

ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАРУБЕЖНЫХ ЛИГНОСУЛЬФОНАТНЫХ РЕАГЕНТОВ - РАЗЖИЖИТЕЛЕЙ БУРОВЫХ РАСТВОРОВ

Петров Н.А., Давыдова И.Н., Акодис М.М., Комкова Л.П., Мамаева О.Г.

ООО «Специальные технологии Западной Сибири», г.Ноябрьск

ОАО «Сибнефть-Ноябрьскнефтегаз», г.Ноябрьск

ОАО «Азимут», г. Уфа

Уфимский государственный нефтяной технический университет

Из отечественных реагентов-разжижителей буровых растворов наиболее известными являются нитролигнин, водорастворимая модификация нитролигнина - игетан, полифенольный лесохимический реагент (ПФЛХ), сульфит-спиртовая барда (ССБ), сульфит-дрожжевая бражка (СДБ), окисленный и хромзамещенный лигносульфонат – окзил, феррохромлигносульфонат (ФХЛС), фосфорнокислые соли натрия (фосфаты, полифосфаты), нитрилотриметилфософоновая кислота (НТФ) и др. [1,2].

Перечисленные реагенты в основном предназначены для разжижения буровых растворов (в частности снижения структурно-реологических параметров), загустевших в результате поступления в них разбуриваемых глинистых пород. Некоторые из них, например ССБ, также разжижают глинистые растворы, загустевшие и от коагулирующего воздействия электролитов. А окзил и ФХЛС предназначены в тоже время и для борьбы с загущением глинистых дисперсных систем от действия температуры. Кроме того, окзил и ФХЛС используются для снижения фильтрации пресных и среднеминерализованных растворов.

Оптимальное действие указанные реагенты обычно проявляют при несколько повышенном уровне рН. Поэтому при обработке буровых растворов их (кроме НТФ) традиционно вводят в виде водно-щелочных растворов. Характерным для отечественных лигносульфонатных реагентов является то, что они вызывают усиленное пенообразование. Практически всегда они используются совместно с пеногасителями [1].

В последние годы появилось много реагентов, предлагаемых российскими и зарубежными фирмами для управления свойствами буровых растворов. Так, например фирмой Borregaard Ind.,Limited (Финляндия) представлена серия лигносульфонатных реагентов Borresol CLS, FCR и FCL.

В условиях Западной Сибири, в частности Ноябрьского региона, в настоящее время не стоит остро проблема в разжижении полимерглинистых растворов нормальной плотности. Широкое применение ингибиторов гидратации глин и своевременная очистка бурового раствора совершенной системой очистки от избытка твердой фазы позволяют избежать осложнений по загущению нарабатываемого раствора. Однако необходимость в реагентах-разжижителях возникает при попадании цементного раствора и измельченных частиц цементного камня в процессе цементирования и разбуривания цементного стакана, а также при бурении на утяжеленных буровых растворах. Для этих двух указанных направлений и проводились исследования реагентов Borresol.

Представленная информация фирмой Borregaard Ind., Limited о лигносульфонатных реагентах Borresol приведена в табл.1.

Таблица 1

Информационная справка о химических реагентах
серии Borresol CLS, FCR и FCL (Финляндия)

№, п.	Название, назначение	Описание	Спецификация
1	2	3	4
1.	Borresol CLS-модифицированный хром-лигносульфонатный разжижитель для водных буровых растворов	В состав входит модифицированный хром-лигносульфонат, полученный из очищенного остатка. Сыпучий, темно-коричневый порошок	Содержание, %: сухого вещества - $93,0 \pm 2,0$; хрома - $4,1 \pm 0$; рН 10%-го раствора - $3,5$
2.	Borresol FCR-модифицированный феррохром-лигносульфонатный разжижитель для водных буровых растворов	Модифицированный ферро-хромлигносульфонат из очищенного лигносульфонатного остатка. Сыпучий темно-коричневый порошок	Содержание, %: сухого вещества - $93,0 \pm 2,0$; железа - $2,0 \pm 0,3$; хрома - $3,2 \pm 0,3$; рН 10%-го раствора - $3,5$
3.	Borresol FCL-модифицированный феррохром-лигносульфонатный разжижитель для водных буровых растворов	Модифицированный ферро-хромлигносульфонат из очищенного лигносульфонатного остатка. Сыпучий темно-коричневый порошок	Содержание, %: сухого вещества - $93,0 \pm 2,0$; железа - $5,0 \pm 0,5$; хрома - $2,3 \pm 0,3$; рН 10%-го раствора - $3,5$

