

3

ХИМИЧЕСКИЕ РЕАГЕНТЫ ДЛЯ ОБРАБОТКИ ГЛИНИСТОГО РАСТВОРА

Химические реагенты делятся на стабилизаторы (понизители водоотдачи); понизители вязкости; вспомогательные; профилактические добавки.

3.1. РЕАГЕНТЫ-СТАБИЛИЗАТОРЫ

1. Углещелочная реагент (УЩР) — представляет собой щелочную вытяжку из бурого угля, т.е. гуматы натрия, которые создают вокруг глинистых частиц защитную оболочку. Наиболее эффективный УЩР получается при 13 %-ной концентрации сухого бурого угля и 2 % щелочи при работе на пресной воде. УЩР готовят на заводе и поставляют в сухом виде.

В условиях буровой или глиноцеха УЩР можно приготовить в глиномешалке следующим образом. В глиномешалку объемом 4 м³ наливают 2 м³ воды, затем загружают расчетное количество каустической соды. После того как каустическая сода растворится, при перемешивании загружают расчетное количество бурого угля. Перемешивание ведут в течение 2-х ч. Затем мешалку доливают водой до верха, перемешивают еще 20 мин и оставляют на отстой. В табл. 3.1 приведены данные о количестве угля и щелочи, необходимых для приготовления УЩР различной концентрации. УЩР применяют для стабилизации пресных и слабоминерализованных глинистых растворов.

2. Карбоксиметилцеллюлоза (КМЦ) — представляет собой волокнистое вещество белого цвета. Хорошо растворима в горячей воде (70–80 °C) и плохо — в холодной.

Таблица 3.1

Расход бурого угля и жидкой или твердой каустической соды для приготовления 1 м³ углещелочного реагента

Концен- трация УЦР, %	Содержание влаги в угле, %					Плотность жидкой каустической соды				Расход твёрдой ка- устической соды, кг
	15	20	30	40	50	1,45	1,48	1,5	1,53	
	Расход бурого угля, кг					Расход жидкой ка- устической соды, л				
5 (1 : 0,2)	59	62	71	83	100	16	15	14	13	10
10 (1 : 0,2)	117	125	143	166	200	32	30	28	26	20
13 (1 : 0,2)	153	162	186	217	260	43	39	37	34	26
15 (1 : 0,2)	176	190	215	250	300	49	45	43	39	30
20 (1 : 0,2)	235	230	285	335	400	65	60	57	52	40

Получают КМЦ воздействием щелочной целлюлозы на монохлорацетат натрия. Промышленность выпускает высоко-молекулярную, высоковязкую КМЦ (степень полимеризации 500-600) и низковязкую (степень полимеризации 300). Высоковязкая КМЦ хорошо снижает водоотдачу глинистых растворов, насыщенных хлористым натрием. При этом готовят 8-10 %-ный раствор КМЦ: на 4 м³ водного раствора ее расход составляет 300-400 кг.

3. Серогель EN-55 является аналогом КМЦ. Применяется для снижения водоотдачи буровых растворов. При обработке пресных и соленасыщенных растворов эффективность действия серогеля в 2-4 раза ниже, чем при использовании КМЦ-600.

Для химической обработки готовят 10-8-5 %-ные водные растворы серогеля. Выпускался этот реагент в б. ГДР.

4. Гидролизный поликарбонитрил (ГИПАН) — продукт гидролиза поликарбонитрила. Выпускается в виде 10-15 %-ного раствора плотностью 1100-1110 кг/м³. Это вязкая жидкость желтого цвета с аммиачным запахом. Имеет щелочную реакцию — pH 12-12,4. Количество ГИПАНа для химической обработки зависит от минерализации бурового раствора и забойной температуры. Для пресных и слабоминерализованных растворов при забойных температурах 100-120 °C достаточно добавки ГИПАНа 0,5-0,75 %, при температурах 180-200 °C — 2-3 %. ГИПАН сочетается с крахмалом, КМЦ, УЦР, модифицированными лигносульфонатами и др.

Готовят водный раствор ГИПАНа следующим образом: в глиномешалку объемом 4 м³ заливают 1100 л этого реагента,

остальной объем доливают водой. После перемешивания в течение 10 мин реагент готов к использованию.

