

ХИМИЯ

УДК 622.244.442

К.М. Минаев, Д.О. Мартынова, А.С. Князев, А.С. Захаров

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ БУРОВЫХ РАСТВОРОВ, СОДЕРЖАЩИХ ГЛИОКСАЛЬ И МОДИФИЦИРОВАННЫЕ ГЛИОКСАЛЕМ ПОЛИСАХАРИДЫ

Проведено изучение воздействия глиоксала на модельные глинистые буровые растворы. Показано, что глиоксаль выступает в качестве понизителя вязкости, стабилизатора глинистых сланцев. Определены технологические параметры буровых растворов до и после взаимодействия с глиоксалем. Предложена методика модификации полисахаридов глиоксалем с целью придания им устойчивости к воздействию микроорганизмов, проведено исследование био- и термостабильности крахмального и ксантанового реагента после проведения модифицирования.

Ключевые слова: буровые растворы; глиоксаль; полисахариды; крахмал; ксантановая смола; реология.

На сегодняшний день установлено отрицательное воздействие микроорганизмов на процессы нефтедобычи начиная от бурения скважин и заканчивая транспортировкой товарной нефти. При бурении жизнедеятельность целлюлозоразлагающих и других видов бактерий приводит к быстрому ухудшению технологических свойств бурового раствора, приготовленного на основе полисахаридов (крахмал, ксантановая смола, различные виды целлюлозы), которое выражается, в частности, в изменении реологических свойств и повышении показателя фильтрации [1. С. 23]. Потеря технологических и реологических свойств бурового раствора в результате биоразложения приводит к необходимости дополнительной его обработки дорогостоящими реагентами, что ведет к увеличению стоимости буровых работ. Поэтому актуальной является задача предупреждения биодеструкции полисахаридов.

Наиболее рациональным и перспективным способом подавления микрофлоры является применение специальных антимикробных препаратов – бактерицидов. При этом бактерициды должны удовлетворять следующим требованиям: обладать широким спектром действия и высокой активностью при низких концентрациях, не вызывать коррозии, быть безопасными для человека и окружающей среды, не оказывать отрицательного влияния на технологические свойства бурового раствора, иметь доступную сырьевую базу и низкую стоимость [2. С. 15].

Высокая биоразлагаемость полисахаридов под действием микрофлоры раствора дает основание для проведения исследований с целью выявления влияния бактерицидных добавок на стабильность растворов биополимеров. Бактерицидным действием обладают фенол, формальдегид (параформ), но их применение для обработки буровых растворов ограничено гигиеническими и экологическими запретами. Широкое применение в качестве бактерицидной добавки к буровому раствору и ингибитора коррозии нашел формальдегид. Однако данный реагент обладает рядом недостатков, в частности недостаточной эффектив-

ностью и длительностью бактерицидного действия, а также высокой токсичностью (2-й класс опасности по ГОСТ 12.1.007-76) [3. С. 1]. Поэтому перспективным представляется применение в качестве бактерицида простейшего диальдегида – глиоксала. Глиоксаль более чем в два раза активнее формальдегида и значительно превосходит его по экологическим характеристикам. Одна молекула глиоксала способна связывать четыре серосодержащие молекулы (сероводород, меркаптаны и т.п.), в результате чего возможно применение его для предотвращения сероводородной коррозии [4. С. 34]. Биоцидные свойства глиоксала широко используются для продления сроков службы буровых растворов и для обеззараживания самой нефти, в частности для борьбы с сульфатвосстанавливающими бактериями. Ограничивала применение глиоксала его высокая стоимость. В настоящее время компания «Новохим» осуществила запуск первого в России производства глиоксала с использованием уникальных технологий, вследствие чего продукция стала обладать высокими конкурентными преимуществами.

В нашей работе проведено исследование реологических и технологических свойств модельных буровых растворов, модифицированных глиоксалем. Буровые растворы готовили роспуском бентонитовой глины (ПБМА) в дистиллированной воде, после чего в раствор добавляли требуемое количество глиоксала. Изучение реологических свойств проводили на роторном вискозиметре OFITE 1100. Фильтрационные характеристики буровых растворов определяли с использованием фильтр-пресса OFITE. Влияние состава буровых растворов на набухаемость глины исследовали с помощью тестера продольного набухания OFITE в динамическом режиме.

