределяет широкую область их использования в самых разнообразных геологических условиях. Эти растворы создают благоприятные условия для разрушения горной породы, заметно повышают скорость бурения, сокращают затраты на проводку скважин.

Высокие показатели бурения достигаются благодаря комплексу положительных свойств полимерных растворов: сравнительно слабых реологических, удовлетворительных смазочных, ингибирующих, флокулирующих и других, которые можно регулировать в зависимости от геолого-технических условий.

Благодаря специфическим псевдопластическим свойствам полимерных растворов достигается удовлетворительная очистка забоя от выбуренной породы и транспортировка шлама на поверхность. При этом предотвращается возникновение в скважине осложнений из-за образования шламовых пробок, наблюдаемых при использовании высокоструктурных глинистых растворов. Присутствие некоторых неорганических электролитов в среде полимеров не только способствует стабилизации растворов, но и усиливает их ингибирующие свойства, что предотвращает диспергирование выбуренной породы и потерю устойчивости глинистых отложений. Последнее может быть усилено вследствие кольматационно-адсорбционной способности полимеров.

Целью настоящей работы явилась разработка модификации, применяемого в бурении полимерного реагента – гипана. Обладая рядом положительных свойств (высокий уровень стабилизации дисперсных систем, температурная устойчивость, положительное влияние на стенки скважины и качественное вскрытие продуктивных горизонтов), полимерные реагенты имеют существенный недостаток – действуют загушающе на пресные и слабоминерализо-

ванные буровые растворы. Вместе с тем, сейчас на первый план выдвигаются вопросы улучшения гидравлических характеристик буровых растворов. В этом – резерв повышения скоростей бурения. Поэтому первостепенной задачей в области разработки реагентов для химической обработки промысловых жидкостей является изыскание эффективных понизителей вязкости и регуляторов структурно-механических свойств буровых растворов.

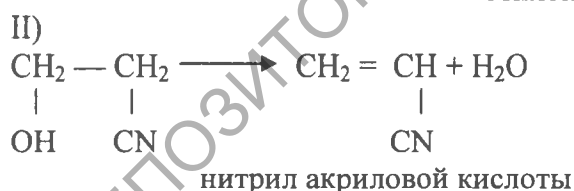
Объекты и методы

Многие исследователи [1, 2] пришли к выводу, что наиболее эффективными защитными реагентами-стабилизаторами являются синтетические акриловые полимеры, что связано с особенностью их химического состава и строения. Важным фактором их поведения в растворе является молекулярная масса и совокупность соотношения функциональных групп. Акриловые полимеры нашли широкое применение в бурении и на сегодняшний день ассортимент их достаточно велик. Все они являются карбоцепными сополимерами линейного строения, содержащими в различных соотношениях карбоксильные, амидные и другие функциональные группы. У акриловых полимеров цепи скрепляются прочными углерод – углеродными связями, которые придают им гидролитическую и термоокислительную устойчивость. Большое число активных групп и атомов водорода, расположение функциональных групп непосредственно у главной цепи обеспечивают гибкость и развернутость молекул полимеров, обуславливают их прочное закрепление на поверхности частиц дисперсной фазы.

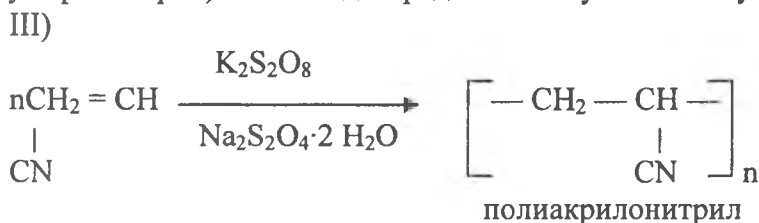
Изменяя молекулярную массу, соотношение между карбоксильными и амидными активными группами и строение цепей акриловых полимеров, можно получить продукты, по-разному влияющие на глинистые дисперсии [3].