5. *Метакриловый сополимер* (МЕТАС) является сополимером метакриловой кислоты и метакриламида. Выпускается в виде порошка или гранул белого цвета. МЕТАС применяется для снижения водоотдачи пресных и соленасыщенных (по NaCl) растворов при обычных и высоких (до 200 °C) температурах. Он не выдерживает хлоркальциевой агрессии. При наличии в буром растворе более 300 мг/л ионов кальция перед вводом МЕТАСа производят предварительную обработку кальцинированной содой или сульфатом натрия в пределах 1÷2 %.

Используют МЕТАС в виде 5÷8 %-ного водно-щелочного раствора при соотношении со щелочью 10:3,5 (из расчета на сухое вещество).

Готовят МЕТАС следующим образом. Глиномешалку вместимостью 4 м³ заполняют водой на 2/3 объема. В нее загружают 200÷320 кг МЕТАСа (в расчете на сухое вещество) и перемешивают 30 мин. Затем вводят 70÷112 кг твердой каустической соды или соответствующий объем ее раствора, доливают водой до полного объема глиномешалки и смесь перемешивают 1,5 часа до полного растворения МЕТАСа. В буром растворе, имеющий pH = 8÷9,5, рекомендуется вводить МЕТАС в виде 8 %-ного водно-щелочного раствора (соотношение МЕТАСа и щелочи 10:2,5 в расчете на сухие вещества).

Если pH бурого раствора находится в пределах 9,5÷10,5, то его вводят без предварительного гидролиза каустической содой. Обработка порошковым МЕТАСом буровых растворов, имеющих плотность более 1800 кг/м³, в которых содержание водной фазы невелико, может вызвать загущение раствора. В этом случае целесообразно использовать водно-щелочные растворы реагента.

На первичную обработку пресных растворов расходуется 0,2÷1 % МЕТАСа, соленасыщенных – 2÷2,5 % (в расчете на сухое вещество к объему бурого раствора). При повторных обработках расходуется 0,1÷0,2 %.

6. *Крахмал-полисахарид*, формула (C₆H₁₀O₅); тонкий белый порошок без запаха и вкуса. Плохо растворим в холодной воде, частично растворим и частично набухает в нагретой до 60 °C воде.

Модифицированный крахмал (МК) представляет собой светлый порошок 8÷12 %-ной влажности, медленно растворяющийся в холодной воде. Выпускается Александровским крахмальным заводом (Кабардино-Балкарская). Модифициро-

ванный крахмал является защитным реагентом, стабилизирующим пресные и минерализованные растворы, в том числе хлоркальциевые. Обычные добавки его к пресному и мало-минерализованному раствору составляют 1÷1,5 %, к насыщенному солью – 1,5÷3 %, но в каждом отдельном случае они уточняются в лаборатории.

Вводят порошок модифицированного крахмала в циркулирующий раствор через гидросмеситель небольшими дозами в течение нескольких циклов, так как наблюдается интенсивное первоначальное загущение. В процессе циркуляции раствор разжижается, поэтому осуществляется строгий контроль за его реологическими характеристиками и в случае резкого понижения статического напряжения сдвига предусматриваются добавки различных структурообразователей. Модифицированный крахмал может применяться в комплексе с другими защитными реагентами и понизителями вязкости. Наибольший эффект обработок проявляется при сочетании крахмала с КМЦ. При хлоркальциевой агрессии перед вводом крахмала рекомендуется обрабатывать растворы кальцинированной содой. В отличие от обычного крахмала применение модифицированного упрощает обработку, устраниет необходимость использования щелочи и уменьшает расход в 1,2÷1,5 раза.

В случае отсутствия модифицированного крахмала используют технический крахмал, для перевода которого в растворимое состояние требуется предварительная клейстеризация с каустической содой.

Для приготовления 5÷8 %-ного крахмального клейстера в глиномешалку вместимостью 4 м³ заливают (на 3/4 объема) воду и при перемешивании добавляют 200÷300 кг обычного крахмала. Перемешивают до удаления комков, после чего вводят каустическую соду из расчета 1÷2 % массы крахмала, т.е. 2÷4 кг. Через 15÷20 мин реагент готов к употреблению. При использовании морской воды или полном насыщении солью бурого раствора концентрацию каустика в крахмальном клейстере увеличивают до 2÷4 % и крахмал вводят после растворения щелочи.

