

Ж.Г. Шайхымежденов, СП ТОО «Казахтуркмунай»

## ИССЛЕДОВАНИЕ АДСОРБЦИИ РЕАГЕНТА НА ОСНОВЕ ПОЛИАЦЕТАЛЬГЛИКОЛЯ РБР ПАГ НА ГЛИНАХ

*При проводке скважин в Прикаспийской низменности не всегда обеспечивается достаточное качество промывочных жидкостей из-за отсутствия необходимых химических реагентов для конкретных условий бурения. Ассортимент химических реагентов, устойчивых к воздействию солей поливалентных металлов (кальция, магния), применяемых в практике, недостаточен. Это предопределяет большие трудности в химической обработке промывочных жидкостей. В этой связи предложен новый эффективный химический реагент, устойчивый к условиям полиминеральной агрессии.*

Анализ исследований показал, что при химической обработке промывочных жидкостей в условиях высокой минерализации и температуры наиболее подходящими реагентами-стабилизаторами могут быть полимерные вещества, желательно линейного строения, содержащие функциональные группы неионогенного характера, обеспечивающие их адсорбцию и растворимость. В связи с этим большой интерес представляют ацетали, которые объединяются в широкий и легкодоступный класс соединений, сочетающих в своей макромолекуле простые эфирные связи, ацетальную группировку и гидроксильные группы спиртового характера. Ацетали хорошо растворимы в воде и сохраняют свои физико-химические характеристики в нейтральной и щелочной средах.

Для разработки и получения реагента-стабилизатора глинистых растворов нами было выбрано высокомолекулярное соединение из класса ацеталей - полиацетальгликоль.

Теоретической основой разработки реагента является следующее. В макромолекуле полиацетальгликоля чере-

дуются различные связи, в том числе углерод-углеродные, простые эфирные и ацетальные. На концах макромолекулы имеются спиртовые гидроксильные группы. Указанное строение макромолекулы обеспечивает ее хорошую растворимость в воде. Повышенная электронная плотность кислородных атомов в ацеталах приводит к некомпенсированной валентности, за счет этого реагенты могут взаимодействовать с поверхностными катионами глины. В результате образуется двухцентровый адсорбционный комплекс за счет двух атомов кислорода ацетальной группировки с поверхностью твердой фазы. При этом структура и минералогический состав глинистых минералов не должны существенно влиять на эффективность реагентов.

Получение полиацетальгликоля производилось в результате реакции взаимодействия дивинилового эфира диэтиленгликоля с диэтиленгликолем в присутствии кислых катализаторов. Следует отметить, что кислый катализатор играет очень важную роль в свойствах полученного продукта и его эффективности.

Наилучшие результаты были получены при использовании в качестве катализатора серной кислоты. Полученный продукт, названный нами реагентом для обработки буровых растворов полиацетальгликолевый (РБР ПАГ), и стал объектом дальнейших исследований. На реагент РБР ПАГ и технологию его применения при обработке буровых растворов было получено несколько авторских свидетельств и патентов, в частности: авторское свидетельство СССР № А.С. 1082790, 1216192 и патент Республики Казахстан № 5224.

Для проведения экспериментальных работ были взяты аттапульгитовая и каолинит-гидрослюдистая глины. Глины данных типов наиболее часто применяются при приготовлении буровых растворов на многих месторождениях, и в частности на месторождениях Прикаспия.

Аттапульгитовая группа глин часто применяется на практике, хотя и уступает монтмориллониту по выходу раствора и качеству промывочных жидкостей. В то же время данные глины более устойчивы к некоторым видам солей по сравнению с монтмориллонитовой глиной.

Каолинит-гидрослюдистые глины, как правило, составляют основу местных глин, применяемых в практике бурения во многих буровых предприятиях Республики Казахстан. Применением химических реагентов на данном типе глин можно получить удовлетворительные буровые растворы при минимальной их стоимости.

Кроме этого, выбор перечисленных типов глинопорошков обусловлен тем, что они являются наиболее характерными представителями различных групп водных алюмосиликатов слоистого или слоисто-ленточного строения.

