

УДК 622.24

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭФФЕКТОВ СИНЕРГЕТИЧЕСКОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ КСАНТАНОВОЙ И ГУАРОВОЙ СМОЛ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

© О. И. Валиева^{1*}, О. Ю. Шарова¹, В. Ю. Клеттер¹,
Р. А. Мулюков¹, И. М. Борисов^{2,3}

¹ООО «БашНИПИнефть»

Россия, Республика Башкортостан, 450006 г. Уфа, ул. Ленина 86/1.

Тел.: +7 (347) 262 45 42.

E-mail: valievaoi@bashneft.ru

²Башкирский государственный педагогический университет им. М. Акмуллы

Россия, Республика Башкортостан, 450008 г. Уфа, ул. Октябрьской Революции 3а.

³Башкирский государственный университет

Россия, Республика Башкортостан, 450074 г. Уфа, ул. Заки Валиди, 32.

В настоящей работе описаны лабораторные исследования по выявлению эффектов взаимодействия биополимерных реагентов, содержащихся в полисахаридных буровых растворах. Приведены и обоснованы результаты, подтверждающие наличие синергетического эффекта в виде неаддитивного повышения реологических показателей у данного типа промывочных жидкостей.

Ключевые слова: буровые растворы, синергетический эффект, биополимеры, структурно-реологические свойства.

Практика нефтедобычи показывает, что увеличение дебитов нефтяных скважин напрямую связано с качеством проводимых буровых работ. Процесс бурения является одной из самых капиталоемких статей затрат при разработке месторождений [1]. Важным этапом в технологии строительства скважин является подготовка промывочной жидкости, определяющей во многом эффективность первичного вскрытия продуктивного пласта, а также коммерческую скорость бурения (определяется проходкой за один месяц работы буровой установки).

Исследования физико-химических процессов, протекающих в промывочных жидкостях, а также их состояния при взаимодействии со стенками скважины, выбуренной породой и пластовыми флюидами, позволяют разработать новые научные подходы к созданию растворов и управлению ими с целью получения системы с оптимально заданными свойствами. Придание буровым растворам заданных свойств и поддержание их на определенном уровне во время бурения скважины является весьма сложной технической задачей, которая решается с помощью физико-химического воздействия на раствор. В настоящей работе исследован полисахаридный раствор с ярко выраженными псевдопластичными свойствами [2–4].

Буровые растворы, содержащие полимерные реагенты, относят к классу «ньютоновских жидкостей». Поведение этих псевдопластичных жидкостей описывается степенным законом следующей вида [5, 6]:

Напряжение сдвига = $K \times (\text{скорость сдвига})^n$,
где $n(p)$ и $n(a)$ – показатели нелинейности в трубах и затрубном пространстве соответственно, физический смысл которых заключается в степени отличия буровых структурированных растворов от ньютоновских жидкостей ($n(p) = 3.32 \lg(\varphi_{600}/\varphi_{300})$, $n(a) = 0.657 \lg(\varphi_{100}/\varphi_3)$); K – мера консистенции (эквивалентна вязкости ньютоновской жидкости); φ_{600} ,

φ_{300} , φ_{100} , φ_3 – показания ротационного вискозиметра (FANN, OFITE) при соответствующих скоростях вращения, характеризующие скорость движения буровых растворов в трубах и затрубном пространстве.

Для оценки изменения псевдопластичных свойств бурового раствора использовали следующие показатели:

- эффективную вязкость (ЭВ, мПа·с) = $\varphi_{600}/2$ – определяется при высокой скорости сдвига (1022 с^{-1});
- вязкость при низких скоростях сдвига (ВНСС, сПз – вязкость бурового раствора, определенная при скорости сдвига 0.0636 с^{-1} на вискозиметре Brookfield LV II+ Pro);
- условную вязкость (УВ, с) – косвенно характеризует гидравлическое сопротивление течению);
- показатель нелинейности в трубах $n(p)$ и затрубном пространстве $n(a)$.