7. *Оксигетилированная целлюлоза* (ОЭЦ) – защитный колloid для буровых растворов в условиях полиминеральной солевой агрессии при температуре до 150 °С. Является аналогом КМЦ.

8. *Tylose VHR* – понизитель водоотдачи; содержание Na КМЦ 60÷70 % со степенью полимеризации 600. Выпускает фирма Hoechst (ФРГ).

3.2. РЕАГЕНТЫ – ПОНИЗИТЕЛИ ВЯЗКОСТИ

1. *Феррохромлигносульфонат* (ФХЛС) – пылевидный, сыпучий водорастворимый порошок коричневого цвета.

ФХЛС получается при взаимодействии лигносульфонатов (сульфитно-дрожжевой бражки – СДБ) с сернокислым железом и бихроматом натрия. Однопроцентный водный раствор ФХЛС имеет рН = 4÷4,5.

ФХЛС является понизителем вязкости пресных и минерализованных растворов, растворов известковых, гипсовых, высококальциевых и др. По своему действию на глинистые минералы ФХЛС относится к ингибиторам гидратации. Затормаживая процесс набухания глинистых пород, ФХЛС способствует увеличению периода устойчивого состояния стенок скважины, предотвращает переход выбуренной породы в глинистый раствор и улучшает его очистку. Растворы, обработанные ФХЛС, не коагулируют при попадании в них умеренных масс гипса и солей и стабильно сохраняют свои свойства при температурах до 200 °С.

Готовят ФХЛС в глиномешалке в щелочной водной среде обычно в соотношении реагента со щелочью 1 : 0,2, т.е. одна часть ФХЛС к 0,2 частям каустической соды. В глиномешалку вместимостью 4 м³ заливают 2 м³ воды и загружают 40 кг твердой каустической соды. После ее растворения загружают 200 кг ФХЛС. После перемешивания полученный 5 %-ный раствор ФХЛС готов к употреблению.

2. *Нитролигнин* – представляет собой желто-коричневый порошок, растворимый в водном растворе щелочи. Получают нитролигнин из гидролизного лигнина окислением его азотной кислотой без последующего омыления. Используют в основном 5÷10 %-ные водно-щелочные растворы при соотношении нитролигнин : щелочь = 1 : 0,1÷0,5, в зависимости от значения рН бурового раствора.

Готовят нитролигнин в глиномешалке, для чего заполняют ее водой на 1/3 объема, загружают 60 кг твердой щелочи, после ее растворения загружают 200÷400 кг нитролигнина и перемешивают смесь 1÷1,5 ч. После этого глиномешалку доливают до 4 м³ водой, смесь перемешивают 15÷20 мин, и реагент готов к употреблению. Обработку нитролигнином ведут путем добавления его в циркулирующий раствор.

3. *Полифенольный лесохимический реагент* (ПФЛХ) представляет собой темно-коричневое вещество, растворимое в слабощелочной среде. ПФЛХ получается при формальдегидной конденсации полифенолов растворимых смол термолита

древесины с последующим сульфометилированием. Применяется в виде 5 %-ного водно-щелочного раствора. В глиномешалку вместимостью 4 м³ заливают воду, загружают 200 кг ПФЛХ и 50 кг каустической соды. Перемешивание ведут в течение 1÷1,5 ч, доливают глиномешалку водой до верха, перемешивают еще 10÷15 мин, после чего реагент готов к использованию.

4. *Окисленный хромзамещенный лигносульфонат* (ОКЗИЛ) представляет собой продукт окисления сульфит-спиртовой барды хромпиком в кислой среде. Буровым предприятиям поставляется в жидком виде с плотностью 1120÷1140 кг/м³, pH = 6, т.е. слабокислая среда. ОКЗИЛ готовят в глиномешалке 2,5; 5; 10 %-ной концентрации. Соотношение ОКЗИЛа со щелочью в растворе 1 : 0,1; 1 : 0,2; 1 : 0,3 в расчете на сухое вещество.

