

УДК 662.73

ОПЫТНО-ПРОМЫШЛЕННАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛИМЕРГУМАТНЫХ БУРОВЫХ РЕАГЕНТОВ

© 2020 г. Е. Г. Горлов^{1,*}, Ю. Н. Мойса^{2,**}, Ф. Н. Стрижко^{3,***}

¹ ФГУП Институт горючих ископаемых — научно-технический центр по комплексной переработке твердых горючих ископаемых (ФГУП ИГИ), 119071 Москва, Россия

² ООО “НПО “Химбурнефть”, 350063 Краснодар, Россия

³ ООО “Инверсрегионстрой”, 127422 Москва, Россия

*e-mail: gorloveg@mail.ru

**e-mail: HBN2005@yandex.ru

***e-mail: strizhko@list.ru

Поступила в редакцию 29.04.2019 г.

После доработки 20.08.2019 г.

Принята к публикации 04.10.2019 г.

Проведен выбор сырьевой базы бурых углей для производства термостойких полимерлигнитных химических реагентов на основании сравнения технологических показателей РВО, обработанных различными наномодифицированными комплексными порошкообразными полимерлигнитными химическими реагентами. На базе УЩР разработаны высокотермостойкий понизитель фильтрации, комплексный низкотоксичный разжижитель и комплексный ингибитор сланцев, глин, глинистых минералов и стабилизатор неустойчивых отложений глин и аргиллитов.

Ключевые слова: *бурые угли, переработка в УЩР, технологический комплекс, наномодифицированные комплексные добавки, химические реагенты для бурения*

DOI: 10.31857/S002311772001003X

К числу широко применяемых в практике бурения скважин на нефть и газ полимеров относятся “рандомизированные” полимеры природного происхождения, в частности термостойкие полимерлигнитные химические реагенты (ХР) на основе гуминовых кислот (ГК).

В буровом растворе на водной основе (РВО) полимерлигнитные ХР благодаря ГК находятся в развернутом состоянии, принимая линейные гибкие коллоидные формы вследствие полианионного окружения ароматического каркаса макромолекулы с обменной емкостью фрагментов ГК до 650 мг-экв. и более в 100 г сухого вещества [1]. В присутствии полимеров при повышении концентрации ГК макромолекулы агрегируют с образованием ассоциатов, приобретают глобулярную форму сферических частиц с размерами 100–200 А [2].

Анализ угольных бассейнов РФ показал, что наибольшее содержание ГК содержится в буром угле Тюльганского месторождения Южно-Уральского бассейна (50–60%), среднее содержание ГК свойственно углям Бородинского месторождения Канско-Ачинского бассейна (28–40%) и наименьшее количество гуминовых кислот содержат бурые угли Подмосковского бассейна (20–35%).

В табл. 1 приведены данные по содержанию функциональных групп, ответственных за модификацию физико-химических и технологических свойств полимерлигнитных ХР в РВО.

Окончательный выбор сырьевой базы бурых углей для производства термостойких полимерлигнитных ХР был проведен на основании сравнения технологических показателей РВО, обработанных различными наномодифицированными комплексными порошкообразными полимерлигнитными ХР.

Установлено, что лучший комплекс технологических и физико-химических свойств полимерлигнитных ХР как стабилизаторов РВО обладают бурые угли Канско-Ачинского (Березовское и Бородинское месторождения) и Южно-Уральского (Тюльганское месторождение) бассейнов. Окисленные бурые угли Канско-Ачинского угольного бассейна в большей степени пригодны для приготовления разжижителей РВО, а бурые угли Подмосковского угольного бассейна целесообразно использовать для получения модифицированных полимерлигнитных ХР консолидирующего типа (табл. 1).