Наибольшую реакционную способность глиоксаль проявляет в температурном интервале 50–60°C, поэтому изучение реологии буровых растворов проводили при 20 и 55°C. Обработка бентонитовой суспензии глиоксалем приводит к значительному уменьшению условной вязкости бурового раствора (табл. 1). С увеличением концен-

Реологические и технологические свойства модельных буровых растворов на основе бентонита и глиоксали

Раствор	ρ , г/см ³	Условная вязкость, с	Фильтрация, см ³ за 30 мин	СНС, фнт/100ф ² , 10 с/10 мин		ПВ, сПз		ДНС, фнт/100ф ²	
				20°C	55°C	20°C	55°C	20°C	55°C
Бентонит 5%	1,035	28,5	19,5	4,0/6,0	6,0/8,0	3,3	3	3,3	4,1
Бентонит 5% + глиоксаль 0,25%	1,035	22,0	19,4	2,0/3,0	3,0/4,0	2,9	2,3	1,8	2,3
Бентонит 5% + глиоксаль 0,5%	1,035	20,0	19,3	2,0/2,0	2,0/2,0	2,4	1,9	1,6	1,8
Бентонит 5% + глиоксаль 1,0%	1,035	18,0	19,2	1,0/2,0	2,0/2,0	2,5	1,9	1	1,3
Бентонит 5% + глиоксаль 2,0%	1,035	18,0	19,0	1,0/2,0	2,0/2,0	2,2	2,2	1,3	1,3

трации глиоксали данный эффект увеличивается, поэтому при использовании глиоксали в глинистых растворах следует учитывать разжижающие свойства реагента. Несмотря на уменьшение вязкости бурового раствора при добавлении глиоксали, показатель фильтрации с увеличением концентрации глиоксали незначительно уменьшается.

С увеличением концентрации глиоксали в растворе происходит уменьшение статического напряжения сдвига (СНС), пластической вязкости (ПВ) и динамического напряжения сдвига (ДНС).

Глиоксаль обладает способностью сшивать поли-

мерные реагенты, содержащие гидроксильные группы, в результате чего может наблюдаться увеличение вязкости и структурообразования растворов. Поэтому было проведено изучение реологических свойств модельного бурового раствора на основе крахмала и глиоксали (5% бентонита и 0,25% крахмала). Измерение реологии проводили через сутки после приготовления раствора.

Из результатов измерения реологических свойств бурового раствора, представленных в табл. 2, видно, что увеличение концентрации глиоксали до 0,25% приводит

Таблица 2

Реологические и технологические свойства модельных буровых растворов, содержащих добавки крахмала и глиоксали (5% бентонита, 0,25% крахмала)

Концентрация глиоксали, %	ρ , г/см ³	Условная вязкость, с	Фильтрация, см ³ за 30 мин	СНС, фнт/100ф ² , 10 с/10 мин		ПВ, сПз		ДНС, фнт/100ф ²	
				20°C	55°C	20°C	55°C	20°C	55°C
0,025	1,035	23,8	14	4,0/6,0	6,0/8,0	10,2	10,7	3,5	4,8
0,075	1,035	25	14	4,0/7,0	7,0/9,0	10,4	11,4	4,8	5,6
0,10	1,035	25,2	14,4	5,0/8,0	8,0/10,0	10,7	11,4	4,9	5,6
0,25	1,035	27	13	6,0/9,0	9,0/11,0	11,4	11,4	5,6	5,6
0,50	1,035	24,5	15	5,0/8,0	8,0/10,0	10,3	10,3	4,4	4,4
0,75	1,035	23,5	15	4,0/7,0	7,0/9,0	9,8	9,8	3,4	3,4
1,0	1,035	23	14,6	4,0/6,0	6,0/8,0	8,9	8,9	3,7	3,7

к увеличению вязкости модельного раствора. Данный эффект может быть обусловлен взаимодействием глиоксали и крахмала, в результате чего происходит сшивка полимерных звеньев полисахарида и увеличивается его структурообразующая способность. Дальнейшее увеличение концентрации глиоксали в растворе приводит к

уменьшению вязкости бурового раствора, можно предположить, что избыток глиоксали вступает во взаимодействие с бентонитовой глиной, проявляя разжижающий эффект, зарегистрированный ранее (см. табл. 1).

