

На правах рукописи



КУЛЯШОВА ИРИНА НИКОЛАЕВНА

**УЛУЧШЕНИЕ КАЧЕСТВА БУРОВЫХ ПРОМЫВОЧНЫХ ЖИДКОСТЕЙ
МОДИФИЦИРОВАННЫМИ
НЕЙТРАЛЬНО-СУЛЬФИТНЫМИ ЛИГНОСУЛЬФОНАТАМИ**

Специальность 25.00.15 – Технология бурения и освоения скважин

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Уфа – 2016

Работа выполнена на кафедре «Бурение нефтяных и газовых скважин» ФГБОУ ВО «Уфимский государственный нефтяной технический университет» и на кафедре «Аналитическая химия» ФГБОУ ВО «Башкирский государственный университет».

Научный руководитель: доктор технических наук, доцент
Бадикова Альбина Дарисовна

Официальные оппоненты: **Шарафутдинов Зариф Закиевич**
доктор технических наук,
ООО «НИИ Транснефть» / центр технологий
строительства, обследования зданий и
сооружений, испытательных лабораторий,
заместитель директора

Аксенова Наталья Александровна
кандидат технических наук, доцент,
филиал ФГБОУ ВО Тюменский
индустриальный университет в
г. Нижневартовске / кафедра
«Нефтегазовое дело», доцент

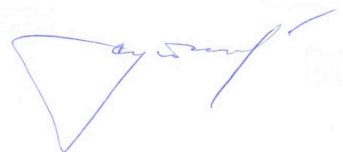
Ведущая организация: ФГБОУ ВО «Санкт–Петербургский
горный университет»

Защита диссертации состоится « 25 » ноября 2016 года в 14 - 30 на заседании диссертационного совета Д 212.289.04 при ФГБОУ ВО «Уфимский государственный нефтяной технический университет» по адресу: 450062, Республика Башкортостан, г. Уфа, ул. Космонавтов, 1.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГБОУ ВО «Уфимский государственный нефтяной технический университет» и на сайте www.rusoil.net.

Автореферат диссертации разослан « ___ » _____ 2016 года.

Ученый секретарь
диссертационного совета



Султанов Шамиль Ханифович

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования

В настоящее время, востребованными и широко применяемыми химическими соединениями, входящими в состав большинства промывочных жидкостей и эффективно улучшающих их качество, являются реагенты на основе лигносульфоната натрия - побочного продукта целлюлозного производства, получаемые в процессе сульфитной варки древесины с водными растворами сернистой кислоты и ее солей.

Однако проблемой для дальнейшего применения лигносульфонатных реагентов является снижение объемов выпуска сульфитных лигносульфонатов в связи с изменением сырьевой базы и последовательным переходом целлюлозно-бумажных комбинатов на нейтрально-сульфитные способы производства технических лигносульфонатов. Полученные продукты отличаются пониженным содержанием основного компонента - лигносульфоната (не более 49 % масс в отличие от сульфитного 60 % масс), состоящего преимущественно из низкомолекулярных фракций, а также содержащего в составе нерастворимые компоненты.

В этой связи актуальной задачей является получение реагентов на основе нейтрально-сульфитного лигносульфоната, в том числе понизителей вязкости, регулирующих параметры буровых промывочных жидкостей и хорошо совместимых с другими реагентами.

Цель работы

Создание реагента на основе модифицированного нейтрально-сульфитного лигносульфоната для регулирования и стабилизации структурно-механических и фильтрационных свойств промывочных жидкостей в условиях температурной и минеральной агрессии.

В диссертации решались следующие **задачи**:

1 Анализ состава и свойств реагентов, используемых в практике бурения для стабилизации ингибированных буровых растворов и способов модификации

лигносульфонатов натрия для производства понизителей вязкости промывочных жидкостей.

2 Исследование химического состава и свойств лигносульфонатного сырья различных способов получения, в том числе нейтрально-сульфитного, и обоснование метода его модификации.

3 Обоснование и разработка процесса производства нового лигносульфонатного реагента.

4 Определение области рационального применения реагента на основе нейтрально-сульфитного лигносульфоната, а также совместимости его с другими реагентами.

5 Увеличение экологической безопасности реагента за счет снижения содержания в составе агрессивных компонентов.

6 Изготовление опытной партии реагента на основе модифицированного лигносульфоната нейтрально-сульфитного способа получения и его испытание при бурении скважин.

Научная новизна

1 Теоретически и экспериментально показана возможность использовать лигносульфонаты нейтрально-сульфитного способа делигнификации древесины в качестве основы нового реагента для улучшения свойств буровой промывочной жидкости.

2 Установлено, что для получения реагента с улучшенной экологической безопасностью, стабилизирующего вязко-пластичные свойства буровых растворов, целесообразно в процессе производства реагента нейтрально-сульфитные лигносульфонаты модифицировать катионами поливалентных металлов, в частности, железа и хрома.

3 Установлено, что для снижения вязкости и показателя фильтрации, а также повышения стойкости к температурной (до 190 °С) и минеральной (до 30 % масс NaCl) агрессии вязко-пластичных растворов, нейтрально-сульфитный феррохромлигносульфонат целесообразно дополнительно модифицировать

последовательным вводом 1 % масс триполифосфата натрия и 1 % масс нитротриметилфосфоновой кислоты.

Теоретическая и практическая значимость работы

1 Теоретическая значимость работы заключается в научном обосновании возможности применения нейтрально-сульфитного лигносульфоната в качестве сырья для получения нового реагента ФХЛС-2М.

2 Изложены условия усовершенствования способа модификации нейтрально-сульфитного лигносульфоната катионами железа и хрома.

3 Проведена модернизация методики получения феррохромлигносульфоната, заключающаяся в дополнительном и последовательном вводе триполифосфата натрия и нитротриметилфосфоновой кислоты в состав реагента.

4 Изучено влияние реагента ФХЛС-2М, способствующего повышению устойчивости промывочной жидкости к температурной и минеральной агрессии, а также совместимость разработанного реагента с силикатом натрия.