При выборе базового состава исследуемого полисахаридного бурового раствора принята модель промывочной жидкости на основе биополимерных структурообразователей. Данные реагенты на 75–90% определяют структурно-реологические свойства полисахаридных систем. Авторами проведены эксперименты по использованию биополимеров в составе сухих смесей. В качестве биополимерных реагентов были выбраны ксантановая (Xanthan Gum, Wenda Co., Ltd) и гуаровая (Гуамин HV, ООО «СХТ», г. Казань) смолы. Все исследования проводились при температуре $20 \text{ }^\circ\text{C}$.

Сравнительный анализ зависимости $n(p)$ и $n(a)$ от концентрации водных растворов данных реагентов (рис. 1) показывает, что растворы ксантана и гуара при высоких скоростях сдвига (эквивалентных, возникающим в бурильных трубах) показывают псевдопластичные свойства, усиливающиеся с увеличением концентрации. В области средних скоростей сдвига ($5 \dots 170 \text{ с}^{-1}$) показатель нелинейности $n(a)$ раствора гуаровой смолы заметно больше, чем у ксантановой.

* автор, ответственный за переписку

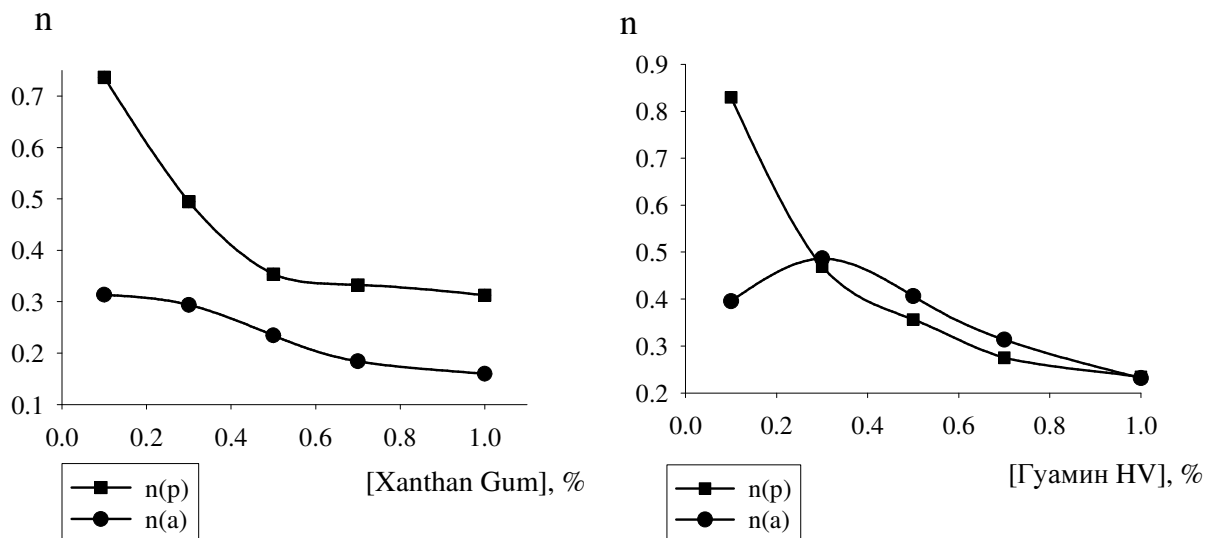


Рис. 1. Влияние концентрации раствора Xanthan Gum и Гуамин HV на показатели нелинейности в трубах $n(p)$ и в затрубном пространстве $n(a)$.