Воздействие глиоксали на коллоидный раствор глины в воде может быть использовано для уменьшения

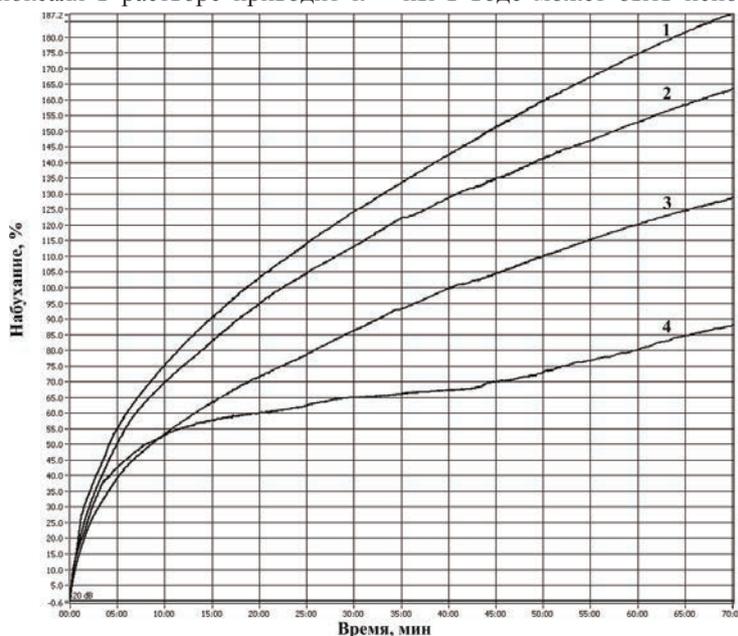


Рис. 1. Набухание бентонитовой глины в буровых растворах (1 – вода; 2 – 5% бентонита + 0,25% Бур-С (модифицированный крахмал); 3 – 5% бентонита + 0,25% крахмала; 4 – 5% бентонита + 0,25% крахмала + 1% глиоксали)

набухаемости глиняных сланцев. Процесс набухания сопровождается увеличением влажности, объема породы и возникновением давления набухания. В результате этого при бурении с использованием буровых растворов на водной основе возможны осложнения, связанные с прихватом бурильной колонны, осыпями и обвалами горной породы [5. С. 42].

Проведенные исследования (рис. 1) показывают взаимодействие между бентонитом и раствором на протяжении 70 ч анализа. На графике хорошо видно расхождение четырех флюидов. Вода проявляет самый высокий уровень набухания, примерно в 4 раза превосходящий осевой размер образца бентонита.

Глинистые растворы, содержащие Бур-С и крахмал, проявляют сланцестабилизирующую способность, хотя и уступают буровому раствору, модифицированному глиоксалем. Введение глиоксала в буровой раствор, содержащий крахмал, приводит к значительному ингибированию процесса набухания образцов спрессованной бентонитовой глины. Данный эффект начинает проявляться только через 9 ч воздействия бурового раствора на образец глины. По всей видимости, большее набухание до этого времени у раствора, содержащего глиоксаль, обусловлено меньшей вязкостью и вследствие этого повышенной диффузией воды в бентонит. Уменьшение линейного набухания образцов, помещенных в буровой раствор на основе крахмала, модифицированного глиоксалем, достигает 40% по сравнению с раствором, не содержащим глиоксаль.

Введение бактерицидных добавок позволяет снизить численность микроорганизмов и увеличить срок эксплуатации промысловых жидкостей при бурении скважин. В ходе исследований нами была сделана попытка повысить ферментативную устойчивость полисахаридов. В данном случае глиоксаль не входил в состав бурового раствора, а использовался для непосредственной модификации крахмального реагента с целью придания ему биоцидных свойств. Модифицирование крахмальных и ксантановых реагентов проводили в сотрудничестве с лабораторией каталитических исследований Томского государственного университета.

Антимикробное действие оценивали по количеству колонеобразующих бактерий и изменению структурно-реологических характеристик 1%-ных водных растворов биополимера в течение 7 сут. Из результатов исследований, представленных на рис. 2 и в табл. 3, видно, что численность колоний микроорганизмов в буровом растворе, содержащем модифицированный крахмал, на несколько порядков ниже, чем в буровом растворе, содержащем исходный крахмал.