Практическая значимость работы заключается в следующем:

1 Разработан модифицированный лигносульфонатный реагент ФХЛС-2М, обладающий высокими качественными характеристиками: показателем разжижения более 60 %, отсутствием вспенивания, минимальным содержанием хрома (0,5 % масс) и выдерживающим минерализацию до 30 % масс NaCl (патенты РФ № № 2375404, 2555023, 2574659).

2 Изготовлена опытно-промышленная партия реагента ФХЛС-2М на ОАО «Дубитель». Промысловые испытания проведены на скважине № 7 Алябьевского месторождения в составе известкового раствора, подтвердившие перспективность дальнейшего применения лигносульфонатных реагентов - понизителей вязкости.

3 Разработана нормативно-техническая документация на реагент ФХЛС-2М ТУ 2458-349-05133190-2015 и освоен выпуск его в промышленных масштабах для буровых предприятий.

Методология и методы исследований

Методология экспериментальных исследований заключалась в поэтапном изучении поверхностных явлений на границе раздела фаз. При проведении

исследований использовались современные методы анализа: ИК-спектрометрия, потенциометрия, стандартные методы измерения параметров технологических свойств буровых растворов, а также планированный эксперимент и статистическая обработка результатов опытов.

Положения, выносимые на защиту:

1 Обоснование использования лигносульфонатов нейтрально-сульфитного способа получения в качестве основного сырья при производстве реагента для улучшения качества буровой промывочной жидкости.

2 Способы повышения качественных характеристик и устойчивости к температурной и минеральной агрессии реагента модификацией нейтрально-сульфитного лигносульфоната поливалентными катионами железа, хрома и соединениями, содержащими фосфоновые группы (триполифосфат натрия и нитротриметилфосфоновая кислота).

3 Результаты исследований влияния реагента ФХЛС-2М на технологические параметры буровых растворов, а также совместимость его с силикатом натрия.

4 Технология получения реагента для регулирования параметров промывочной жидкости на основе нейтрально-сульфитного лигносульфоната.

5 Результаты опытно-промысловых испытаний разработанного реагента ФХЛС-2М.

Степень достоверности и апробация результатов

Достоверность результатов работы обеспечивалась путем применения широко апробированных, а также оригинальных методов экспериментальных исследований, осуществленных на оборудовании, прошедшем государственную поверку. Перед построением графических зависимостей все экспериментальные данные обрабатывались с использованием подходов теории ошибок эксперимента и математической статистики.

Основные положения диссертационной работы докладывались и обсуждались на: II - ой Международной научно-практической конференции «Фундаментальные и прикладные науки сегодня» (г. Москва, 2013 г.); XIV - ой Между-

народной научной конференции «Современные проблемы истории естествознания в области химии, химической технологии и нефтяного дела» (г. Уфа, 2014 г.); IV - ой и V - ой Всероссийских научно-практических конференциях «Практические аспекты нефтепромысловой химии» (г. Уфа, 2014-2015 гг.); кафедре «Бурение нефтяных и газовых скважин» УГНТУ и кафедре «Аналитическая химия» БашГУ (г. Уфа, 2015- 2016 гг.).

Публикации

Основные результаты диссертационной работы опубликованы в 32 научных трудах, в том числе в 7 статьях в ведущих рецензируемых научных журналах, рекомендованных ВАК Министерства образования и науки РФ, 1 монографии; получено 3 патента РФ на изобретения.

Объем и структура работы

Диссертационная работа состоит из введения, 5 глав, заключения, списка использованных источников, включающего 137 наименований, содержит 154 страниц машинописного текста, 29 рисунков, 30 таблиц и 5 приложений.

Автор выражает признательность и глубокую благодарность за помощь в работе научному руководителю д.т.н. профессору А.Д. Бадиковой, д.т.н. профессору кафедры «Бурение нефтяных и газовых скважин» УГНТУ Г.В. Конесеву, д.х.н. профессору кафедры «Аналитическая химия» БашГУ Ф.Х. Кудашевой и к.х.н. доценту кафедры «Бурение нефтяных и газовых скважин» Г.А. Тептеревой.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы, сформулированы цель и основные задачи исследований, научная новизна, практическая ценность работы.

В первой главе проанализировано качество современных типов буровых растворов и показана востребованность реагентов - понизителей вязкости на основе технических лигносульфонатов, входящих в состав большинства ингибированных растворов и успешно регулирующих их качество.

Показано, что эффективное регулирование показателей реологических свойств промывочной жидкости, стабилизация по показателям фильтрации,

устойчивость к минерализации и температурной агрессии объясняется полидисперсным и функциональным составом лигносульфонатов.

Рабочей гипотезой диссертации выносится разработка реагента – понизителя вязкости для улучшения реологических показателей буровой промывочной жидкости и повышение ее стабильности в условиях температурной и минеральной агрессии путем усовершенствованного способа модификации нейтрально-сульфитного лигносульфоната поливалентными катионами железа, хрома и соединениями, содержащими фосфоновые группы (триполифосфат натрия, нитротриметилфосфоновая кислота).

Теоретическую основу дополнительного способа модификации фосфоновыми соединениями составили работы Э.Г. Кистера о положительном эффекте совместной обработки промывочной жидкости электролитами и полиэлектролитами и Н.М. Дятловой о возможности комплексообразующей способности фосфоновых соединений.

Исходя из анализа состояния вопроса, сформулированы цель и задачи работы.

Во второй главе теоретически и экспериментально показана возможность использования нейтрально-сульфитного лигносульфоната в качестве основы нового реагента для регулирования и стабилизации параметров промывочной жидкости.

Анализ компонентного состава нейтрально-сульфитного лигносульфоната показал, что его недостаточная эффективность связана с пониженным содержанием основного компонента - лигносульфоната (49 % масс), невысокой молекулярной массой (4350 - 7500 а.е.м), низкой степенью сульфирования, наличием в своем составе полисахаридов (12 % масс) и нерастворимых веществ (10,2 % масс). Это затрудняет проведение процесса образования комплексных соединений функциональных групп лигносульфоната с хромом и железом, способствующих повышению разжижающего эффекта и стойкость промывочной жидкости к температурной и солевой агрессии при вводе реагента. Поэтому нами предложено провести усовершенствование способа модифицирования

нейтрально-сульфитного лигносульфоната катионами поливалентных металлов (железа и хрома) для получения реагента, регулирующего основные свойства промывочной жидкости и характеризующегося пониженным содержанием хрома (не более 0,5 % масс).