Модификация Borresol CLS сходна с отечественным окзилем, а Borresol FCR и FCL – с ФХЛС.

Влияние добавок реагентов на параметры раствора изучались на искусственно приготовленной бентонитовой суспензии и на отечественном буровом растворе. Обработка бентонитовой суспензии лигносульфонатными реагентами в сухом виде вызвала резкое увеличение вязкости. Поэтому были приготовлены по аналогии с отечественным опытом работы с данными видами реагентов водно-щелочные (в.-щ.) растворы (табл.2).

Таблица 2

Водно-щелочные растворы реагентов класса Borresol

№, п.	Состав раствора	Количество, г	pH раствора
1.	Borresol CLS	10	10,50
	NaOH	1,5	
	Вода	100	
2.	Borresol FCR	10	10,02
	NaOH	1,5	
	Вода	100	
3.	Borresol FCL	10	9,67
	NaOH	2	
	Вода	100	

Последующая обработка бентонитовой суспензии и бурового раствора со скважины Спорышевского месторождения (куст 34, забой 1970 м, обработан химреагентами: Кем-Пак, Тилоза, ГКЖ, К-Луб, Флотореагент-Оксаль, Пентор-2001) проводилась щелочными растворами лигносульфонатных реагентов. Полученные данные по обработке растворов приведены в табл.3 и 4.

Необходимо отметить, что прослеживается общая тенденция лигносульфонатных реагентов Borresol по разжижению глинистых растворов. Тем не менее однозначного действия реагентов не происходит, отдельные данные

появляются с явно противоположным влиянием и/или нестабильны в характере проявления (непредсказуемы при изменении концентрации реагентов). Так структурно-механические свойства бентонитовой суспензии с водно-щелочным раствором реагентов Borresol однозначно уменьшаются, хотя и нет стабильной зависимости при изменении концентрации реагентов. А условная вязкость бентонитовой суспензии, кроме одного случая (табл.3, п.2) наоборот увеличилась. Причем, в том случае когда условная вязкость понижается или остается еще на достаточно низком уровне, параметры пластической вязкости раствора повышены и наоборот.

Видимо это является результатом конкурентного проявления взаимопротивоположного действия щелочных и кислых сред вводимых водно-щелочных растворов реагентов Borresol. В зависимости от того какой из механизмов по кинетике в конкретном случае локально и в целом преобладает от этого в конечном счете зависит результат. В этом и недостаток данных видов реагентов: в сухом товарном виде, как выше указывалось, их применять невозможно, а в составе водно-щелочного раствора управлять свойствами затруднительно из-за нестабильности проявления свойств.

Влияние водно-щелочных растворов Borresol на естественный буровой раствор, в отличие от искусственно приготовленного, сказывается более благоприятно. Если не завышать концентрации вводимых реагентов, то все структурно-реологические параметры изменяются в благоприятном направлении – в сторону уменьшения. Нецелесообразно вводить 5 % всех типов растворов Borresol, поскольку помимо того, что структурно-реологические параметры начинают вновь увеличиваться, также увеличивается и толщина глинистой корки.

Существенного влияния водно-щелочных растворов реагентов Borresol на показатель фильтрации, как бентонитовой суспензии, так и бурового раствора не отмечено. Однако выявлено положительное свойство – уменьшение липкости глинистой корки, сформированной из естественного бурового раствора.