В качестве критериев для измерения динамики изменения структурно-реологических характеристик выбраны динамическое напряжение сдвига и статическое напряжение сдвига. Из результатов, представленных в табл. 4, можно сделать вывод, что раствор модифицированного крахмала сохраняет первоначальные реологические свойства на протяжении длительного времени, в то время как исходный крахмальный реагент через 7 сут

под воздействием микроорганизмов полностью разложился. Таким образом, применение модифицированного крахмала позволит отказаться от ввода в буровой раствор бактерицидов, что снизит совокупные расходы на его сопровождение.

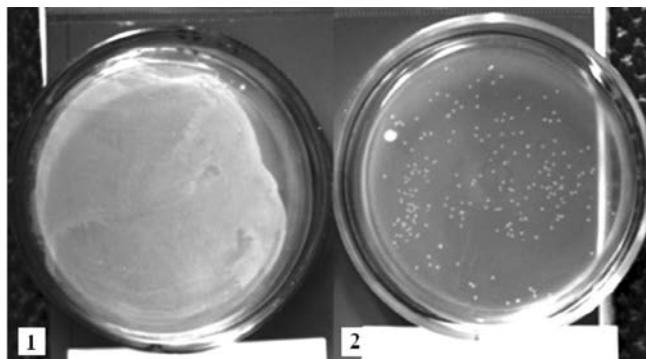


Рис. 2. Визуальное определение численности колоний микроорганизмов

Таблица 3
Численность колоний микроорганизмов образцов буровых растворов на основе крахмала

Состав	1-е сут	2-е сут
Исходный крахмал	$1,2 \cdot 10^8$ КОЕ/мл	$8,3 \cdot 10^{10}$ КОЕ/мл
Крахмал с введенным бактерицидом MI CIDE	$7,8 \cdot 10^5$ КОЕ/мл	–
Крахмал, модифицированный глиоксалем	$3,6 \cdot 10^5$ КОЕ/мл	$2,3 \cdot 10^6$ КОЕ/мл

Таблица 4
Реологическая устойчивость крахмальных реагентов

Реологические свойства	1-е сут		3-е сут		7-е сут	
	1	2	1	2	1	2
Пластическая вязкость, сПз	40,0	45,0	29,6	41,7	6,09	39,9
Динамическое напряжение сдвига, фнт/100фг ²	19,7	20,2	11,93	21,2	0	20,5
СНС 10 с/10 мин	4/5	7/8	2/2	7/8	0/0	6/7

Примечание. 1 – обычный крахмальный реагент; 2 – модифицированный глиоксалем крахмал.

На втором этапе нашей работы мы проводили исследование воздействия бактерицидов глиоксала и MI CIDE на реологические характеристики растворов на основе ксантановой смолы торговой марки DUO-VIS (рис. 3, 4).

Для качественной обработки биополимера добавляли 0,1%-ную KOH, создавая щелочную среду, при перемешивании в трехосном миксере до равномерной суспензии, при этом ксантановую смолу DUO-VIS добавляли строго равномерно по времени.

Сравнительное исследование предельного динамического напряжения сдвига растворов ксантановой смолы без и с введенными бактерицидами глиоксаль (рис. 3) и MI CIDE (рис. 4) показало, что глиоксаль так же, как и в случае с крахмалом, проявляет лучшие стабилизирующие свойства. С увеличением концентрации бактерицида увеличивается стабильность полимерных растворов.

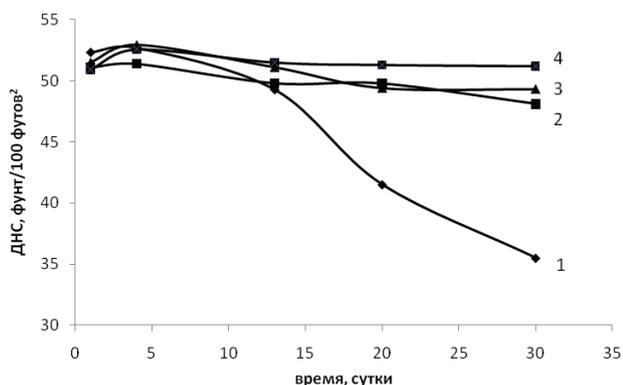


Рис. 3. Изменение во времени предельного динамического напряжения сдвига 1%-го водного раствора ксантана DUO-VIS, обработанного бактерицидом глиоксаль: 1 – раствор ксантана без бактерицида; 2 – 0,25% глиоксаля; 3 – 0,5% глиоксаля; 4 – 1,0% глиоксаля