Согласно современным представлениям физико-химии дисперсных систем, представителем которых являются буровые промывочные жидкости, основным фактором их стабилизации является адсорбция ПАВ из растворов на поверхности раздела фаз твердое тело – жидкость [1, 2, 3, 4, 5, 6]. Поэтому для выяснения механизма действия РБР

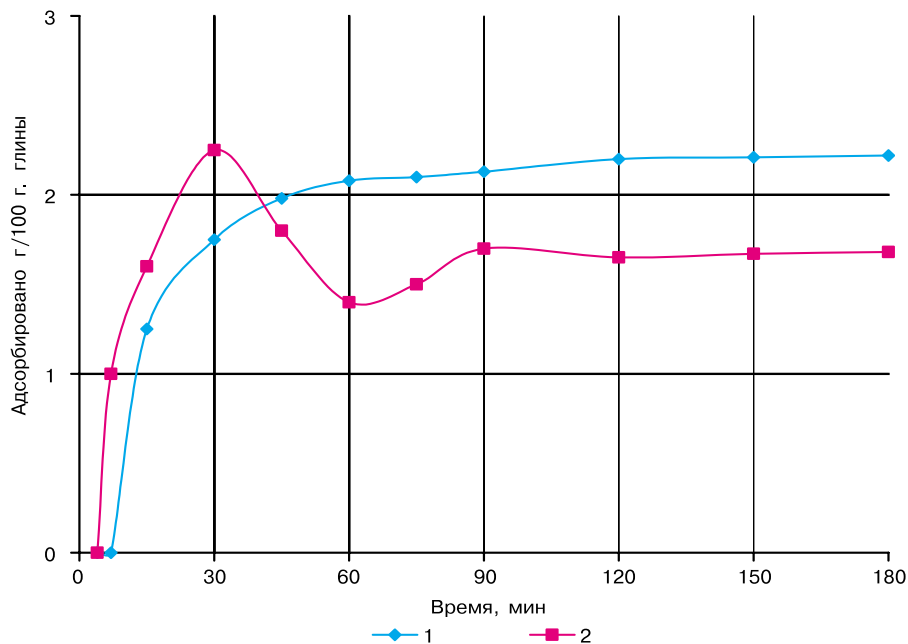


Рис. 1. Кинетика адсорбции РБР ПАГ на глинах. 1 — аттапульгитовая суспензия; 2 — каолинит-гидрослюдистая суспензия

ПАГ [7] на глинистые буровые растворы изучалась адсорбция РБР ПАГ на различных глинах в зависимости от времени, концентрации, температуры и

содержания солей. Исследования проводились с аттапульгитовым и каолинит-гидрослюдистым глинопорошками и 5%-ным водным



**ООО «Торговая компания «Дашуковские бентониты»**

Украина, 01015, г. Киев, ул. Лейпцигская, 3А  
Тел./факс: + 38 (044) 206-04-58  
e-mail: bentonite@astron-ukraine.com.ua