Таблица 3

Влияние реагентов Borresol CLS, FCR и FCL на свойства бентонитовой суспензии

№, п.	Вид обработки	Параметры раствора									
		УВ, с	ρ , кг/м ³	ПФ, см ³ /30мин	К, мм	рН	СНС _{1/10} , дПа	τ_0 , дПа	η , мПа·с	$\eta_{эф.}$, мПа·с	Л, град.
1.	Бентонитовая суспензия (БС)	60	1070	10,5	3,0	9,51	69/180	108	7	25	8,5
2.	БС + 1 % р-ра CLS	56	1070	10,5	3,0	9,28	32/35	45	11	18	10,0
3.	БС + 2 % р-ра CLS	120	1070	10,5	3,0	9,38	57/71	90	5	20	8,5
4.	БС + 5 % р-ра CLS	кап.	1070	11,0	3,5	9,24	42/65	68	7	18	9,5
5.	БС + 1 % р-ра FCR	64	1070	10,0	3,0	9,20	29/30	24	11	15	8,0
6.	БС + 2 % р-ра FCR	84	1070	10,5	3,0	9,23	42/45	56	8	17	9,0
7.	БС + 5 % р-ра FCR	108	1070	9,0	3,0	8,85	45/47	60	7	15	-
8.	БС + 1 % р-ра FCL	240	1070	10,5	3,0	9,18	54/55	72	6	18	7,0
9.	БС + 2 % р-ра FCL	88	1070	10,0	3,0	9,09	59/60	59	7	17	8,0
10.	БС + 5 % р-ра FCL	116	1070	9,0	3,0	8,61	52/69	72	7	19	-

Примечание: УВ – условная вязкость, ρ - плотность, ПФ- показатель фильтрации, К – толщина корки, рН – водородный показатель, СНС_{1/10} статическое напряжение сдвига через 1 и 10 минут, τ_0 – динамическое напряжение сдвига, η – пластическая вязкость, $\eta_{эф.}$ - эффективная вязкость, Л – липкость глинистой корки.

Таблица 4

Влияние реагентов Borresol CLS, FCR и FCL на свойства естественного бурового раствора

№, п.	Вид обработки	П а р а м е т р ы р а с т в о р а									
		УВ, с	ρ , кг/м ³	ПФ, см ³ /30мин	К, мм	рН	СНС _{1/10} , дПа	τ_0 , дПа	η , мПа·с	$\eta_{эф}$, мПа·с	Л, град.
1.	Бентонитовый раствор (БР)	48	1160	7,0	2,0	8,54	2/25	21	10	13	18
2.	БР + 1 % р-ра CLS	34	1160	7,0	2,0	8,55	2/19	15	9	11	16
3.	БР + 2 % р-ра CLS	36	1160	7,5	2,0	8,46	0/20	15	9	11	8
4.	БР + 5 % р-ра CLS	44	1160	7,5	3,0	8,58	15/49	23	9	13	11
5.	БР + 1 % р-ра FCR	40	1160	7,5	2,0	8,55	2/13	12	10	12	10
6.	БР + 2 % р-ра FCR	35	1160	7,5	2,0	8,41	0/17	15	11	13	9
7.	БР + 5 % р-ра FCR	48	1160	6,0	3,0	8,23	2/20	12	7	9	9
8.	БР + 1 % р-ра FCL	26	1160	6,5	1,5	8,66	0/8	14	8	10	13
9.	БР + 2 % р-ра FCL	28	1160	6,5	1,5	8,56	0 /13	11	8	10	10
10.	БР + 5 % р-ра FCL	48	1160	8,0	3,0	8,26	7/27	18	10	13	10
Примечание: расшифровка условных обозначений параметров дана в табл. 3											

Вспенивание бентонитовой суспензии с исходной УВ=60 с определяли по изменению плотности (пикнометром) до и после ввода водно-щелочных растворов реагентов Borresol. Обработанная бентонитовая суспензия перемешивалась на высокоскоростной (5000 мин⁻¹) лабораторной мешалке в течение 1 мин. Результаты экспериментов представлены в табл.5.