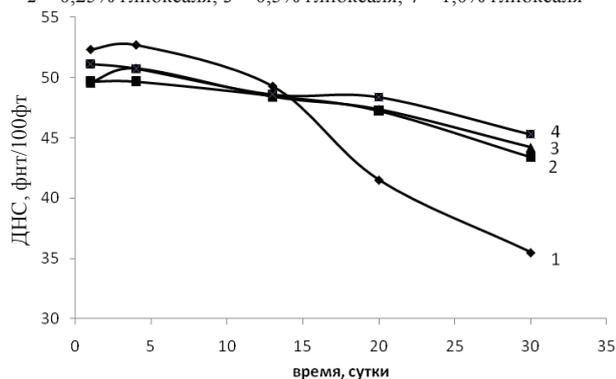


Рис. 4. Изменение во времени предельного динамического напряжения сдвига 1%-го водного раствора ксантана DUO-VIS, обработанного бактерицидом MI CIDE: 1 – раствор ксантана без бактерицида; 2 – 0,25% MI CIDE; 3 – 0,5% MI CIDE; 4 – 1,0% MI CIDE

Однако ксантановая смола DUO-VIS обладает достаточной устойчивостью к воздействию микроорганизмов (раствор смолы устойчив до 15 сут) и без добавки бактерицидов, поэтому можно предположить, что данный реагент уже был предварительно модифицирован производителем. Статическое напряжение

сдвига изученных растворов в течение месяца меняется незначительно.

Важным аспектом применения полимерных реагентов на основе полисахаридов является устойчивость к воздействию температуры. Исследование термостабильности раствора ксантанового реагента до и после обработки бактерицидами проводили с использованием ячейки старения и вальцовой печи, имитирующей циркуляцию бурового раствора в скважине в процессе бурения. Поддерживали температуру 125°C и давление 2 атм в течение суток, после чего анализировали реологические свойства полимерных растворов. Проведенные исследования показали, что исходный раствор, не содержащий исследуемые бактерициды, сохраняет реологические характеристики в большей степени, чем раствор с добавкой глиоксаля и MI CIDE, поэтому можно сделать вывод, что добавка бактерицидов к раствору ксантановой смолы приводит к снижению термостабильности данного раствора.

Учитывая вышесказанное, можно сделать следующие выводы:

1. Установлено разжижающее действие глиоксаля на коллоидные глинистые растворы.
2. В присутствии крахмала, наряду с разжижением глинистого раствора, наблюдаются структурообразующие свойства глиоксаля.
3. Введение глиоксаля в буровой раствор приводит к значительному ингибированию процесса набухания глинистых сланцев.
4. Модифицированный глиоксалем крахмал проявляет биоцидные свойства и длительное время сохраняет исходные реологические параметры.
5. Глиоксаль при равных концентрациях проявляет лучшие бактерицидные свойства для изученных полисахаридов по сравнению с бактерицидом MI CIDE.
6. Обработка ксантановой смолы бактерицидами приводит к снижению термостабильности раствора полимера.

ЛИТЕРАТУРА

1. Морозов Ю.Д., Молодкин С.В. Применение бактерицидов и ингибиторов коррозии в процессах нефтедобычи // Экспозиция. Нефть. Газ. 2009. № 2. С. 23–25.
2. Клеттер В.Ю. Совершенствование буровых растворов для строительства скважин на акватории арктического шельфа: автореф. дис. ... канд. техн. наук. Уфа, 2010. 24 с.
3. Пат. 2272900 Российская Федерация, МПК E21 B43/22 3. Состав для приготовления водорастворимого ингибитора микробиологической и сероводородной коррозии / Миненков В.М.; заявитель и патентообладатель ООО Научно-производственная компания «ЭКСБУР Ко». Опубл. 27.03.2006. Бюл. № 23 (II ч.). 3 с.
4. Водякина О.В., Курина Л.Н., Петров Л.А., Князев А.С. Глиоксаль. М.: Академия, 2007. 248 с.
5. Осипов В.И. Микроструктура глинистых пород. М.: Недра, 1989. 211 с.