**WWW.DASH-BENT.UA**

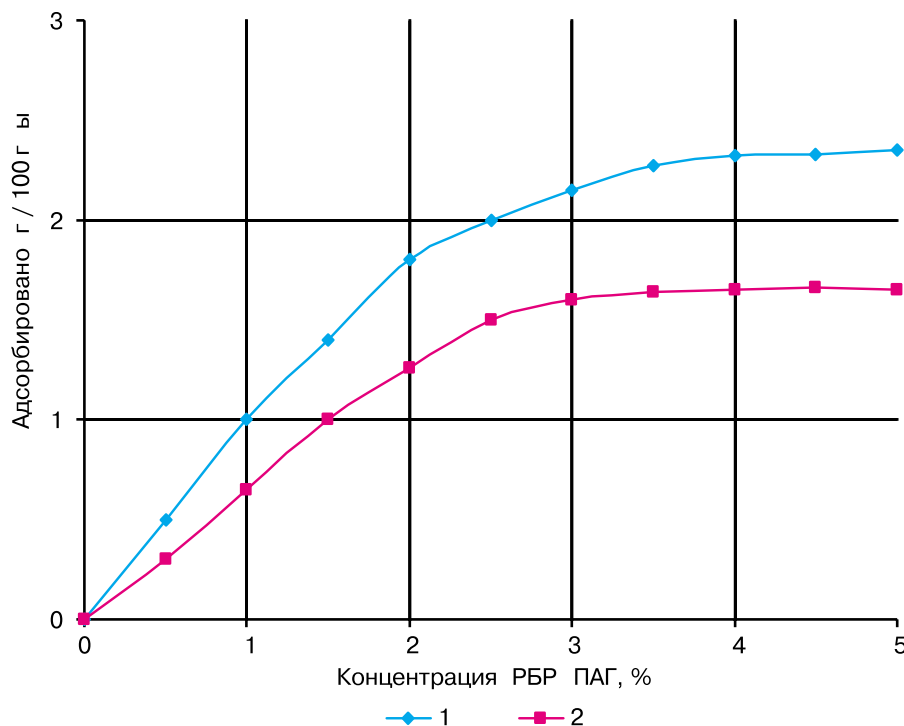
**БЕНТОНИТ  
ИЗ ПЕРВЫХ РУК**

**Бентонитовые глинопорошки  
для буровых растворов**

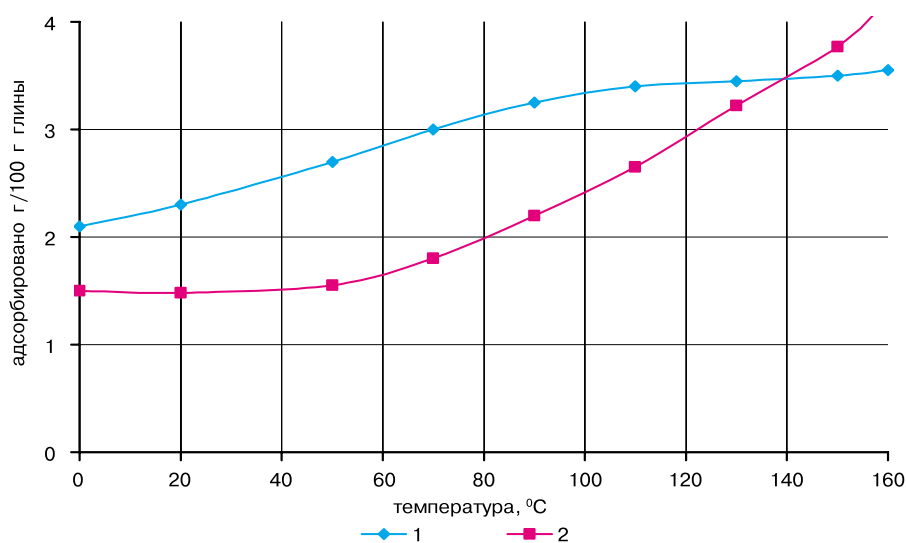


раствором РБР ПАГ. Результаты экспериментов представлены на рис. 1–5. На рис. 1 показана зависимость величины адсорбции РБР ПАГ на глинах от времени. Адсорбция РБР ПАГ на глинах быстро нарастает в течение первых 30 мин., а затем рост ее замедляется. Из графика 1, 2 видно, что начиная с 90 мин. величина адсорбции остается постоянной. Следовательно, можно полагать, что 90 мин. соответствуют вре-

мени наступления равновесия процесса адсорбции РБР ПАГ. Зависимость адсорбции РБР ПАГ на глинах от его концентрации показана на рис. 2. Как видно из кривых 1, 2, с ростом концентрации реагента величины адсорбции возрастают. Затем, начиная с концентрации 4,0–5,0%, для аттапульгитовых и каолинит-гидроглиудистых суспензий величины адсорбции остаются постоянными.



**Рис. 2. Влияние концентрации РБР ПАГ на его адсорбцию на глинах.**  
1 — аттапульгитовая суспензия; 2 — каолинит-гидроглиудистая суспензия



**Рис. 3. Влияние температуры на адсорбции РБР ПАГ на глинах.** 1 — аттапульгитовая суспензия; 2 — каолинит-гидроглиудистая суспензия

Эти кривые, являясь изотермой адсорбции, свидетельствуют о практическом насыщении мономолекулярного адсорбционного слоя при указанных выше концентрациях РБР ПАГ для различных глин. Как следует из приведенных данных, форма изотермы адсорбции РБР ПАГ для рассмотренных типов глин имеет одинаковый вид. Это объясняет возможность приготовления буровых растворов, обработанных РБР ПАГ, из глин, отличающихся по обменному комплексу и коллоидности.

Согласно рис. 3 температура среды оказывает влияние на адсорбцию РБР ПАГ. Из графиков видно, что с ростом температуры увеличивается величина адсорбции, что свидетельствует о химическом взаимодействии реагента с поверхностью глины. Следует отметить, что разница величин адсорбции на аттапульгитовой и каолинит-гидроглиудистой глинах незначительная.