Таблица 5

Вспенивающая способность лигносульфонатных реагентов
Borresol CLS, FCR и FCL

№, п.	Вид обработки	Плотность, ρ, кг/м ³ , до/после вспенивания
1.	Бентонитовая суспензия (УВ=60 с)	1070/1010
2.	БС + 1% в.-щ. р-ра CLS	1070/870
3.	БС + 2% в.-щ. р-ра CLS	1070/800
4.	БС + 5% в.-щ. р-ра CLS	1070/800
5.	БС + 1% в.-щ. р-ра FCR	1070/940
6.	БС + 2% в.-щ. р-ра FCR	1070/800
7.	БС + 5% в.-щ. р-ра FCR	1070/800
8.	БС + 1% в.-щ. р-ра FCL	1070/940
9.	БС + 2% в.-щ. р-ра FCL	1070/810
10.	БС + 5% в.-щ. р-ра FCL	1070/менее 800

Бентонитовая суспензия сама по себе активно вспенивается из-за наличия в ней модифицирующих добавок. Зарубежные лигносульфонатные реагенты так же, как и отечественные дополнительно вызывают активное пенообразование. Поэтому для устранения пенообразования необходимо обрабатывать глинистые растворы реагентами - пеногасителями.

В последнее время также появилось множество зарубежных и отечественных пеногасителей. Для исследований выбрали наиболее доступный и эффективный пеногаситель широкого спектра действия Пентор-2001 производимый АО «Торос» (г.Казань). Получают Пентор-2001 алкоголятной

полимеризацией окиси пропилена с глицерином и последующей блоксополимеризацией с окисью этилена по ТУ-39-12966466-ОП-102-99.

Рабочие концентрации пеногасителя определяли после обработки естественного бурового раствора со Спорышевского месторождения (куст 34, забой 1970 м) зарубежными пенообразующими лигносульфонатными реагентами. Предварительно приготовили 5 %-ую суспензию Пентор-2001 на дизельном топливе (ДТ) и в таком виде пеногаситель вводили в буровой раствор. Результаты экспериментов представлены в табл. 6.

Намывной буровой раствор после перемешивания на высокоскоростной мешалке вспенивается в меньшей степени, чем бентонитовая суспензия. Но при обработке лигносульфонатными реагентами Borresol и интенсивном перемешивании раствор также активно аэрируется. Причем, наивысшая вспенивающая способность у водно-щелочного раствора с повышенным содержанием NaOH (2 г против 1,5 г в других) и железа ($5,0 \pm 0,5\%$) в модификации FCL. В свою очередь 5%-ая суспензия Пентора 2001 в ДТ легче гасит пену в растворах, обработанных модификациями хром-лигносульфонатного и ферро-хром-лигносульфонатного с умеренным содержанием железа ($2,0 \pm 0,3\%$) реагентах CLS и FCR. При этих видах обработки требуется меньшее количество пеногасителя. В целом пенообразование наработанного бурового раствора устраняется добавкой 0,025-0,050 % реагента Пентор-2001 (по основному веществу).

Исследования по проверке устойчивости глинистых растворов, обработанных лигносульфонатами, к агрессивному действию измельченного цементного камня проводились следующим образом. Естественный буровой раствор утяжелили железорудным концентратом (30 % ЖРК-1), добавили 6% технической воды и 2 % измельченного цементного камня. В процессе перемешивания произошло резкое увеличение вязкости раствора вплоть до полного загустевания. Аналогичным образом в другие утяжеленные пробы добавили вместо воды 6 % щелочных растворов Borresol CLS, FCR и FCL и далее измельченный цементный камень. Во всех пробах растворов, как и в контрольной (без лигносульфонатов), в течение 10 мин произошло увеличение условной вязкости от 38 до 120-150 с. А через 20 мин полученные дисперсные системы

стали не текучими. Следовательно, в условиях эксперимента, то есть в среде с большим содержанием ионов кальция зарубежные лигносульфонатные реагенты оказались не эффективными.