Повышение качественных характеристик и стойкости к температурной и минеральной агрессии нейтрально-сульфитного феррохромлигносульфоната достигается дополнительным модифицированием триполифосфатом натрия и нитротриметилфосфоновой кислотой.

Обоснован оптимальный режим процесса получения реагента ФХЛС-2М и расход исходных материалов, % масс: лигносульфонат - 97,5; сульфат железа двухвалентный технический - 2; бихромат натрия - 0,5; температура процесса 30÷40 °С, время процесса - 1 ч, рН = 4,0 ÷ 5,0 (таблица 1).

Таблица 1 - Влияние модифицирующих компонентов и рН реакционной среды на свойства получаемого реагента

Условия проведения процесса							Характеристика реагента			
№ п/п	ЛСТ	H ₂ SO ₄	FeSO ₄	Na ₂ Cr ₂ O ₇	ТПФ	НТФ,	рН р-ра	НВ, %	УВ, с	ПФ, см ³ /30мин
1	100	-	-	-	-	-	6,3	10,2	52	18
2	99,0	-	1,0	-	-	-	6,3	8,6	44	15
3	98,0	-	2,0	-	-	-	6,3	4,0	38	14
4	99,5	-	-	0,5	-	-	6,3	3,9	48	16
5	98,0	-	-	2,0	-	-	6,3	7,4	не теч	16
6	97,5	2,0	-	0,5	-	-	1,8	12,2	43	13
7	97,5	-	2,0	0,5	-	-	6,3	1,2	32	12
8	96,5	-	2,0	0,5	1,0	-	6,3	1,35	27	7
9	96,5	-	2,0	0,5	-	1,0	6,3	1,6	21	20
10	95,5	-	2,0	0,5	1,0	1,0	6,3	1,3	24	10

Примечания :
 1 НВ - нерастворимые вещества, % масс; УВ - условная вязкость, с; ПФ - показатель фильтрации, см³/30мин;
 2 Параметры исходного глинистого раствора: УВ = 60 с, ПФ = 18 см³/30мин

Проведенная модификация позволяет получить феррохромлигносульфонат, снижающий условную вязкость глинистого раствора с 60 до 32 с, содержание

нерастворимых веществ (не более 1,2 % масс) и хрома (не более 0,5 % масс). В то же время, феррохромлигносульфонат, полученный в результате усовершенствования способа модификации, не обладает способностью эффективно снижать показатель фильтрации (таблица 1, эксперименты №№ 1 - 7).

Для устранения указанного недостатка экспериментально обоснована технология дополнительного модифицирования феррохромлигносульфоната путем введения в состав реагента 1 % масс триполифосфата натрия (ТПФ) и 1 % масс нитротриметилфосфоновой кислоты (НТФ) (таблица 1, эксперименты №№ 8 - 10).

Предложенный режим процесса получения реагента отличается простой технологией, отсутствием повышенных температур (не превышающих 40 ° С) и длительностью процессов (не более 1 часа) из промышленно доступного сырья.

Таким образом, была показана возможность получения реагента на основе нейтрально-сульфитного лигносульфоната с использованием модификации поливалентными катионами железа, хрома и соединениями, содержащими фосфоновые группы (триполифосфат натрия, нитротриметилфосфоновая кислота) для регулирования показателей реологических свойств промывочной жидкости, стабилизации по показателям фильтрации, устойчивости к минерализации и температурной агрессии.

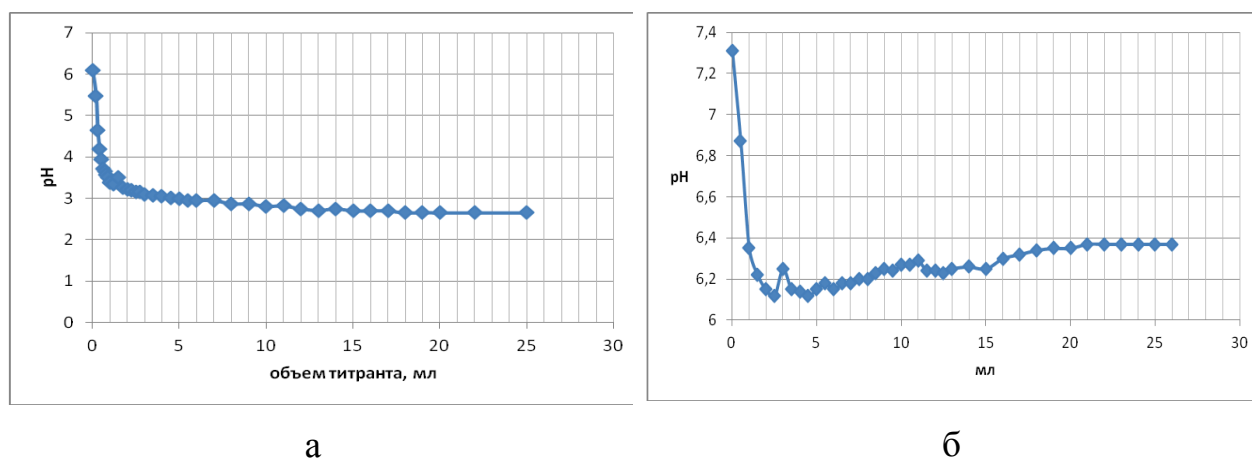
В третьей главе приведены результаты исследования и сравнительный анализ влияния состава сырья на качественные характеристики опытного реагента, представлено физико-химическое обоснование и результаты проведенных модификаций.

Методом ИК-спектromетрии установлена идентичность функциональных групп (- C = O, - OH, - SO₃H), входящих в состав сульфитного и нейтрально-сульфитного лигносульфонатов, что подтверждает возможность проведения модификации нейтрально-сульфитного лигносульфоната совмещением окислительной и обменной обработок с использованием катионов железа и хрома.