Определение показателей качества угля проводили по следующим стандартным методикам:

Таблица 1. Функциональный состав ГК бурых углей, мг-экв/г

Бассейн, месторождение	COE	Ph-OH	–COOH
Канско-Ачинский бассейн:			
Березовское	9.0	3.2	5.8
Березовское (окисленный уголь)	9.3	7.0	2.3
Бородинское	7.5	2.5	5.0
Южно-Уральский бассейн:			
Тюльганское	8.9	4.0	4.9
Бабаевское	9.2	3.8	5.4
Подмосковный бассейн:			
Грызловский	7.6	3.2	4.4
Бельковская	8.5	4.5	4.0
Днепровский бассейн:			
Светлопольская	8.0	3.7	4.3
Бандуровский	7.5	4.5	3.4

а) влажность (W^p) – ГОСТ 27314-91 (ИСО 583);

б) зольность (A^a) – ГОСТ 11022-90 (ИСО 1171);

в) выход ГК – ГОСТ 9517-76;

г) гранулометрический состав – ГОСТ 2093-82;

д) содержание СаО и MgO – ГОСТ 10538-87.

На основании проведенных экспериментов по подбору оптимальных свойств УЩР разработаны стандартные показатели для УЩР (табл. 2).

В промышленности полимерлигнитные ХР можно получать либо жидкофазным, либо твердофазным способом. Была разработана технология непрерывного процесса получения порошко-

Таблица 2. Стандартные показатели УЩР для буровых реагентов

Показатель	Норма
Содержание влаги, %, не более	35.0
Зольность, %, не более	35.0
Выход гуминовых кислот на органическую массу угля, %:	
не менее	25.0
не более	50.0
Содержание СаО и MgO в сумме в золе, %, не более	20.0

образных, экологически безопасных полимерлигнитных ХР для РВО твердофазным способом.

Первоначально была отработана технология получения балластного гуматов натрия и калия (УЩР) из бурых углей. В табл. 3 представлены экспериментальные данные по влиянию параметров сушки бурых углей на свойства получаемых УЩР. В табл. 4 показано влияние гранулометрического состава бурых углей на получение УЩР и на показатель фильтрации буровых растворов. В табл. 5 приведена зависимость степени взаимодействия ГК бурого угля Канско-Ачинского бассейна (Березовское месторождение) от времени реакции со щелочью NaOH и различной дисперсности угля при температуре 60°C и соотношении уголь : щелочь = 6 : 1. При влажности угля в пределах 6–12% и плотности каустической соды 1440–1460 кг/м³ полного взаимодействия ГК с едким натром при этой температуре не наблюдается даже через сутки, если средняя дис-

Таблица 3. Влияние параметров сушки на получение УЩР на Жилевской ОПОФ

Пример	Газовоздушная смесь				Угleshелочная смесь						
	температура, °C			кислород, % об.	уголь		соотношение уголь : каустик	температура на выходе, °C	влажность, %	содержание щелочи. мас. %	
	под решеткой	в слое	перед циклоном		°C	W^a , %				общее	избыток
(№ угля по табл. 1)											
1	180	110	60	20.0	48	8.0	4	82	24	17.2	1.2
2	190	112	68	19.2	55	6.0	3	87	26	18.1	0.6
3	195	114	75	17.7	68	9.0	3	89	25.5	17.9	0.5
4	190	115	78	18.5	57	7.3	4	85	22.4	16.7	1.8
5	200	120	83	16.7	72	5.4	4	91	26.5	16.2	0.9
6	200	118	85	16.0	70	5.8	3	90	28.9	18.6	2.4
7	185	111	65	19.0	61	7.5	4	86	27.0	16.7	1.4

Таблица 4. Характеристика образцов буроугольных реагентов на порошкообразный УЩР

Номер	Фракционный состав, мас. %			Массовая доля, %			Показатель фильтрации 10%-ной водной суспензии, см
	0—0.2 мм	0.2—3 мм	более 3 мм	влага	щелочь		
					общее	избыток	
1	1.5	97.7	0.8	22.4	17.5	1.0	7.0
2	2.1	97.7	0.2	24.5	18.2	0.5	5.0
3	0.6	98.7	0.7	24.8	18.0	0.3	4.0
4	1.3	97.4	1.3	20.8	17.1	1.2	7.0
5	0.8	98.3	0.9	25.7	16.5	0.6	4.5
6	1.7	97.1	1.2	28.0	18.7	1.8	5.5
7	1.4	98.0	0.6	26.4	17.0	0.9	6.0

Примечание: Номера 1, 4 – Грызловский разрез; 2, 5 – Березовский разрез; 3, 7 – Бородинский разрез; 6 – Тюльганский разрез.