Таблица 6

Пенообразование и пеногашение бурового раствора реагентами Borresol CLS, FCR и FCL и Пентор-2001

№, п.	Вид обработки	Плотность ρ , кг/м ³ , до/после вспенивания
1	2	3
1.	Буровой раствор (БР)	1160/1140
2.	БР + 1% в.-щ. р-ра CLS	1160/1100
3.	П.2 + 0,3 % сусп. Пентор 2001 в ДТ	1160/1145
4.	БР + 2% в.-щ. р-ра CLS	1160/1090
5.	П.4 + 0,5 % сусп. Пентор 2001 в ДТ	1160/1150
6.	БР + 5% в.-щ. р-ра CLS	1160/1040
7.	П.6 + 0,5 % сусп. Пентор 2001 в ДТ	1160/1120
8.	П.6 + 1,0 % сусп. Пентор 2001 в ДТ	1160/1130
9.	П.6 + 1,5 % сусп. Пентор 2001 в ДТ	1160/1140
10.	БР + 1% в.-щ. р-ра FCR	1160/1090
11.	П.10 + 0,5 % сусп. Пентор 2001 в ДТ	1160/1150
12.	БР + 2% в.-щ. р-ра FCR	1160/1070
13.	П.12 + 0,5 % сусп. Пентор 2001 в ДТ	1160/1130
14.	П.12 + 1,0 % сусп. Пентор 2001 в ДТ	1160/1130
15.	П.12 + 1,5 % сусп. Пентор 2001 в ДТ	1160/1130
16.	БР + 5% в.-щ. р-ра FCR	1160/1060
17.	П.16 + 1,0 % сусп. Пентор 2001 в ДТ	1160/1120
18.	П.16 + 1,5 % сусп. Пентор 2001 в ДТ	1160/1130
19.	П.16 + 2,0 % сусп. Пентор 2001 в ДТ	1160/1130
20.	БР + 1% в.-щ. р-ра FCL	1160/1100
21.	П.20 + 0,5 % сусп. Пентор 2001 в ДТ	1160/1130
22.	П.20 + 1,0 % сусп. Пентор 2001 в ДТ	1160/1140
23.	БР + 2% в.-щ. р-ра FCL	1160/1070
24.	П.23 + 0,5 % сусп. Пентор 2001 в ДТ	1160/1140
25.	П.23 + 1,0 % сусп. Пентор 2001 в ДТ	1160/1140
26.	БР + 5% в.-щ. р-ра FCL	1160/1030
27.	П.26 + 1,0 % сусп. Пентор 2001 в ДТ	1160/1100
28.	П.26 + 1,5 % сусп. Пентор 2001 в ДТ	1160/1120
29.	П.26 + 2,0 % сусп. Пентор 2001 в ДТ	1160/1140

Таблица 7

Влияние реагентов Borresol CLS, FCR и FCL на свойства утяжеленного
и протермостатированного бурового раствора

№, п.	Вид обработки	П а р а м е т р ы р а с т в о р а									Стабильность через 24 ч. $\rho_{\text{верх}}/\rho_{\text{низ}}$, кг/м ³
		УВ, с	ρ , кг/м ³ , до/после вспенивания	ПФ, см ³ /30мин	К, мм	рН	СНС ^{1/10} , дПа	τ_0 , дПа	η , мПа.с	$\eta_{\text{эф}}$, мПа.с	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
1.	Буровой раствор (БР) с куста 34 Спорышевского м-ия, забой 1970 м	28	1130/1110	6,0	0,5	9,23	0/3	15	8	11	-
2.	п.1 после термостатирования	35	1130/1100	7,0	0,5	9,02	2/27	21	9	13	-
3.	п.1 + 50 % ЖРК-1	100	1460/1400	6,5	2,0	9,00	47/118	54	16	25	-
4.	п.3 + 3% в.-щ. р-ра CLS	34	1460/1400	6,0	2,0	9,52	25/76	29	12	17	-
5.	п.4 после термостатирования	40	1460/1400	8,0	2,0	9,34	40/74	27	12	16	1460/1460
6.	п.3 + 3% в.-щ. р-ра FCR	36	1460/1400	6,0	2,0	9,11	34/118	35	19	25	-
7.	п.6 после термостатирования	44	1460/1400	8,0	2,0	9,24	30/44	42	15	22	1460/1460
8.	п.3 + 6% в.-щ. р-ра FCL	36	1460/1400	6,0	2,0	9,54	75/124	75	17	30	-
9.	п.8 после термостатирования	34	1460/1400	9,0	2,0	9,31	30/44	33	18	23	1460/1460
Примечание: расшифровка условных обозначений параметров дана в табл.3.											