Известно, что буровые глинистые растворы могут быть приготовлены как на пресных, так и на минерализованных водах, имеющих в составе различные минеральные соли. Кроме того, при бурении часто приходится вскрывать отложения солей различного химического состава. Поэтому проведены исследования по выявлению влияния на адсорбцию РБР ПАГ солей, которые содержатся в жестких хлоркальциевых, хлормagneиных пластовых водах, а также во встречающихся солевых отложениях в разрезе скважин.

Зависимость адсорбции РБР ПАГ от концентрации хлоридов натрия, калия, магния, кальция показана на рис. 4. При увеличении концентрации солей адсорбция РБР ПАГ растет. Например, в насыщенных растворах хлоридов адсорбция на глине выше (в присутствии хлористого магния и кальция в 2,3–2,7 раза, а хлористого натрия и калия в 1,5–1,7 раза), чем при отсутствии солей.

Указанное явление известно из аналогичных результатов, полученных Заворохиной Н.А., Беньковским В.Г.

Производственное объединение  
**Чайка Сервис**  
Мы расширяем возможности автомобиля

КРЕДИТ И ЛИЗИНГ

**КРАНЫ-МАНИПУЛЯТОРЫ AMCO VEBA**  
от 1 до 80 т\*м на любые а/м  
www.amcoveba.ru



**ДВУХРЯДНЫЕ КАБИНЫ**  
Автогидроподъемники



**ЭВАКУАТОРЫ** на любые а/м



**СПАЛЬНИКИ, полуприцепы, автобусы** ГАЗ 3307/09, ГАЗ 3302 "Газель", ГАЗ 3310 "Валдай", ГАЗ 33023 "Фермер" и другие а/м



**БОРТОВЫЕ И УДЛИНЕННЫЕ АВТОМОБИЛИ**  
"Валдай", ГАЗ 3309, TATA, Hyundai



**а/м ГАЗ С ДИЗЕЛЕМ АВТОФУРГОНЫ**



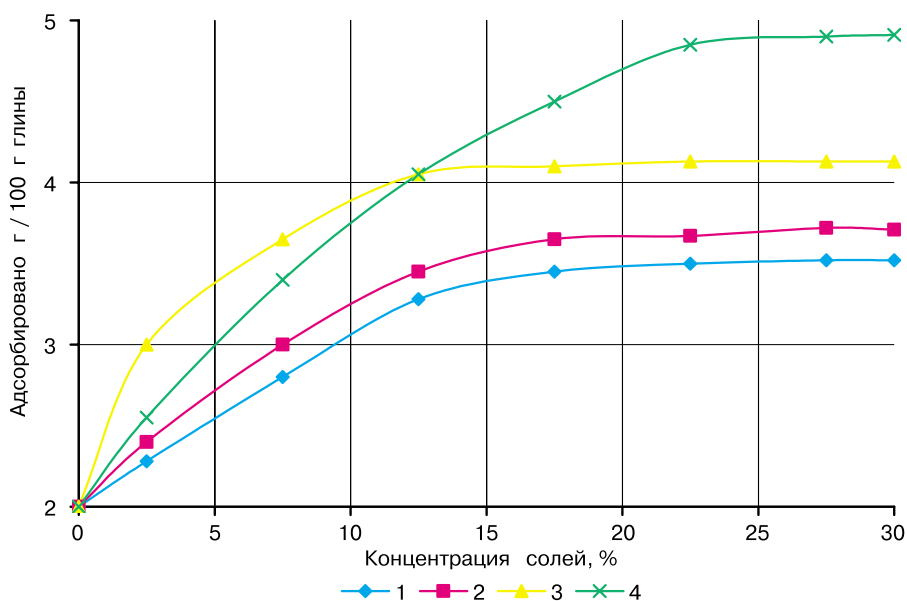
**Изотермические фургоны POZIS**  
Холодильники Sanden, Carrier, Thermo King

г. Нижний Новгород, тел./факс (8312) 75-17-77, 75-17-26  
г. Москва тел./факс (495) 730-40-63, 518-41-65  
г. Краснодар, тел./факс (861) 236-95-35, 236-82-01  
www.chaika-service.ru, info@chaika-service.ru