Учитывая низкую реакционную способность нейтрально-сульфитного лигносульфоната, характеризующегося окислительно-восстановительным потенциалом (ОВП) = - 102 мВ и рН = 6,5, установлена приоритетность нейтрально-

сульфитного лигносульфоната образовывать комплексные соединения с железом. Хром в данной модификации может быть использован в качестве укрепления ферролигносульфонатного комплекса.

Способность лигносульфоната к образованию комплексных соединений преимущественно с железом и фосфоновыми группами ТПФ и НТФ исследована методом потенциометрического титрования. Результаты проведенных исследований представлены на рисунке 1.



а) нейтрально-сульфитный лигносульфонат; б) нейтрально-сульфитный лигносульфонат модифицированный ТПФ

Рисунок 1 - Изменение рН раствора лигносульфоната от объема титранта (соль железа II)

Как видно из рисунка 1 при титровании идет постепенное снижение рН раствора, что свидетельствует о результативном взаимодействии нейтрально - сульфитного лигносульфоната и его модификации триполифосфатом натрия с ионами железа, при котором в раствор постепенно выделяются ионы водорода. Это свидетельствует о возможном образовании комплексных соединений как минимум двух видов: 1) за счет создания координационных связей между катионами железа и функциональными группами лигносульфоната и 2) предположительно с фосфоновой группой, введенной в состав нейтрально-сульфитного

лигносульфоната и железом, что положительным образом влияет на поверхностную и адсорбционную активность опытного реагента.

Методом энергодисперсионного рентгенофлуоресцентного анализа подтверждено: использование в качестве основного сырья нейтрально-сульфитного лигносульфоната и применение предложенных методов модификации позволяет снизить содержание хрома с 2,089 % масс (ФХЛС-М) до 0,450 % масс (ФХЛС-2М), что существенно уменьшает экологические риски при бурении скважин с опытным реагентом.

Таким образом, доказано, что модифицирование нейтрально-сульфитного лигносульфоната катионами металлов железа, хрома и соединениями, содержащими фосфоновые группы (ТПФ и НТФ), является перспективным для получения реагента - понизителя вязкости буровой промывочной жидкости.

В четвертой главе приведены результаты исследования влияния опытного реагента ФХЛС-2М и его аналогов отечественного реагента ФХЛС-М и зарубежного BORRE-THIN на свойства промывочной жидкости.

Для определения термостабильности испытуемых реагентов в качестве исходного был взят глинистый раствор, приготовленный из Серпуховского глинопо-рошка марки ПБМВ со следующими параметрами: УВ = 64 с; ПФ = 18 см³/30 мин; $\eta = 16$ мПа·с; $\tau_0 = 68$ дПа; $\text{СНС}_{1/10} = 50/64$ дПа (таблица 2).

Из таблицы 2 видно, что реагент ФХЛС-2М, характеризуется устойчивостью к воздействию температур до 190 °С, снижая показатель условной вязкости глинистого раствора с 64 до 35 с, а показатель фильтрации с 18 до 10 см³/30 мин относительно нейтрально-сульфитного лигносульфоната, полупродукта ферро-хромлигносульфоната и модификаторов ТПФ и НТФ.

Глинистый раствор с промышленным аналогом ФХЛС-М и зарубежным реагентом BORRE-THIN, в аналогичных условиях показал повышенную условную вязкость.

Таблица 2 - Влияние различных реагентов на термостойкость глинистого раствора

Состав раствора	Значения показателей							
	ρ , кг/м ³	УВ, с	η , мПа·с	τ_0 , дПа	СНС, дПа		ПФ, см ³ / 30 мин	рН
					1 мин	10 мин		
Термостатирование при t = 150 °С, 3 часа								
ИГР + 0,5 % ЛСТ (нейтрально-сульфитный)	1080	не теч	-	-	-	-	-	-
ИГР + 0,5 % феррохромлигносульфонат	1080	76	27	53	26	33	18	8,9
ИГР + 0,5 % НТФ	1080	26	34	19	0	0	28	9,2
ИГР + 0,5 % ТПФ	1080	48	16	48	14	18	9	9,1
№ИГ + 0,5 % опытный реагент ФХЛС-2М	1080	26	10	38	10	12	8	8,9
Термостатирование при t = 190 °С, 3 часа								
ИГР + 1 % ФХЛС-2М	1080	35	13	12	63	72	10	9,0
ИГР + 1 % ФХЛС-М (промышленный образец)	1080	125	16	45	95	138	16	8,0
ИГР + 1 % BORRE-THIN	1080	75	24	24	62	75	17	8,9
Примечание: Исходный глинистый раствор приготовлен из Серпуховского глинопорошка марки ПБМВ								

Влияние реагента ФХЛС-2М на свойства минерализованного глинистого раствора рассматривалось в сравнении с его промышленным аналогом ФХЛС-М при различном содержании минеральных солей NaCl (10 - 30 % масс) и CaCl₂ (2,5 % масс) (таблицы 3 и 4).

Таблица 3 - Влияние минерализации по NaCl на эффективность реагентов ФХЛС-2М и ФХЛС-М

№	Состав раствора	ρ , кг/м ³	УВ, с	$\eta_{пл}$, мПа·с	τ_0 , дПа	СНС, дПа		ПФ, см ³ / 30 мин	рН
						1 мин	10 мин		
1	Исх.глин. р-р	1070	58	-	37	56	58	14	8,8
2	№ 1 + 10 % NaCl	1123	не теч	4	42	0	0	37	7,8
3	№ 2 + 0,5 % ФХЛС-2М	1121	35	9	39	25	31	31	7,2
4	№ 2 + 2,0 % ФХЛС-2М	1119	28	9	30	35	37	27	6,6
5	№ 2 + 0,5 % ФХЛС-М	1124	97	8	42	24	26	34	6,7
6	№ 2 + 2,0 % ФХЛС-М	1008	42	15	27	24	41	29	6,7
7	Исходный глинистый раствор + 30 % NaCl	1235	не теч	10	32	0	0	40	7,4
8	№ 7 + 0,5 % ФХЛС-2М	1200	78	10	45	26	23	35	6,9
9	№ 7 + 2,0 % ФХЛС-2М	1150	33	15	31	19	24	29	6,1
10	№ 7 + 0,5 % ФХЛС-М	1229	92	12	36	28	20	35	6,4
11	№7 + 2,0 % ФХЛС-М	1180	68	21	35	24	28	30	5,7

Наибольшая эффективность регулирования параметров глинистого минерализованного раствора с содержанием NaCl от 10 до 30 % масс достигается введением 2 % масс добавки реагента ФХЛС-2М, снижающего условную вязкость от состояния нетекучести до 33 с и показатель фильтрации от 40 до 29 см³/30 мин (при 30 % масс NaCl).