Далее провели детальные исследования по влиянию водно-щелочных растворов реагентов Borresol на утяжеленные естественные глинистые растворы только железо-рудным концентратом. Дополнительно проводилось термостатирование при 80°C в течение 6 часов или при 60°C в течение 48 часов. Результаты лабораторных экспериментов сведены в табл. 7.

Все модификации реагентов Borresol эффективно снижают условную вязкость утяжеленных растворов. Модификации CLS и FCR также заметно уменьшают статическое и динамическое напряжение сдвига. В тоже время марка CLS снижает пластическую и эффективную вязкость раствора как при нормальной температуре, так и после термостатирования. Модификации ферро-хром-лигносульфонатных разжижителей лучше выполняют свои функции после термостатирования утяжеленного глинистого раствора. Причем марка FCL может применяться только с одновременным термостатированием раствора.

В связи с выявленными фактами различающегося механизма реагирования разжижающих реагентов на термическое воздействие утяжеленного глинистого раствора следует четко регламентировать технологию обработки раствора на буровой. А именно, модификация, CLS допускается для обработки раствора на всех участках от начала циркуляционной системы до всасывающего трубопровода бурового насоса. Модификации же FCR и FCL целесообразно вводить в раствор только во всасывающем трубопроводе бурового насоса. В данном случае наилучшим образом проявятся свойства железосодержащих реагентов при постепенном разогреве раствора в скважине и на забое.

Необходимо отметить, что несколько худшие результаты, полученные при обработке водно-щелочным раствором FCL могут быть связаны не только с разжижителем, а и с избыточным содержанием (табл. 2, п.3) щелочи. Видимо щелочи взято нами в завышенном количестве, а оптимальное соотношение щелочь: разжижитель видимо находится примерно в 1,5 раза меньшем диапазоне при уровне pH около 9,0. Подтверждением сказанному является тот факт, что уровень pH исходного утяжеленного раствора (п.3 табл.7) ниже, чем после обработки водно-щелочными растворами разжижителей. Желательно, чтобы уровень pH остался прежним, равным 9. Выявить наиболее оптимальное соотношение разжижителя и щелочи можно в дальнейшем на практике. На

первом этапе это не столь важно, поскольку на промыслах часто различаются еще и марки полимерных реагентов-стабилизаторов в связке КМЦ + ПАА, модифицирующие присадки. Последние также могут повлиять на технологию обработки разжижителями.

Таким образом, водно-щелочные растворы исследуемых разжижителей практически не влияют на изменение показателя фильтрации утяжеленного раствора, они вызывают вспенивание, но ее степень остается в приемлемых для практики рамках. При проведении обработок утяжеленных железорудным концентратом буровых растворов на практике следует отдавать предпочтение разжижителям Borresol CLS и FCR. Концентрацию водно-щелочных растворов этих разжижителей необходимо поддерживать на уровне 1 – 3%.

Литература

1. Булатов А.И., Пеньков А.И., Проселков Ю.М. Справочник по промывке скважин. - М.: Недра, 1984, 317 с.
2. Рязанов Я.А. Энциклопедия по буровым растворам.- Оренбург: изд-во «Летопись», 2005.-664 с.