[8] и Кистером Э.Г., Калиновской Б.А. [9], Тимохиным И.М., Аникиным Н.С. [6]. Увеличение адсорбции РБР ПАГ при возрастании концентрации солей можно объяснить, по-видимому, образованием молекулярных соединений РБР ПАГ и хлоридов. Эти молекулярные соединения, вероятно, лучше адсорбируются на глинистых частицах, чем молекулы РБР ПАГ. Способность РБР ПАГ увеличивать адсорбцию под воздействием хлоридов в глинистых растворах является одним из наиболее существенных свойств. Указанное означает, что такие глинистые растворы само-

произвольно увеличивают устойчивость к коагуляции при поступлении в него агрессивных электролитов (хлоридов). По-видимому, этим объясняется высокая универсальность глинистых растворов, обработанных РБР ПАГ, по степени минерализации, обеспечивающая получение оптимальных технологических параметров при различных концентрациях солей (хлоридов). На рис. 5 графиками 1-4 представлены изотермы процесса адсорбции РБР ПАГ на глине при гидратации глины в пресной среде с последующей добавкой соли к РБР ПАГ. Следует отметить, что

данный процесс сопровождается увеличением адсорбции при концентрации РБР ПАГ до 5-5,5%, а затем несколько увеличивается. Насыщение молекулярного слоя адсорбтива в растворах достигается при равновесной концентрации РБР ПАГ, равной 5-5,5%. Изотермы адсорбции при условии гидратации глины в минерализованной среде (MgCl<sub>2</sub>, NaCl) с последующей добавкой РБР ПАГ изображены графиками 5, 6. В этом случае в области низких концентраций РБР ПАГ отмечается увеличение величины адсорбции вдвое меньше, чем ее значения в предыдущих опытах (графики 1-4), а также уменьшение ее при превышении равновесной концентрации РБР ПАГ 5-5,5%. Полученные в результате этих экспериментов кривые 1-6 относятся к аномальным изотермам адсорбции, имеющим максимум. Следует отметить, что аналогичные результаты были получены для окзила в ВНИИЕТ [9], для лигносульфонатов алюминия в МГУ [10] для ССБ и алюмината натрия во ВНИИгазе [11]. Подобные изотермы для ионогенных и неионогенных поверхностно-активных веществ наблюдаются довольно часто [12, 13, 14, 15, 16]. Их появление свидетельствует, по мнению Кравченко И.И. [12], о селективном характере адсорбционных процессов, осложненных



**Рис. 4. Влияние солей на адсорбцию РБР ПАГ на аттапульгитовых глинах.**  
1 — NaCl; 2 — KCl; 3 — CaCl<sub>2</sub>; 4 — MgCl<sub>2</sub>

мицеллообразованием (образованием сложных ассоциатов).

Этого мнения придерживается большое число зарубежных исследователей [14, 17, 18, 19].

Повышенная адсорбционная способность палыгорскитовой глины в рассмотренных растворах по отношению к РБР ПАГ, вероятно, обуславливает значительную устойчивость стабилизированных частиц суспензии к воздействию агрессивных электролитов — хлористого натрия, калия, кальция, магния и сульфата кальция. Из изложенного вытекает, что общая картина адсорбционных процессов в глинистых растворах, обработанных РБР ПАГ, практически не изменяется как при агрессивном влиянии хлоридов одно- и двухвалентных металлов, так и при использовании глин, отличающихся по коллоидности и обменному комплексу. Указанное определяет возможность получения в этих условиях глинистых растворов с требуемыми технологическими параметрами.

Таким образом, на основании проведенных работ можно заключить, что реагент РБР ПАГ хорошо адсорбируется на частицах глинистой фазы растворов. Образующиеся при этом адсорбционные слои, обладая структурно-механическими свойствами, являются основным фактором стабилизации системы. Это позволяет считать, что данный реагент является эффективным при химической обработке промысловых жидкостей при солевой агрессии и высоких температурах.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Ребиндер П.А. Поверхностные явления в дисперсных системах. — Коллоидная химия. Избранные труды. — М.: Наука, 1978. — 368 с.
2. Ребиндер П.А. Взаимосвязь поверхностных объемных свойств растворов ПАВ. — В кн.: Успехи коллоидной химии — М.: Наука, 1973. — с. 9-29.
3. Ребиндер П.А., Таубман А.Б. Замечания к вопросу об агрегативной устойчивости дисперсных систем. — Коллоидный журнал, 1961, т. 23, № 3, с. 353-355.