Таблица 5. Влияние дисперсности бурого угля на степень взаимодействия ГК со щелочью (% от исходной концентрации NaOH)

Дисперсность угля, мкм	Степень взаимодействия за время, мин							
	20	40	60	80	100	140	180	1440
600	40	60	72	80	86	89	91	98
80	23	44	58	66	72	80	85	89
50	18	31	43	54	61	71	79	85

персность угольного порошка меньше 60 мкм. Для обеспечения качества буроугольного щелочного реагента и выбора технологической схемы его производства важно знать период полупревращения вещества.

Из полученных данных (табл. 5) следует, что этот период для фракции угля с дисперсностью 600 мкм составляет 30 мин, для фракции с дисперсностью 80 мкм¹ – 50 мин, а для фракции с дисперсностью 50 мкм – более 70 мин. Использование в технологическом процессе угольного порошка крупностью 0–1.5 мм и повышение температуры реакции до 80°C позволили сократить период полупревращения до 22 мин и обеспечить минимальный избыток щелочи в порошкообразном буроугольном реагенте.

Установлено, что использование в технологическом процессе температуры реакции до 80°C позволило оптимизировать процесс с применением технологии механоактивации и обеспечить минимальный расход ингредиентов в модифицированном полимеругольном ХР. Методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) обнаружено накопление парамагнитных центров (ПМЦ) в углях при механохимической активации,

характеризующее появление свободных радикалов ($R^{\bullet}$). Для этих ПМЦ бурого угля в присутствии модифицирующих ингредиентов возможно прохождение следующих реакций:

восстановления $R^{\bullet} + H^{\bullet} \rightarrow RH$,

окисления $R^{\bullet} + O_2 \rightarrow ROO^{\bullet} \rightarrow ROOH$,

димеризации $R^{\bullet} + r \rightarrow Rr$,

сульфирования $2R^{\bullet} + S_8^{\bullet} \rightarrow R-(S_8)-R$,

фенолирования $2R^{\bullet} + ph\ OH \rightarrow RH + ROph$,

аминирования $2R^{\bullet} = Ar_2NH \rightarrow RH + RNaAr_2$ и др.

Перечисленные реакции протекают на заключительной стадии модификации в присутствии олигомерных и полимерных ингредиентов производства серии новых термостойких полимерлигнинных ХР. При этом амфолитная природа ГК является благоприятным фактором межмолекулярного взаимодействия с полиэлектролитами полианионного и амфолитного характера (КМЦ, ПАЦ, ПАА, Гипан), применяемыми в бурении, способствует ассоциативному соединению этих макромолекул и обеспечивает разжигающее действие гуматов по отношению к буровым и тампонажным растворам [3, 4]. Высокая термостабиль-

Таблица 6. Технологические показатели РВО до и после обработки ВТПФ и температурного воздействия

Состав раствора	Плотность, г/см ³	pH	$\Phi_{30}/\Phi_{НТР}$, см ³	УВ, с	Угол $\theta_{600/300}$, град	PV, МПа·с (сПз)	УР, фунт/100 фут ²	Gels, 10с/10мин, фунт/100 фут ²
Влияние ВТПФ на технологические характеристики РВО								
Исходный РВО	1.10	8.5	7.2	78	45/31	14	15.7	5.2/7.6
Исходный РВО + 1.5% ВТПФ	1.12	8.8	4.5	87	74/48	26	22.7	4.9/5.18
Влияние температуры на фильтрационные и структурно-реологические характеристики РВО								
Исходный РВО	1.10	8.3	7.8	84	48/31	17	14.9	6.3/8.0
Исходный РВО + 1.5% ВТПФ	1.12	8.7	4.8/15	92	81/55	26	29	5.0/6.3
Исходный РВО + 1.5% ВТПФ (после прогрева при 85°C, 8 ч)	1.12	8.6	4.6/14	86	77/51	26	27	4.5/5.5