Так, в глиномешалку заливают 2 м³ воды и загружают 25 кг твердой каустической соды. После ее растворения заливают 1 м³ товарного 25 %-ного ОКЗИЛа и, перемешивая, доливают до 4 м³ водой.

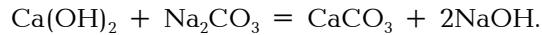
5. *Serl-sol; serl-thin* — реагенты — понизители вязкости (Финляндия) — являются аналогом ФХЛС. Индекс CR означает, что реагент содержит хром. Индекс PFCR — означает, что реагент содержит железо (феррум) и хром. Готовят эти реагенты в глиномешалке в виде водного раствора 5 %-ной концентрации в соотношении со щелочью: 20 % NaOH от массы сухого реагента.

3.3. ВСПОМОГАТЕЛЬНЫЕ РЕАГЕНТЫ

1. *Каустическая сода* (NaOH) — белое твердое вещество плотностью 2130 кг/м³, растворимость в воде 52,2 % (при 25 °C). Сильное основание, на живую ткань действует разрушающее. Применяется для приготовления реагентов, а также для повышения pH до величины, обеспечивающей наибольший эффект разжижения. Избыток NaOH вызывает рост структурообразования.

2. *Кальцинированная сода* (карбонат натрия — Na₂CO₃). Свое название получила от латинского слова кальцинация (прокаливание). Представляет собой мелкокристаллический порошок, в зависимости от чистоты имеет цвет от белого до светло-серого. Выпускается в безводном виде или содержит кристаллическую воду до 60 %, готовят ее в виде 15 %-ного водного раствора. Обычно вводят в раствор после раз-

буриения цементных мостов с целью удаления в осадок в виде мела ионы кальция:



Кальцинированную соду применяют еще и для эффективного распускания кальциевой глины. Такая глина после ввода в раствор карбоната натрия переходит в хорошо набухаемую натриевую.

3. Хлористый натрий (NaCl) применяется для приготовления соленасыщенных глинистых растворов при разбуривании солевых отложений. Перед вводом соли глинистый раствор разбавляют водой. Коллоидная фаза в глинистом растворе должна быть в пределах 2÷3 %. Соль вводят через гидросмеситель до насыщения. После стабилизации раствора КМЦ до водоотдачи 5÷6 $\text{cm}^3/30$ мин вводят утяжелитель. Надо отметить, что баритовый утяжелитель может находиться во взвешенном состоянии в соленасыщенном глинистом растворе и без стабилизации, т.е. при высокой водоотдаче.

4. Хромовые соли $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ и $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, т.е. бихромат натрия и бихромат калия (хромпик), представляют собой желто-оранжевый порошок, хорошо растворимый в воде, и применяются для придания растворам термостойкости выше 100 °C.

Используются они в виде 10 %-ных водных растворов и предохраняют глинистые растворы, обработанные УЩР, ПФЛХ, ГИПАНом от температурного застудневания и роста водоотдачи.

5. Известь (CaO – окись кальция) – продукт обжига известняка, мела и других карбонатных пород. При взаимодействии с водой получается гашеная известь $\text{Ca}(\text{OH})_2$. В бурении используется при известковании глинистых растворов совместно с NaOH и лигносульфонатами. При этом происходит ионный обмен $\text{Na} \rightleftharpoons \text{CaO}^{++}$. Ориентировочные расходы реагентов: извести 0,3÷0,9 % по весу от объема раствора, лигносульфонатного реагента – 0,5÷2 % и каустической соды 0,2÷0,5 %.