Статья представлена научной редакцией «Химия» 25 декабря 2013 г.

INVESTIGATION OF PROPERTIES OF DRILLING FLUIDS CONTAINING GLYOXAL AND GLYOXAL MODIFIED POLYSACCHARIDES

Tomsk State University Journal. No. 380 (2014), 225-229. DOI: 10.17223/15617793/380/36

Minaev Konstantin M. Tomsk Polytechnic University (Tomsk, Russian Federation). E-mail: minaevkm@bk.ru

Martynova Darya O., Knyazev Aleksey S. Tomsk State University (Tomsk, Russian Federation). E-mail: dashyctrik@sibmail.com

Zakharov Aleksey S. Tomsk Polytechnic University (Tomsk, Russian Federation). E-mail: arnage@sibmail.com

Keywords: drilling fluids; glyoxal; polysaccharides; starch; xanthan gum; rheology.

At present it is revealed that microorganisms have a deleterious influence on the processes of petroleum production from well-boring to transportation of commercial oil. The vital activity of cellulose-decomposing and other bacterium species led to rapid impairment

of technological properties of drilling mud based on polysaccharides (starch, xanthan gum, different kinds of cellulose), which is particularly expressed in the change of rheological properties and increase of filtration rate while drilling. Biodegradation results in the loss of technological and rheological properties of drilling mud which in turn leads to the necessity of additional treatment by expensive reagents, which increases the drilling operation cost. Therefore the prevention of polysaccharides biodegradation is an urgent problem. Under the influence of mud microflora, high biodegradation of polysaccharides gives grounds to carry out investigations to reveal the influence of bactericide additives on the stability of biopolymer muds. Phenol and formaldehyde have bactericide properties, but their application for drilling muds treatment is restricted by sanitary and ecological requirements. Therefore, the application of a dialdehyde – glyoxal – as a bactericide is perspective. Glyoxal is more than twice as active as formaldehyde and excels noticeably in ecological characteristics. One molecule of glyoxal can bind two sulfur-containing molecules, so it is possible to apply it for the prevention of hydrogen sulphide corrosion. Bactericide properties of glyoxal are widely used for prolongation of drilling muds durability and for oil disinfection, particularly, for sulfate-reducing bacterium control. We researched the rheological and technological properties of model drilling muds modified by glyoxal. Treatment of bentonite suspension with glyoxal leads to a substantial decrease of relative viscosity of drilling mud. The effect of glyoxal on the colloidal solution of clay in water can be used to decrease the swelling capacity of shale. In this research we modified polysaccharides to increase their resistance to enzymes. Glyoxal was not a part of drilling mud composition and was used for spontaneous treatment of starch reagent to impart bactericide properties. It was revealed that the population of bacterial colonies in drilling mud with modified starch is considerably smaller than that with unmodified starch. The comparative study of the yield point of xanthan gum solution with such bactericides as glyoxal and MI CIDE and without them showed that glyoxal reveals better stabilization properties, similar to starch. The stability of polymer solution increases with greater concentration of bactericide.

REFERENCES

1. Morozov Yu.D., Molodkin S.V. Primenenie bakteritsidov i ingibitorov korrozii v protsessakh nefte dobychi. *Ekspozitsiya. Neft'. Gaz.* 2009. № 2. P. 23-25.
2. Kletter V.Yu. Sovershenstvovanie burovykh rastvorov dlya stroitel'stva skvazhin na akvatorii arkticheskogo shel'fa : avtoref. dis. ... kand. tekhn. nauk. Ufa, 2010. 24 p.
3. Pat. 2272900 Rossiyskaya Federatsiya, MPK E21 B43/22 3. Sostav dlya prigotovleniya vodorastvorimogo ingibitora mikrobiologicheskoy i serovodorodnoy korrozii. Minenkov V.M. ; zayavitel' i patentoobladatel' OOO Nauchno-proizvodstvennaya kompaniya «EKS BUR Ko». Opubl. 27.03.2006. Byul. No. 23 (II ch.). 3 p.
4. Vodyankina O.V., Kurina L.N., Petrov L.A., Knyazev A.S. Glioksal'. M. : Akademiya, 2007. 248 p.
5. Osipov V.I. Mikrostruktura glinistykh porod. M. : Nedra, 1989. 211 p.