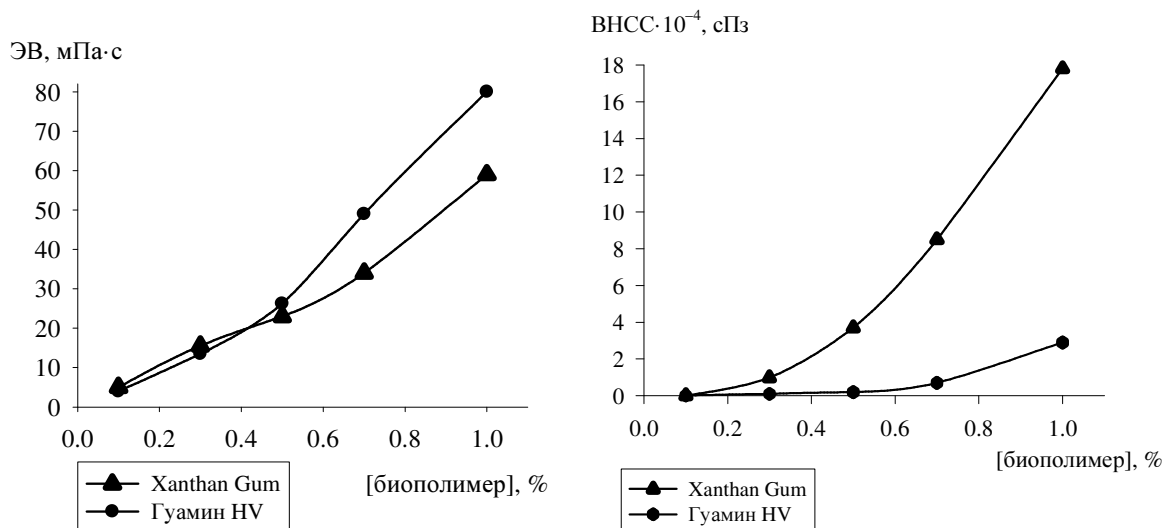


Рис. 2. Зависимость ЭВ и ВНСС от концентрации раствора Xanthan Gum и Гуамина HV.

Изучение реологических свойств водных растворов исследуемых реагентов показало, что несмотря на значительное превышение молекулярной массы гуаровой смолы (200000 а.е.м.) по сравнению с ксантановой (5000000 а.е.м.), растворы Гуамин HV характеризуются более высокими значениями ЭВ. При низкой скорости сдвига, равной 0.0636 с^{-1} (рис. 2), наибольшее приращение значений ВНСС с увеличением концентрации реагента показывает раствор ксантана.

Графики на рис. 2 описываются полиномами второй степени:

$$\text{ВНСС} = 203080 [\text{ксантан}]^2 - 23862 [\text{ксантан}] + 439 \quad (R = 0.999), \quad (1)$$

$$\text{ВНСС} = 63083 [\text{гуар}]^2 - 38371 [\text{гуар}] + 4029 \quad (R = 0.992); \quad (2)$$

Полученные нами экспериментальные данные могут быть объяснены при рассмотрении структу-

ры исследованных полисахаридов. Структурной единицей молекулы ксантана является повторяющийся пентасахаридный фрагмент, состоящий из β -D-глюкозы, α -D-маннозы и α -D-глюкуроновой кислоты (в соотношении 2:2:1). Молекулы β -D-глюкозы, соединяясь 1,4-гликозидной связью, образуют основную цепь, где каждый второй глюкозный остаток содержит короткое боковое звено из трех моносахаридных единиц, в котором остаток глюкуроновой кислоты располагается между двумя остатками α -D-маннозы. Конечный остаток маннозы может содержать пирuvatную группу, а манноза, примыкающая к основной цепи, – ацетатную группу при шестом углеродном атоме. Растворимость ксантанов и их состояние в воде определяется особенностями химического строения. Наличие карбоксильных (остатки глюкуроновых кислот) и пируватных кислотных групп обеспечивает ксантано-

вым молекулам достаточно высокий отрицательный заряд. Благодаря наличию регулярных боковых звеньев с кислотными группами, происходит взаимное отталкивание отдельных молекул, что приводит к повышению их гидратации и, как следствие, к раскручиванию спиралевидных макромолекул. Это приводит к снижению ВНСС. С другой стороны, молекулы ксантана в водных растворах склонны к самоассоциации, и с повышением ионной силы раствора или концентрации полисахарида формируется гель [6, 8]. Он представляет собой трехмерную сетку, образованную из двойных спиралей ксантана, связанных межмолекулярными водородными связями. Гелеобразование существенно повышает ВНСС и, видимо, является основным фактором, описываемым первым слагаемым в уравнении (1).