Наиболее распространенные акриловые реагенты получают гидролизом полиакрилонитрила – продукта полимеризации нитрила акриловой кислоты [4].

Промышленное значение получил способ получения этого мономера путём дегидратации этиленциангидрина, получаемого взаимодействием окиси этилена с синильной кислотой:



Далее полимеризация нитрила акриловой кислоты производится в водной среде под действием окислительно-восстановительной инициатирующей системы (персульфат калия и гидросульфат натрия) по свободно-радикальному механизму:



Образующийся таким образом полиакрилонитрил представляет собой аморфный полимер с молекулярным весом 40000-70000. Гидролизом полиакрилонитрила получают и такой реагент как гипан, который является главным объектом наших исследований.

Для определения параметров бурового раствора, обработанного модифицированным реагентом из гипана использовались следующие средства и методы [5]:

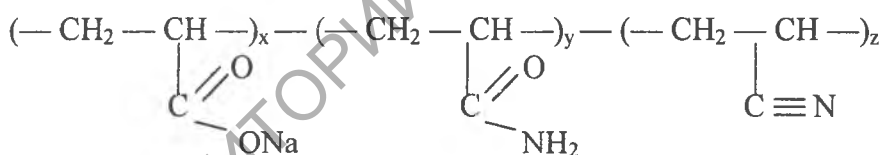
- 1) определение плотности бурового раствора – весы рычажные (плотномер ВРП-1, ареометр АГ-ЗПП);
- 2) определение условной вязкости – вискозиметр ВБР-3;
- 3) определение статистического напряжения сдвига – прибор СНС-3, ротационный вискозиметр ВСН-3;
- 4) определение фильтрации – прибор ВМ – 6, фильтр – пресс ФПР – 1, прибор ВГ – 1М;
- 5) определение толщины фильтрационной корки – прибор Вика;
- 6) определение концентрации водородных ионов (рН) – универсальный иономер ЭВ – 74, индикаторная бумага;
- 7) определение температуры – термометр ТБР;
- 8) определение посторонних твёрдых примесей – металлический отстойник ОМ-2.

Результаты исследований и их обсуждение

Гипан предназначен для снижения фильтрации неминерализованных, минерализованных и известковых буровых растворов и, как большинство полимерных реагентов, имеет недостаток – повышает вязкость буровых растворов. Модификация гипана производилась низкомолекулярными электролитами (солями тяжелых металлов – железа, меди, хрома, марганца) с целью получения новых производных, обеспечивающих более низкие реологические и структурно-механические свойства буровых растворов.

Гипан представляет собой не чистое вещество, а многокомпонентную смесь макромолекул. При введении в водный раствор гипана, например, солей меди происходит реакция комплексообразования. Простейшим экспериментальным подтверждением этому служит то, что окраска раствора зависит от соотношений $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, воды, гипана и может быть бурой, коричневой, светло-розовой, ярко-синей и голубой.

Полимерная цепь гипана имеет следующее строение:



Наряду с карбоксильными группами в гипане имеются нитрильные и амидные группы. Первые определяют полиэлектролитные свойства, активно вступая во взаимодействие с ионами металлов, а нитрильные и амидные изменяют их свойства в том или ином направлении. Взаимодействие молекул полимера с комплексообразующими солями поливалентных металлов приводит к образованию макромолекулярных клубков. Изменение длины полимерных цепей полимера и геометрической формы макромолекул в растворе сказывается на изменении физико-химических и технологических свойств. Это приводит к тому, что создается раствор с регулируемыми свойствами дисперсионной среды.

В экспериментах использовался товарный гипан 10%-ной концентрации, соли: $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ квалификации “чистый”, глинопорошки: каолиновый и монтморилловый.

Модификация гипана солями осуществлялась следующим образом: гипан растворялся в воде при соотношении гипан: H_2O как 1:4; в одной части воды растворялось определенное количество соли и раствор гипана тонкой струйкой при перемешивании вливался в раствор соли. Смесь выдерживалась 30 мин до полного реагирования компонентов. Далее готовый комплексный реагент использовался для обработки глинистых суспензий.