Промышленный образец ФХЛС-М снижает условную вязкость до 68 с, а показатель фильтрации до 30 см³/30 мин. Исследуемые реагенты ФХЛС-2М и ФХЛС-М улучшают показатели структурно-механических свойств, СНС глинистого раствора с 0/0 до 19/24 и 24/28 дПа, соответственно.

Таблица 4 - Влияние реагентов на параметры малоглинистого раствора в присутствии CaCl₂

№	Состав раствора	ρ, кг/м ³	УВ, с	η _{пл} , мПа·с	τ ₀ , дПа	СНС, дПа		ПФ, см ³ /30мин	рН
						1 мин	10 мин		
1	Исх.глин. р-р	1070	58	-	37	56	58	14	8,8
2	№ 1 + 2,5 % CaCl ₂	1082	113	3	33	14	14	38	6,5
3	№ 2 + 0,5 % ФХЛС-2М	1076	39	5	32	14	14	38	6,2
4	№ 2 + 2,0 % ФХЛС-2М	1064	37	9	30	17	20	33	5,9
5	№ 2 + 0,5 % ФХЛС-М	1069	55	7	26	14	14	38	6,1
6	№ 2 + 2,0 % ФХЛС-М	1032	45	12	25	30	40	33	5,8

Примечание: Исходный глинистый раствор приготовлен из Серпуховского глинопорошка марки ПБМВ

Из таблицы 4 видно, что при концентрации 2,5 % масс CaCl₂ ФХЛС-2М сохраняет свою эффективность.

Одним из важных требований современной буровой технологии, является получение композиционных реагентов многофункционального действия для ингибированных растворов. Поэтому нами рассмотрена возможность использования реагента ФХЛС-2М в смесях с порошкообразным силикатом натрия, который в настоящее время комбинируется с углещелочным реагентом.

Изучено влияние реагентов ФХЛС-2М и УЦР (углещелочной реагент) на ингибированные силикатом натрия глинистые растворы при температуре 160 °С (таблица 5).

Таблица 5 - Влияние реагентов ФХЛС-2М и УЩР на параметры ингибированного силикатом натрия глинистого раствора при температуре 160 °С

Состав	Показатели свойств раствора							рН
	ρ , кг/м ³	УВ, с	η , мПа·с	τ_0 , дПа	СНС, дПа		ПФ, см ³ / 30 мин	
					1 мин	10 мин		
Термостатирование при T=160°C, 3 часа								
ИГР + 0,5 % силикат натрия порошкообразный	-	не течет	-	-	-	-	-	10,5
ИГР + 0,5 % (30 % ФХЛС-2М: 70 % силикат натрия порошкообразный)	1089	46	28	34	34	67	15	10,3
ИГР + 0,5 % (30 % УЩР: 70 % силикат натрия порошкообразный)	1097	52	32	42	39	72	16	10,5
Примечание: Исходный глинистый раствор (ИГР) приготовлен из Серпуховского глино-порошка марки ПБМВ с параметрами: УВ = 62 с, ПФ = 18 см ³ /30 мин, СНС 1/10 = 98/142 дПа								

Из таблицы 5 видно, что совместное применение реагентов ФХЛС-2М или УЩР и силиката натрия порошкообразного способствует сохранению условной вязкости в пределах 46 - 52 с и показателя фильтрации 15 - 16 см³/30 мин глинистого раствора, что делает указанные композиции вполне конкурентоспособными при высоких объемных температурах растворов.

С целью уточнения концентраций реагента ФХЛС-2М и силиката натрия порошкообразного при различных объемных температурах раствора выполнен планированный полнофакторный эксперимент типа 2³ при размахе варьирования концентрации реагентов 0,75 - 3,0 % масс и температуры от 20 - 190 °С. По результатам опытов обработанных с использованием программы STATISTICA 10 построен график, отображающий зависимость условной вязкости от температуры для различных концентраций реагентов (рисунок 2).

Из рисунка 2 видно, что более перспективным представляется применение композиции 0,75 % масс реагента ФХЛС-2М и 0,75 % масс порошкообразного силиката натрия, так как при этом, несмотря на широкий интервал изменения температуры (20 - 190 °С), сохраняются рабочие значения условной вязкости исходного глинистого раствора.