ность полимерной системы, содержащей гуматы, поддерживается благодаря антиокислительной способности фенольных гидроксидов и азотсодержащих групп ГК, уменьшающих на 30–50% необратимую термоокислительную и механодеструкцию модифицирующих акриловых и полисахаридных реагентов. В табл. 6 приведены некоторые технологические параметры РВО по российскому стандарту ГОСТ Р 56946-2016 (ISO13500:2008), которые включают в себя показатели условной вязкости (УВ, с), пластической вязкости (ПВ, мПа·с), статического напряжения сдвига (СНС, через 10 с и 10 мин покоя), динамического напряжения сдвига (ДНС, дПа), потери фильтрата (водоотдачи за 30 мин, см³), pH и другие показатели материалов для приготовления буровых растворов [5].

В опытно-промышленных условиях отработана технология наноструктурного модифицирования термостойких полимергуматных ХР различного функционального назначения для применения в буровых растворах:

высокотермостойкий понизитель фильтрации (ВТПФ) и стабилизатор реологических свойств бурового раствора, зарубежными аналогами которого являются “*SHALE-CHEK*”, “*POLY RX*” *M-I Drilling Fluids* (США), “*Polydrill®*”, *BASF* (Германия);

низкотиксотропный разжижитель (НТР) – понизитель вязкости буровых растворов зарубежными аналогами которого являются “*SPERSERNE – SF*” *M-I Drilling Fluids* (США); “*BORRE-THIN CFL*” (Borregaard, Норвегия);

ингибитор сланцев и неустойчивых глинистых отложений (ИСГ), зарубежными аналогами которого являются ХР асфальтенового ряда марок “*SULFATROL*”, “*SOLTEX*” (США).

Исследование первого полимергуматного ХР – высокотермостойкого понизителя фильтрации

(ВТПФ), в концентрациях от 0.5 до 3.0% в РВО показали, что оптимальная концентрация в буровом растворе достигается при добавке 1.5 мас. %, которая обеспечивает стабильное сохранение технологических свойств РВО по показателям фильтрации и структурно-реологических свойств до и после прогрева при температуре 85°C в течение 8 ч (табл. 6).

Второй новый полимергуматный ХР – комплексный низкотиксотропный разжижитель НТР, эффективно регулирует вязкостные и структурно-реологические свойства пресных и минеральных буровых растворов, обладает разжижающим эффектом и стабилизирует фильтрационные свойства бурового раствора при повышенных температурах. Так, стендовыми испытаниями утяжеленного полимерглинистого бурового раствора (скв. № 25 Серноводская НК “Роснефть”) плотностью 2.10 г/см³ установлено, что обработка 3 мас. % НТР обеспечила снижение структурно-реологических показателей: от повышенных запредельных значений СНС_{10с/10мин} до оптимальных значений (*Gels*), равных 54/108 фунт/100 фут², и снижение (улучшение) фильтрационных свойств раствора – показателя фильтрации до значения 1.0 см³ за 30 мин при 0.7 МПа (табл. 7).

Третий продукт ИСГ – комплексный ингибитор сланцев, глин, глинистых минералов и стабилизатор неустойчивых отложений глин и аргиллитов является наномодифицированным комплексным ХР на основе бурого угля, органических ингибиторов глин, битуминизированных и кремнийорганических модифицирующих добавок (табл. 8).

Исследования показали, что полимергуматный ингибитор сланцев и неустойчивых глинистых минералов ИСГ при воздействии на неустойчивые кыновские отложения глинистых и аргиллитовых минералов (Республика Татарстан)

Таблица 7. Основные технологические и физико-химические показатели полимерглинистых растворов, содержащих полимергуматный разжижитель НТР