Вязкость полученных реагентов зависит от вида и количества добавляемой соли (таблица 1).

Таблица 1.

Влияние солей поливалентных металлов на кинетическую вязкость товарного гипана

Содержание соли в гипане, %	Гипан, разб. в 5 раз	Кинетическая вязкость, $10 \cdot V, \text{ м}^2/\text{с}$			
		$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	KMnO_4	$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$
–	0,29	–	–	–	–
0,1	0,29	0,24	0,16	0,20	0,21
0,5	0,29	0,18	0,17	0,22	0,20
1,0	0,29	0,20	0,23	0,22	0,19
1,5	0,29	0,30	0,30	0,19	0,21
2,0	0,29	0,22	0,22	0,18	0,17
6,0	0,29	0,10	0,39	0,16	0,10

В зависимости от количества вводимой соли происходит подавление диссоциации ионогенных групп определенного компонента. Наибольшее загущающее действие на глинистые суспензии гипан оказывает при pH 10-12, когда его макромолекулы имеют оптимальные конформации [6]. Введение соли снижает pH до 7-8, что также обуславливает сворачивание его макромолекул в глобулы.

Применяя металлопроизводные гипана с относительно низкой исходной вязкостью для обработки пресных глинистых суспензий, получили соответственно низкие значения их условной вязкости и тиксотропии, что отражено в таблице 2. Из неё следует, что производные гипана по их разжижающему действию на глинистые суспензии располагаются в ряд: Mn-гипан > Cu-гипан > Fe-гипан > Cr-гипан.

Важными характеристиками глинистых суспензий являются их реологические показатели, так как они отражают состояние структуры суспензий в динамических условиях. Исследования показали, что глинистые суспензии, обработанные металлопроизводными гипана отвечают критериям качества, установленным Н.Н. Круглицким [7] (таблица 3). Исключение составляет Mn-гипан, добавка которого приводит к возрастанию условного динамического предела текучести (τ), значительно превосходящего допустимый предел, что может вызвать осложнения в процессе бурения в случае применения такого реагента.

Таблица 3.

Зависимость реологических показателей глинистых суспензий от состава металлопроизводных гипана

Состав металлопроизводных	Показатели суспензий			
	$10 \cdot \eta, \text{ нс}/\text{м}^2$	$10 \cdot \tau_0, \text{ н}/\text{м}^2$	$T_{100/200}, \text{ С}$	$10^6 \cdot V, \text{ см}^3/30\text{мин}$
Гипан	39	132	Не течёт	8
Гипан, разб в 5 раз	41	99	20	5
Fe-гипан	35	72	9,0	5
Cu-гипан	33	51	8,0	4
Mn-гипан	37	201	7,0	4

Примечание: в опытах 3-5 использовался гипан, разбавленный водой в 5 раз; содержание низкомолекулярного электролита составляло 6 г на 600 мл разбавленного гипана.

Влияние температуры на реологические показатели глинистых суспензий показано на рис. 1 и 2.

Из рисунков видно, что с ростом температуры от 293°K до 313°K наибольшая пластическая вязкость (η) и условный динамический предел текучести (τ_0) довольно существенно снижаются. С дальнейшим ростом температуры η увеличивается незначительно, а значение условного динамического предела текучести падают, что свидетельствует об ослаблении процессов структурообразования в таких условиях. В присутствии разбавленного гипана без металлических компонентов структурообразование усиливается (рис. 2, кривая 4), что характеризует усиление процессов коагуляции глинистой суспензии и слабой защитной функции

Таблица 2.