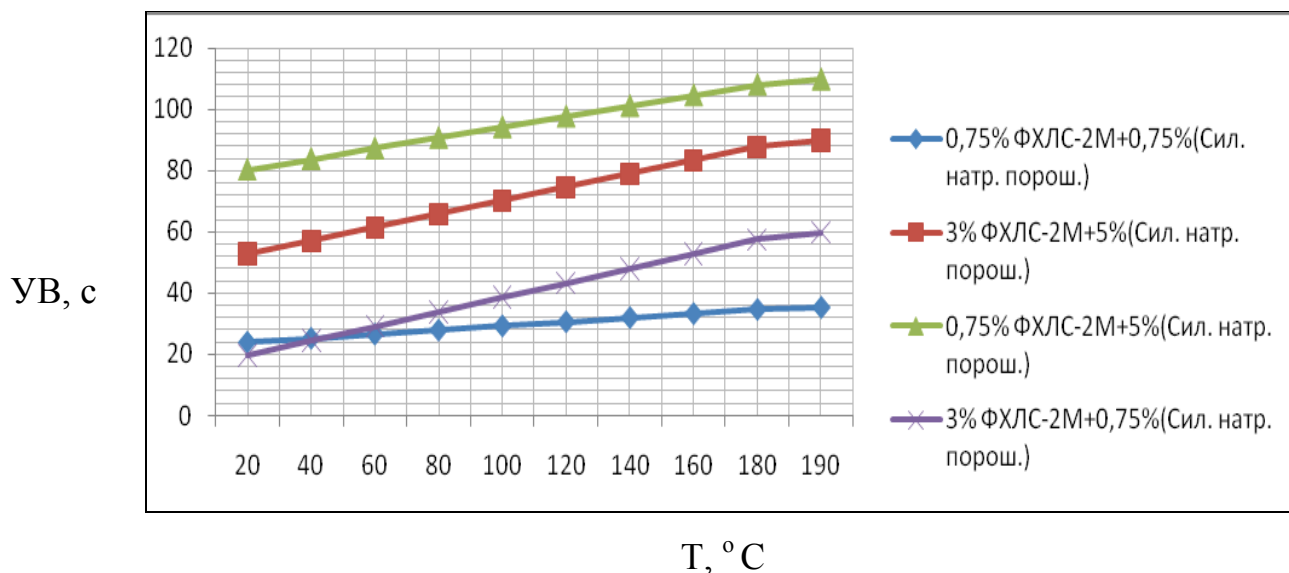


Рисунок 2 - Влияние содержания ФХЛС-2М и порошкообразного силиката натрия на условную вязкость глинистого раствора при различных температурах

Для расширения области применения представленного состава исследовано изменение параметров силикатного глинистого раствора в условиях минерализации (таблица 6).

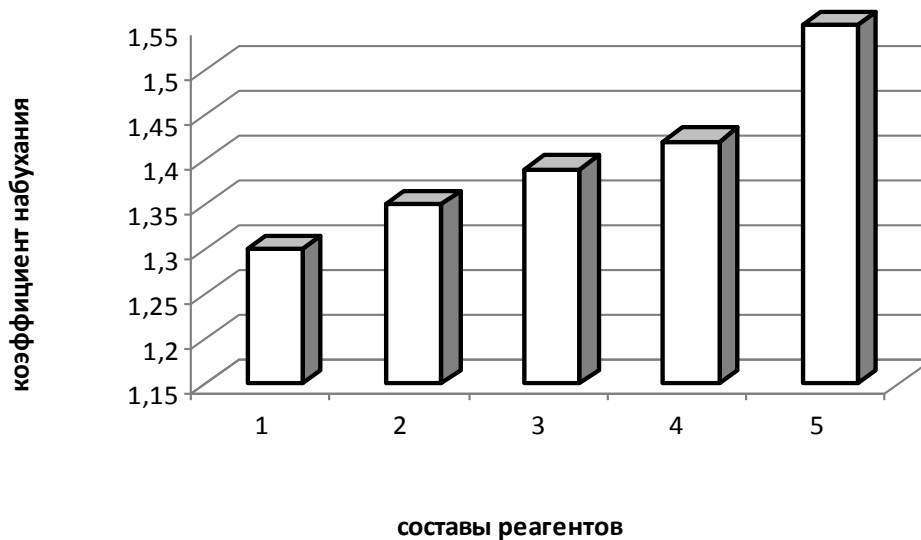
Таблица 6 - Влияние реагентов ФХЛС-2М и УЦР на параметры ингибированного силикатом натрия глинистого раствора в присутствии NaCl

№	Состав раствора	ρ , кг/м ³	УВ, с	$\eta_{пл}$, мПа·с	τ_0 , дПа	СНС, дПа		ПФ, см ³ /30мин	рН
						1 мин	10 мин		
1	Исходный глинистый раствор + 30 % NaCl	1235	не теч	10	32	0	0	40	7,4
2	№ 1 + 0,5 % (30 % ФХЛС-2М: 70% стекло натриевое порош.)	1090	35	23	28	2	9	14	10,4
3	№ 1 + 0,5 % (30 % УЦР: 70 % стекло натриевое порош.)	-	не теч	-	-	-	-	-	10,3

Примечание: Исходный глинистый раствор приготовлен из Серпуховского глинопорошка марки ПБМВ

Полученные результаты таблицы 6 позволяют сделать вывод о том, что ввод реагента ФХЛС-2М в состав ингибированного силикатом натрия глинистого раствора делает возможным использование его в условиях минерализации (до 30 % масс NaCl). Реагент УЦР в данных условиях не работает.

Выполненные исследования показали, что совместное применение силиката натрия и реагента ФХЛС-2М обуславливает возможность регулирования технологических параметров промывочной жидкости при сохранении основных показателей ингибирующих свойств, которые характеризуются, в том числе и коэффициентом набухания глины (рисунок 3).



1 - ИГР + 5 % силикат натрия порош.; 2 - ИГР + 2,5 % (30 % реагент ФХЛС-2М: 70 % силикат натрия порош.); 3 - ИГР + 2,5 % силикат натрия порош.; 4 - ИГР + 2,5 % реагент ФХЛС-2М; 5 – ИГР (бентонит ПБМВ)

Рисунок 3 - Влияние реагентов на коэффициент набухания глины

Из рисунка 3 видно, что коэффициент набухания глины при вводе 2,5 % добавки композиции силиката натрия порошкообразного и реагента ФХЛС-2М составляет не более $K_{\text{наб}} = 1,35$ относительно глинистого раствора $K_{\text{наб}} = 1,53$ и характеризуется некоторым снижением в сравнении с коэффициентом набухания глины при вводе 2,5 % масс добавки силиката натрия порошкообразного $K_{\text{наб}} = 1,37$.

Таким образом, установлено, что ввод реагента ФХЛС-2М обеспечивает устойчивость буровой промывочной жидкости к воздействию температур и минерализации, а совместное применение силиката натрия и реагента ФХЛС-2М обуславливает возможность регулирования технологических параметров

силикатного раствора в диапазоне температур от 20 °С до 190 °С и минерализации до 30 % масс NaCl с сохранением ингибирующей способности.