Способ обработки следующий. В циркулирующий глинистый раствор, стабилизованный УЩР, в начале желобной системы подается гашеная известь, затем каустическая сода и лигносульфонатный реагент. Кроме этого, известь применяют при приготовлении высококальциевых глинистых растворов. Здесь основным поставщиком ионов Ca^{++} является хлористый кальций. Применение известковой обработки дало в

Т а б л и ц а 3.2

Плотность водных растворов солей и щелочей при 20 °С

Количество сухого вещества в 100 г	NaOH		KOH		CaCl ₂	
	Плотность, кг/м ³	Содержание, г/л	Плотность, кг/м ³	Содержание, г/л	Плотность, кг/м ³	Содержание, г/л
1	1010	10,10	1007	10	1007	10
2	1021	20,41	1011	20	1014	20,2
4	1043	41,71	1033	41	1031	41
6	1065	63,89	1049	62	1048	62
8	1087	86,95	1065	84	1065	85
10	1109	110,9	1082	108	1083	108
20	1219	243,8	1176	235	1177	235
30	1328	398,4	1287	387	1281	384
40	1430	572,0	1411	564	1395	558
50	1525	762,7	1538	666	—	—

П р о д о л ж е н и е т а б л . 3.2

Количество сухого вещества в 100 г	KCl		NaCl		Na ₂ CO ₃	
	Плотность, кг/м ³	Содержание, г/л	Плотность, кг/м ³	Содержание, г/л	Плотность, кг/м ³	Содержание, г/л
1	1004	10	1005	10	1008	10
2	1011	20,2	1012	20	1019	20
4	1023	40,9	1026	41	1039	41,5
6	1036	62,1	1041	62,5	1060	63,6
8	1050	84	1055	84	1081	86,5
10	1063	106	1070	107	1102	110
20	1132	226,4	1147	229	—	—

Т а б ли ц а 3.3

Содержание хлорида кальция в растворах и их плотность

Концентрация раствора, % (по массе)	Плотность при 20 °C, кг/м ³	Содержание безводного CaCl ₂ , кг		Температура замерзания раствора, °C
		в 1 л раствора	в 1 кг раствора	
1	1010	0,010	0,01	-1
2	1015	0,020	0,02	-1
3	1023	0,030	0,03	-1
4	1032	0,041	0,04	-2
5	1040	0,052	0,05	-2
6	1049	0,063	0,06	-3,1
7	1058	0,074	0,07	-3,1
8	1066	0,085	0,08	-4,2
9	1075	0,087	0,09	-4,2
10	1084	0,108	0,10	-5,7
15	1130	0,170	0,15	-10
20	1178	0,236	0,20	-17,6
25	1228	0,307	0,25	-39
30	1282	0,385	0,30	-50,2
35	1362	0,468	0,35	(-10)

П р и м е ч а н и е. В скобках указана температура выкристаллизования избытка соли.

свое время хороший результат при проводке скважин, разрез которых был представлен хорошо растворимой натриевой глиной, и где снижение вязкости глинистого раствора считалось большой проблемой.

Известно, что в результате реакции взаимодействия гашеной извести с кальцинированной содой полученный мел выпадает в осадок, а полученная щелочь остается в растворе. Этой реакцией можно воспользоваться при приготовлении реагентов – понизителей вязкости в условиях, когда нет глиномешалки и каустическую соду приходится готовить в мернике агрегата, что недопустимо с точки зрения техники безопасности. Кроме того, этот метод позволяет заменить дорогостоящую и дефицитную каустическую соду более дешевыми и доступными материалами, известью и кальцинированной содой. Расчетным путем находим соотношение: для получения 10 кг NaOH надо иметь 9,25 кг Ca(OH)₂ и 13,25 кг Na₂CO₃.

В промышленной практике расчет необходимого количества вещества для получения заданной концентрации раствора осуществляют следующим образом. Допустим, необходимо приготовить 50 л 6 %-ного раствора кальцинированной соды Na₂CO₃, считая на безводную соль. Для этого:

определим массу 50 л раствора ($\rho_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = 1,061 \text{ г / см}^3$)

$$m = \rho V = 1,061 \cdot 50 \text{ 000} = 53 \text{ 050 г} = 53,05 \text{ кг};$$

определим количество соды из соотношения

$$\begin{aligned} 100 \text{ г раствора} &= 6 \text{ г соды} \\ 53 \text{ 050 г} &= X \text{ г} \end{aligned}$$

$$X = \frac{6 \cdot 53 \text{ 050}}{100} = 3183 \text{ г};$$

определим количество воды

$$53 \text{ 050} - 3183 = 49 \text{ 867 г}.$$

Количество сухого реагента, необходимое для получения требуемой концентрации, можно установить по данным табл. 3.2 и 3.3.