Сравнительное действие различных металлопроизводных гипана
на пресные глинистые суспензии

Показатели суспензий	Количество соли в реагенте, кг												
	Исходная суспензия	гипан, разбавленный в 5 раз	KMnO ₄			CuSO ₄ ·5H ₂ O			FeSO ₄ ·7H ₂ O			K ₂ Cr ₂ O ₇	
			0.0002	0.002	0.006	0.0002	0.002	0.006	0.0002	0.002	0.006	0.002	0.006
Условная вязкость, с	не течет	37	22	14	14	32	18	14	42	18	14	53	49
Водоотдача, $6 \cdot 10^{-10}$, м ³ /с	10,6	4	6	4	5	5	6	4	5	4	5	6	5
Статическое напряжение сдвига, 10^{-1} н/м ²	200	70/105	145/200	51/126	15/81	89/115	28/78	9/25	142/160	55/83	15/18	117/200	105/180

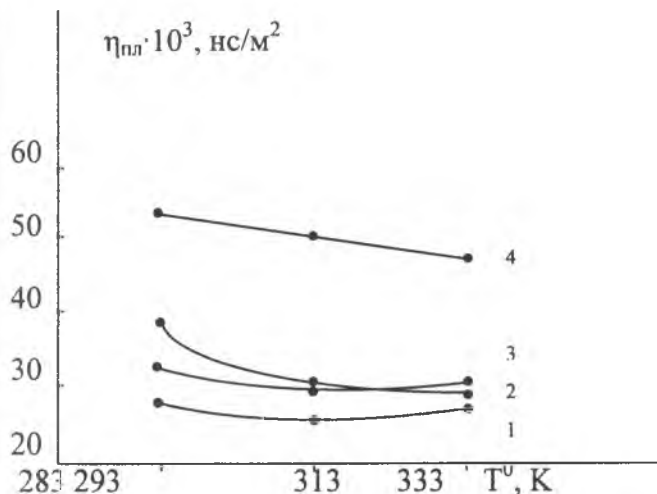


Рис.1. Зависимость пластической вязкости глинистых суспензий, обработанных металлопроизводными гипана, от температуры. Содержание соли в комплексном реагенте - 0,006 кг на 0,1 кг гипана, разбавление водой в 5 раз:

1- Cu-гипан, 2- Mn-гипан, 3- Fe-гипан, 4- гипан

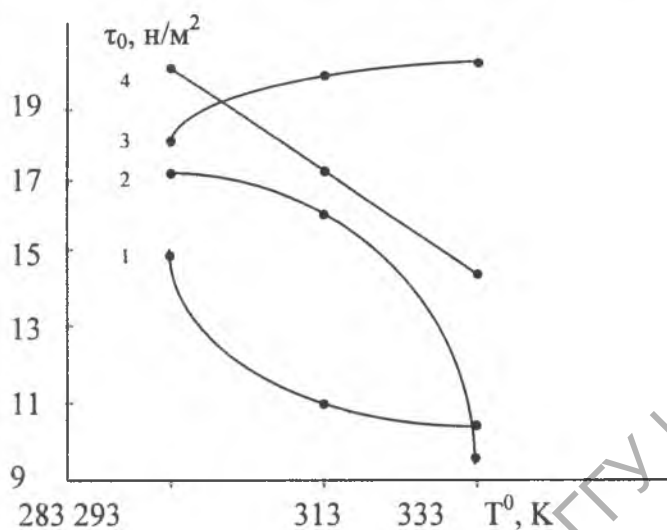


Рис.2. Зависимость условного динамического предела текучести глинистых суспензий, обработанных металлопроизводными гипана, от температуры. Содержание соли в комплексном реагенте - 0,006 кг на 0,1 кг гипана, разбавление водой в 5 раз:

1- Cu-гипан, 2- Mn-гипан, 3- Fe-гипан, 4- гипан

гипана в данных условиях. Металлопроизводные гипана оказывают стабилизирующее действие на глинистые суспензии, подвергавшиеся температурному воздействию: снижается условная вязкость, структурно-механические показатели, водоотдача. Это подтверждают данные таблицы 4.

Таблица 4.