В пятой главе приведена технологическая схема процесса получения реагента ФХЛС-2М и результаты опытно-промышленных испытаний. Дана оценка экономического эффекта от внедрения разработанного реагента в производство.

Опытная партия ФХЛС-2М была изготовлена на ОАО «Дубитель» и испытана в составе известкового раствора при бурении разведочной скважины № 7 Алябьевского месторождения под эксплуатационную колонну (847 - 2171 м).

Геологический разрез интервала представлен в основном трещиноватыми известняками и доломитами, для которых характерны осложнения в виде поглощения промывочной жидкости, наличия углекислой агрессии и нефтеводопроявлений, а также аргиллитами, склонными к осыпям и обвалам: верейские (1401 - 1438 м) и бобриковские (1920 - 1950 м) отложения.

Применение известкового раствора обусловлено предотвращением всех видов осложнений и возможности проведения геофизических работ без искажения результатов. Однако стабилизация известкового раствора в вышеуказанных условиях крайне затруднена.

Увеличение показателей реологии, показателя фильтрации, рН, а также содержания свободной извести связано с попаданием в раствор цемента, которое привело к коагуляции глинистой фазы; второе значение СНС меньше первого свидетельствует о дестабилизации промывочной жидкости; снижение плотности обусловлено выпадением утяжелителя из раствора. Для восстановления параметров промывочной жидкости произвели его обработку водным раствором реагента ФХЛС-2М.

Параметры раствора до и после обработки ФХЛС-2М и последующего утяжеления представлены в таблице 7, из которой видно, что обработка раствора реагентом ФХЛС-2М позволила стабилизировать систему: снизился показатель фильтрации, реологические параметры соответствуют проектным значениям.

Таблица 7 - Параметры известкового раствора до и после обработки водным раствором ФХЛС-2М

Параметры	Единицы измерения	Значение		
		по проекту	до обработки	после обработки
Плотность раствора	г/см ³	1,14±0,03	1,08	1,12
Условная вязкость	с	45-60	95	55
Пластическая вязкость	мПа·с	18-26	32	18
ДНС	фунт/100фут ²	15-25	42	14
СНС _{10с/10мин}	фунт/100фут ²	(5-10)/(8-20)	12/10	5/11
Показатель фильтрации	мл/30мин	≤6	12,5	7,4
Корка	мм	≤0,5	0,5	0,5
МВТ	кг/м ³	≤35	32	30
Содержание песка	%	≤0,5	0,5	0,5
рН	--	10-11,5	12,5	12,1
Содержание Са ²⁺	мг/л	≤1300	420	360
Содержание твердой фазы	%	не регл.	14,5	9,5
Содержание воды	%	не регл.	85	90
Содержание смазки	%	≥2	0,5	0,5
Содержание свободной извести	кг/м ³	≥2	13,3	10,7

Результаты опытно-промышленных испытаний стали основой для промышленного выпуска и применения указанного реагента ФХЛС-2М, который на сегодняшний день выпускается на ОАО «Дубитель» в промышленных масштабах для буровых предприятий РФ и Туркменистана, а также Республик: Таджикистан, Азербайджан, Беларусь.

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ И РЕЗУЛЬТАТЫ

1 Анализ видов ингибированных глинистых растворов и реагентов – понизителей вязкости, показал, что реагенты на основе модифицированных лигносульфонатов – феррохромлигносульфонатов (ФХЛС), входят в состав большинства промывочных жидкостей. Однако возможность их применения ограничивается высокими температурами (150 - 190 °С), содержанием токсичного хрома (2,0 - 3,5 % масс) и наличием пенообразующей способности, а так же снижением объемов и качества сульфитного лигносульфоната – основного источника сырья.

2 Предложено в качестве перспективного сырья использовать технический лигносульфонат, продукт переработки низкосортного сырья нейтрально-сульфитным способом делигнификации древесины, отвечающий требованиям экологической безопасности и характеризующийся пониженным содержанием основного компонента – лигносульфоната, состоящего преимущественно из низкомолекулярных фракций и наличием нерастворимых веществ, что затрудняет проведение основного процесса модифицирования соединениями хрома и железа.

3 Для получения реагента, способного эффективно регулировать свойства промывочной жидкости усовершенствован основной способ модифицирования нейтрально-сульфитного лигносульфоната соединениями железа и хрома, а для повышения устойчивости промывочной жидкости к температурной и минеральной агрессии введены дополнительные модификаторы: 1 % масс триполифосфата натрия и 1 % масс нитротриметилфосфоновой кислоты.

4 Предложена технологическая схема и определены условия использования нейтрально-сульфитного лигносульфоната при получении опытного реагента ФХЛС-2М. Расход исходных компонентов составил, % масс: лигносульфонат - 95,5; бихромат натрия - 0,5; сульфат железа - 2; НТФ - 1; ТПФ - 1; температура $30 \div 40$ °С; время проведения процесс - 2 ч; рН = $4 \div 5$, что позволило исключить расход серной кислоты, каустической соды и снизить расход бихромата натрия с 2,3 до 0,5 % масс (на 21,7 %). Снижение себестоимости реагента ФХЛС-2М по разработанной технологии составило 27,44 %.

5 Ввод реагента ФХЛС-2М в буровую промывочную жидкость обеспечивает эффективное снижение условной вязкости (до 60 %) и показателя фильтрации (до $8 \text{ см}^3/30$ мин), устойчивость к температурной (до 190 °С) и минеральной агрессии (до 30 % масс NaCl; 2,5 % масс CaCl₂ и 0,2 % масс гашеной извести), отсутствие пенообразующей способности и низкое содержание хрома (не более 0,5 % масс).

6 Ввод реагента ФХЛС-2М в ингибированный силикатом натрия глинистый раствор обуславливает возможность регулирования реологических параметров и показателя фильтрации промывочной жидкости в диапазоне температур от 20 °С

до 190 °С и минерализации (до 30 % масс NaCl) при сохранении ингибирующей способности (снижение коэффициента набухания глин и проницаемости фильтрационной корки глинистого раствора).