В свою очередь, по химическому строению гуаровая камедь представляет собой неионогенный полисахарид растительного происхождения. Молекулярная структура представляет собой прямую цепь, образованную галактозой и маннозой в соотношении приблизительно 2:1. Галактоманнан является гидроколлоидом с высоким молекулярным весом. Вязкость раствора полисахарида определяется наличием функциональных групп, за счет которых образуются водородные связи. Можно предположить, что чем прочнее образуется водородная связь, тем выше будет вязкость полисахаридного раствора. Если сравнить строение исследованных нами полисахаридов, то видно, что в случае ксантана водородные связи образуются за счет имеющихся кислотных группировок (ацетатных, пиру-

ватных), а в случае гуара – посредством гидроксильных групп. Как известно, прочность водородных связей определяется природой функциональных групп, а именно, кислотные группировки характеризуются более прочными водородными связями, чем гидроксильные. Поэтому растворы ксантана дают более вязкие растворы, чем гуаровая камедь, что подтверждается проведенными нами экспериментальными данными (рис. 2, уравнения (1) и (2)).

Для проверки эффектов парного взаимодействия вышеуказанных химических реагентов проведены экспериментальные исследования влияния смесей биополимеров на изменение структурно-реологических показателей технологических параметров буровых растворов. Результаты исследований приведены в табл. 1.

По структурно-реологическим показателям составлена математическая модель аддитивного взаимодействия компонентов в смеси.

Факторное пространство эксперимента представляло собой декартово произведение двух областей факторов: концентрацией ксантановой (Xanthan Gum) 0.1–0.3% (X_1) и гуаровой (Гуамин HV) 0.1–0.3% (X_2) смол. В том случае, если влияние основных реагентов на технологические параметры Y_i суммируется без учета их взаимодействия, то имеет место аддитивность факторов. Для получения аддитивной модели было рассмотрено влияние каждого из факторов при минимальном значении другого:

$$Y_i(X_1, X_2) = Y_i(X_1, X_{2min}) + Y_i(X_{1min}, X_2) - Y_i(X_{1min}, X_{2min}) \quad (3),$$

Таблица 1

Фактические результаты применения гуаровой и ксантановой смол

№ опыта	Гуар, %	Ксантан, %	УВ, с	$n(p)$	$n(a)$	ВНСС, сПз
1	0	0	14.5	1.000	1.000	0
2	0	0.1	16	0.848	0.429	100
3	0	0.2	18	0.585	0.336	1680
4	0	0.3	21	0.404	0.313	7858
5	0.1	0	17	0.766	0.555	5
6	0.2	0	20	0.606	0.395	32
7	0.3	0	25	0.521	0.357	400
8	0.1	0.1	20	0.646	0.377	200
9	0.2	0.1	27	0.399	0.363	1800
10	0.3	0.1	38	0.382	0.295	4699
11	0.1	0.2	24	0.503	0.288	4119
12	0.2	0.2	35	0.379	0.280	9898
13	0.3	0.2	53.5	0.322	0.238	18096
14	0.1	0.3	28.5	0.401	0.220	12797
15	0.2	0.3	41	0.376	0.214	21195
16	0.3	0.3	90	0.319	0.209	27994

Таблица 2

Расчетные значения по аддитивной модели и эффекты взаимодействия между факторами

№ опыта	$Y_{УВ}$	$Y_{n(p)}$	$Y_{n(a)}$	$Y_{ВНСС}$	$\Delta_{УВ}, \%$	$\Delta_{n(p)}, \%$	$\Delta_{n(a)}, \%$	$\Delta_{ВНСС}, \%$
1...7	–	–	–	–	–	–	–	–
8	20.0	0.646	0.377	200	0.0	0.0	0.0	0.0
9	27.0	0.399	0.363	1800	0.0	0.0	0.0	0.0
10	38.0	0.382	0.295	4699	0.0	0.0	0.0	0.0
11	24.0	0.502	0.288	4119	0.0	0.0	0.0	0.0
12	31.0	0.255	0.274	5719	11.4	32.7	1.9	42.2
13	42.0	0.238	0.206	8618	21.5	26.1	13.5	52.4
14	28.5	0.401	0.220	12797	0.0	0.0	0.0	0.0
15	35.5	0.153	0.207	14397	13.4	59.3	3.6	32.1
16	46.5	0.136	0.138	17296	48.3	57.4	33.9	38.2