Влияние металлопроизводных гипана на свойства суспензий, подвергавшихся воздействию высокой температуры (4 часа при T=363°K)

Состав суспензий, %			Показатели суспензий				
Глина	Содержание соли		T _{100/200} , С	10 ⁶ ·В, м ³ /30 мин	10·СНС, н/м ²	рН	10 ³ ·К, м
	CuSO ₄ ·5H ₂ O	KMnO ₄					
25	—	—	16,4	32	185/98	7	3
25	0,1	—	12,2	5,2	18/20	7	1
25	0,2	—	10,8	3,1	19/20	7	1
25	0,3	—	12,0	2,1	23/32	7	1
25	—	0,1	4,8	16,5	1/1	7	1
25	—	0,2	6,4	6,5	3/3	7	0,5
25	—	0,3	5,6	18,5	0/0	7	2

Таким образом, лабораторные испытания показали, что металлопроизводные Cu-гипан и Fe-гипан являются перспективными для использования в бурении в качестве регуляторов реологических и структурно-механических свойств буровых растворов. Исходя из

этого на скважине 12 Судовицкой площади были проведены промышленные испытания медно-акрилового реагента (Cu-гипана), которые подтвердили его способность снижать указанные показатели.

Бурение разведочных скважин на Судовицкой площади осложняется интенсивным загустеванием бурового раствора за счёт выбуриваемых высококоллоидальных глин, а также наличием зон поглощения.

Во избежание указанных осложнений медно-акриловый реагент применен с глубины 170 м после разбуривания цементного стакана в башмаке кондуктора. Медно-акриловый реагент готовили в глиномешалке (4м³) при соотношении CuSO₄·5H₂O : гипан как 0,5-1,0 : 6 и разбавлялся водой в 8-10 раз. Готовый реагент тонкой струйкой вводился в циркуляционную систему. Разжижающий эффект наблюдался при его содержании 5-10% от объёма бурового раствора. Такое содержание реагента в буровом растворе позволило поддерживать параметры на уровне: $\gamma = 1,14-1,17-1,19 \text{ кг/м}^3$, $T=30-40-50 \text{ с}$, $10^6 \cdot V=6-10 \text{ м}^3/30 \text{ мин}$, $10 \cdot \text{СНС}_{1/10}=30-50/48-58 \text{ г/м}^2$, $10^3 \cdot K=1 \text{ м}$. При движении раствора по желобам он характеризовался высокой текучестью и подвижностью.

Из сравнения кавернограмм скважин 12 и 7 Судовицкой площади (последняя бурилась с химической обработкой КССБ, КМЦ и др. реагентами) видно, что ствол скважины 12 по всему надсолевому комплексу сохраняет практически номинальный диаметр, в стволе же скважины 7 имеются каверны значительных размеров, что вызвало сильное поглощение бурового раствора. Поглощений при бурении скважины 12 не наблюдалось.

Таким образом, проведенные исследования и результаты промышленных испытаний показали перспективность использования медно-акрилового реагента в бурении.

Abstract

The author studies a possibility of modification of the reagent polyacrylonitrile used in drilling and the positive results obtained in drilling with the use of the new reagent.

Литература

1. Ивачёв П.М. Промывочные жидкости и тампонажные смеси. – М.: Недра. 1993. – 102 с.
2. Паус К.Ф. Буровые промывочные жидкости. – М.: Недра. 1967. – 96 с.
3. Сатаев И.К., Ахмедов К.С. Водорастворимые полиэлектролиты в бурении. – Уфа. 1992. – 148 с.
4. Злотник Д.Е. Исследование и получение гидролизованного полиакрилонитрила (гипана) // Сб. научных трудов ВНИИБТ. – М., 1961. – С. 48 – 59.
5. Рязанов Я.А. Справочник по буровым растворам. – М.: Недра. 1979. – С. 49 – 61.
6. Злотник Д.Е. Применение гипана для стабилизации буровых растворов. – М., Труды ВНИИБТ, 1971. – С.45 – 47.
7. Круглицкий Н.Н. Физико – химические основы регулирования свойств дисперсий глинистых минералов. – Киев. – Наукова думка, 1968. – 167 с.