7 Разработана и утверждена техническая документация на реагент ФХЛС-2М. Результаты опытно-промышленных испытаний стали основой для производства и применения указанного реагента, который на сегодняшний день выпускается на ОАО «Дубитель» в промышленных масштабах для буровых предприятий РФ и Туркменистана, а также Республик: Таджикистан, Азербайджан и Беларусь.

Наиболее значимые работы по теме диссертации:

- в ведущих рецензируемых научных журналах и изданиях, выпускаемых в РФ, в соответствии с требованиями ВАК Минобрнауки России:

1 Куляшова, И.Н. Исследование комплексообразующих и технологических свойств реагентов для нефтедобычи, получаемых модификацией сульфитных щелоков фосфоновыми группами / И.Н. Куляшова, Г.А. Тептерева, Г.В. Конесев, А.Д. Бадикова и др. // Нефтегазовое дело: электрон. науч. журн./ УГНТУ. 2015. № 1. С. 406-425. URL: http://ogbus.ru/issues/1_2015/ogbus_1_2015_p406-425_KulyashovaIN_ru.pdf.

2 Тептерева, Г.А. Реакционная способность сульфитных щелоков для получения буровых реагентов / Г.А. Тептерева, И.Н. Куляшова, Г.В. Конесев, А.Д. Бадикова и др. // Нефтегазовое дело: электрон. науч. журн./ УГНТУ. 2015. № 3. С. 91-115. URL: http://ogbus.ru/issues/3_2015/ogbus_3_2015_p91-15_TepterevaGA_ru.pdf.

3 Бадикова, А.Д. Влияние таннидности лигносульфоната на показатель разжижения бурового реагента / А. Д. Бадикова, И. Н. Куляшова, Г.А. Тептерева, Ф.Х. Кудашева и др. // Известия ВУЗов, серия Химия и химическая технология.- 2009. - Т. 52, Вып. 4. - С. 69-70.

4 Тептерева, Г.А. Влияние технологических параметров на глубину окисления лигносульфоната в производстве бурового реагента / Г.А. Тептерева, И.Н. Куляшова, А.Д. Бадикова, Ф.Х. Кудашева и др. // Химическая промышленность сегодня. - 2010. - № 2. - С. 44-46.

5 Тептерева, Г.А. Использование хромсодержащего отхода в производстве бурового реагента / Г.А. Тептерева, И.Н. Куляшова, А.Д. Бадикова, Ф.Х. Кудашева и др. // Башкирский химический журнал. - 2008. - Т. 15, № 4. - С. 111.

6 Бадикова, А.Д. Лигносульфонаты нейтрально-сульфитного способа варки как перспективное сырье для получения буровых реагентов / А.Д. Бадикова, И.Н. Куляшова, Ф.Х. Кудашева // Башкирский химический журнал. - 2014. - Т. 21, № 1. - С. 64-66.

7 Бадикова, А.Д. Оценка распределения частиц по размерам в лигносульфонатном сырье и буровых реагентах на его основе методом лазерной дифракции / А.Д. Бадикова, И.Н. Куляшова, Ф.Х. Кудашева, Р.А. Ялалова и др. // Башкирский химический журнал. - 2015. - Т. 22, № 2. - С. 69-73.

- монографии:

8 Бадикова А.Д. Совершенствование процесса получения хромлигносульфонатных буровых реагентов: монография / А.Д. Бадикова, Г.А. Тептерева, И.Н. Куляшова, Ф.Х. Кудашева и др. - Уфа: РИЦ БашГУ, 2015.-108 с.

- в патентах РФ:

9 Пат. 2375404 РФ, МПК С09К8/02, С09К8/10, С08Н5/04, С08В15/06, С08Л97/02. Способ получения бурового реагента / И.Н. Куляшова, Ф.Х. Кудашева, А.Д. Бадикова, Г.А. Тептерева и др. - № 2008126369/04; заяв. 27.06.08; опубл. 10.12.09, Бюл. № 34. - 3 с.

10 Пат. 2555023 Российская Федерация, МПК С 09К 8/04. Реагент для обработки буровых растворов / И.Н. Куляшова, Ф.Х. Кудашева, А.Д. Бадикова, Р.Н. Гимаев. - № 2014103095/05; заявл. 29.01.14; опубл. 10.07.15, Бюл. № 19. - 3 с.

11 Пат. 2574659 РФ, МПК С 09К 8/03. Способ получения реагентов для обработки буровых растворов / И.Н. Куляшова, Ф.Х. Кудашева, А.Д. Бадикова, Р.Н. Гимаев и др. - № 2015100383/03; заявл. 12.01.2015; опубл. 10.02.2016, Бюл. № 4. - 3 с.

- в материалах конференций:

12 Бадикова, А.Д. Усовершенствование способа получения бурового реагента / А.Д. Бадикова, Г.А. Тептерева, И.Н. Куляшова // Химические реактивы, реагенты и процессы малотоннажной химии: материалы XXI междунар. науч.-техн. конф. - Уфа: УГНТУ, 2008 - С. 48.

13 Бадикова, А.Д. Влияние состава сырья на качественные характеристики бурового реагента / А.Д. Бадикова, Г.А. Тептерева, И.Н. Куляшова, Ф.Х. Кудашева // Актуальные проблемы технических, естественных и гуманитарных наук: материалы междунар. науч.-техн. конф. - Уфа: УГНТУ, 2008. - С. 93-94.

14 Куляшова, И.Н. Исследование возможности получения термостойких реагентов на основе лигносульфонатов, полученных различными способами варки/ И.Н. Куляшова, А.Д. Бадикова, Г.А. Тептерева // Актуальные проблемы науки и техники: сб. тр. V междунар. заоч. науч.-практ. конф. молодых ученых. - Уфа: УГНТУ, 2012. - С. 247-248.

15 Куляшова, И.Н. Поверхностно-активные свойства лигносульфонатов и буровых реагентов на их основе / И.Н. Куляшова, Г.А. Тептерева, А.Д. Бадикова, Ф.Х. Кудашева // Практические аспекты нефтепромысловый химии: тезисы докл. V всерос. науч.- практ. конф. - Уфа, 2015. - С.134-136.