Показатель	Условное обозначение, размерность	Исходный глинистый раствор, содержащий 10% ОСМА	Исходный глинистый раствор +1% НТР
Температура раствора	°С	+23.0	+23.0
Плотность на ВРП-1 (± 0.01 г/см ³)	ρ , г/см ³	1.08	1.08
Условная вязкость на ВВ-1 (± 0.5 с)	УВ ^{700/500} , с	94	68
Водоотдача за 30 мин при 0.7 МПа (± 0.5 см ³) по АНИ	Φ_{30} , см ³	13.2	7.5
Статическое напряжение сдвига при 3 об/мин через 10 с/через 10 мин покоя ($\pm 2.0\%$) ФАНН	СНС _{10с/10м} , дПа	124/143	7/12
Пластическая (структурная) вязкость ($\pm 4.0\%$) ФАНН	$\eta_{пл}$, мПа·с (сПз)	11	8
Предельное динамическое напряжение сдвига ($\pm 4.0\%$) ФАНН	τ_o , дПа	95	19
Толщина глинистой корки	$K_{гд}$, мм	1.0	1.0
Показатель концентрации ионов водорода (рН)	рН	8.36	8.96
Концентрация твердой фазы, реторта, модель 87101 ФАНН по АНИ	с, об. %	10.0	10.0
Содержание смазки	%	0.0	0.0
Концентрация коллоидных частиц	с, об. %	2.6	2.55
Абсорбционная емкость по методу МВТ (содержание коллоидных) модель OFI 168-00	C_k , кг/м ³	37.05	32.1
Показатель нелинейности	n	0.76	0.73
Коэффициент консистенции	K , Па·с ^{n}	0.67	0.80
Удельное электрическое сопротивление	R , Ом·м	0.93	0.62
Показатель увлажняющей способности	P_o , см/ч	2.44	2.89
Коэффициент трения бурового раствора по АНИ на EP/Lubricity Tester, 16.95 Нм	$K_{тр}$	0.22	0.22
Коэффициент трения глинистой корки на ФСК4Э (15 мин)	$K_{тр}$	0.53	0.47
Фильтрация НРНТ по АНИ при 165°С, 3.0 МПа	$\Phi_{НРНТ}$, см ³	14.0	12.6

Таблица 8. Технические характеристики ингибитора сланцев и глин ИСГ

Показатель качества	Нормативные требования
Внешний вид	Порошок темно-бурого цвета
Массовая доля влаги, %, не более	30.0
Показатель ингибирующего действия 3%-ного водного раствора ХР, не более, см/ч	2.80
Водородный показатель (рН) 1%-ного водного раствора	7.0–9.5
Растворимость в воде, мас. %, не менее	70

в рецептуре хлоркалиевого биополимерного бурового раствора, обеспечивает эффективное ингибирование, достигается минимальное увеличение размеров контрольного образца глинистого

минерала на тестере продольного набухания OFITE “SWELLMETER” улучшенные на 35–40% по сравнению с применяемым исходным биополимерным буровым раствором.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Опытно-промышленные марки термостойких полимергуматных хмреагентов сертифицированы, имеют полный комплект технической документации (технические условия, сертификаты соответствия, паспорта безопасности) и относятся к 4-му классу “Малоопасные вещества” по ГОСТ 12.1.007-7.

В настоящее время все указанные термостойкие полимергуматные ХР приняты на опытно-промышленное тестирование в рецептурах РВО, применяемых в условиях высоких температур и пластовых давлений, и рекомендованы к внедрению при бурении разведочных и эксплуатационных нефтегазовых скважин в различных горно-геологических условиях России и Зарубежья.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Орлов Д.С. Химия почв. М.: Изд-во МГУ, 1985. 376 с.
2. Schnitzer M., Skinner S.J.M. Organometallik interactions in soils 4. Carboxyl and hidroxy groups in organic matter and metal retention // Soil Sci. 1966. V. 102. P. 361–365.
3. Лиштван И.И., Король Н.Т. Основные свойства торфа и методы их определения. Минск: Наука и техника, 1975. 319 с.
4. Алишанян В.Р., Вахрушев Л.П., Гаврилов Б.М., Дадика Л.А., Мойса Ю.Н., Пеньков А.И. Физико-химические свойства метакриловых сополимеров, пластифицированных гуматам // Тез. докл. на 2-й научн.-техн. конф. по пластификации полимеров. Казань, 1984. С. 101.
5. ГОСТ Р 56946-2016 “Нефтяная и газовая промышленность. Материалы буровых растворов. Технические условия и испытания” (модифицированный по отношению к международному стандарту ИСО 13500:2008).