где $Y_i(X_1, X_{2min})$, $Y_i(X_{1min}, X_2)$ – регрессионные функции, полученные по опытам 8, 9, 10 и 8, 11, 14 соответственно.

По расчетным значениям $Y_i(X_1, X_2)$ и фактическим данным определено наличие положительного или отрицательного эффекта взаимодействия между факторами Δ_{Y_i} (табл. 2).

Экспериментальные данные и результаты расчетов показывают, что при взаимодействии ксантанового и гуарового биополимеров наблюдается устойчивая тенденция к повышению значений структурно-реологических показателей по сравнению с аддитивной моделью. Скорее всего, усиление реологических свойств гуарового раствора при приготовлении сухой смеси с ксантаном связано с образованием водородных связей не только посредством гидроксильных групп, но и ацетатных и пируватных группировок. Существенное влияние на вязкость растворов оказывают макромолекулы полисахаридов, свернутые в спираль. Вполне вероятно, что обсуждаемые выше водородные связи также способствуют свертыванию макромолекул ксантановой или гуаровой камеди в спирали.

Несмотря на то, что в смеси исследуемые компоненты показывают более высокие значения $n(p)$ и $n(a)$, наблюдаемый эффект усиления вязкостных свойств, в том числе и при низких скоростях сдвига, положительно влияет на транспортирующую способность бурового раствора в горизонтальных и субгоризонтальных участках скважины.

Таким образом, с учетом эффектов парных взаимодействий возможно получение относительно недорогой смеси биополимеров, обладающей лучшим комплексом показателей свойств по сравнению с однокомпонентным раствором полисахарида. В целом, применение в составе бурового раствора композиций сухих смесей химических реагентов, проявляющих синергизм, позволяет повысить технико-экономическую эффективность бурения нефтяных и газовых скважин.

ЛИТЕРАТУРА

1. Мищенко И. Т., Кондратьев А. Т. Особенности разработки нефтяных месторождений с трудноизвлекаемыми запасами. М.: Нефть и газ, 1996. 190 с.
2. Кукин В. В., Соляков Ю. В. Применение водорастворимых полимеров для повышения нефтеотдачи пластов. М.: ВНИИОЭНГ, 1982. 44 с.
3. Шевцов И. А., Кабо В. Я., Румянцев Е. А., Досов А. Н. Новые технологии применения полимерных реагентов в добыче нефти / Тез. докл. Состояние и перспективы работ по повышению нефтеотдачи пластов. ОАО НК «ЛУКОЙЛ». 1998. С. 40–43.
4. Толстых Л. И., Голубева И. А. Химические реагенты для идентификации добычи нефти. Ч. 1. Полимеры для повышения нефтеотдачи. М.: РГУ нефти и газа, 1993. 32 с.
5. Рязанов Я. А. Энциклопедия по буровым растворам. Оренбург: Летопись, 2005. 664 с.
6. Грей Дж. Р., Дарли Г. С. Г. Состав и свойства буровых агентов (промывочных жидкостей). М.: Недра, 1985. 509 с.
7. Соболев К. А. Исследование биополимеров в качестве реагентов для нефтедобычи: диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук. Москва, 2005. 196 с.
8. Роджерс В. Ф. Промывочные жидкости для бурения нефтяных скважин. М.: ГОСТОПТЕХИЗДАТ, 1996. 399 с.

Поступила в редакцию 24.09.2012 г.

После доработки – 21.01.2013 г.