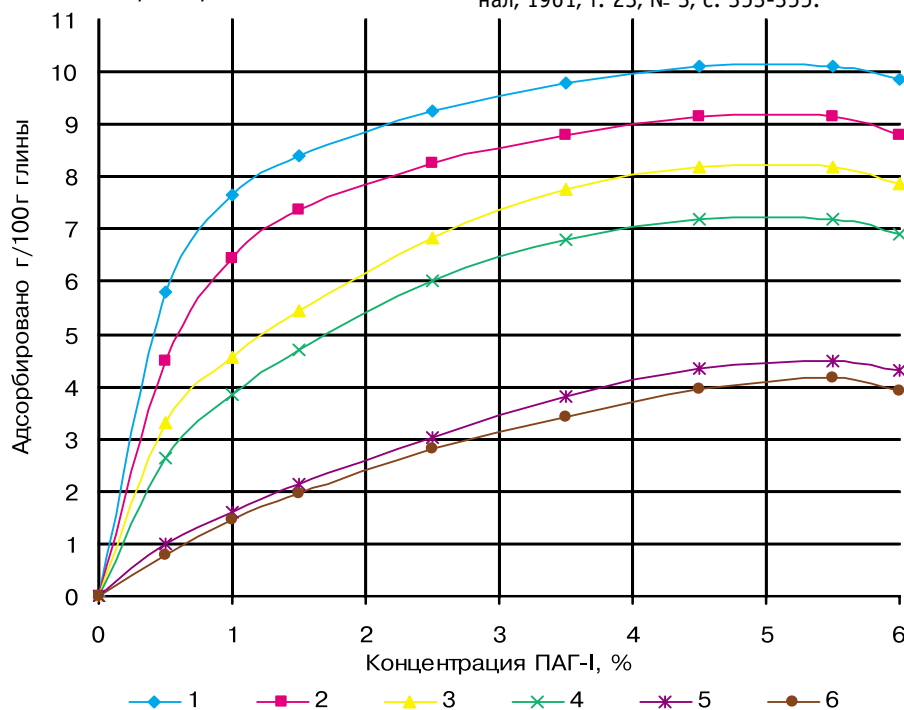


Рис. 5. Влияние солей на адсорбцию РБР ПАГ на аттапульгитовых глинах.

1 —  $MgCl_2$  — 8,3 г; 2 —  $CaCl_2$  — 4,44 г; 3 —  $KCl$  — 3,1 г; 4 —  $NaCl$  — 2,31 г.

1-4 — суспензии приготовленные на пресной воде

5-6 — суспензии приготовленные на минерализованной ( $MgCl_2$ ,  $NaCl$ ) воде.

Содержание солей — 0,04 моль

4. Тарасевич Ю.И., Овчаренко Ф. Д. Адсорбция на глинистых минералах. Наукова думка, Киев, 1975, 352 с.

5. Физико-химическая механика природных дисперсных систем/под ред. Е.Д. Щукина. — М.: Изд-во МГУ, 1985. — 266 с.

6. Химические реагенты и термосолеустойчивые буровые растворы. В.Д. Городнов, И.М. Тимохин, И.Н. Тесленко и др. Ташкент: ФАН, 1977. - 201 с.

7. А.С. 1082790 (СССР). Буровой раствор/Лиманов Е.Л., Шайхутдинов Е.М., Узбекгайиев Х.Ж., Шайхымежденов Ж.Г. и др. — Бюл. изобретений, 1984, №12.

8. Беньковский В.Г., Заворохина Н.А. Адсорбции КМЦ на глинах. — Коллоидный журнал, 1956, т.18, с. 536-539.

9. Кистер Э.Г., Калиновская Е.А. Физико-химические исследования хромлигносульфонатов. — Сб.: Химическая обработка буровых и цементных растворов. — М.: Недра, 1971, с. 58-70.

10. Пилинская Н.Ф., Лукьянова О.И., Ребиндер П.А. Сорбция лигносульфонатов разного катионного состава дисперсной твердой фазой  $Mg(OH)_2$  при ее образовании в водных суспензиях — Коллоидный журнал, 1973, т.35, вып. 2, с. 293-298.

11. Беликов В.А. Разработка рецептуры и исследование свойств алюминатных глинистых растворов для бурения нефтяных и газовых скважин. — Автореферат канд. диссертации. — М. 1974, 34 с.

12. Кравченко И.И., Бабалаян Г.А. Адсорбция ПАВ в процессах добычи нефти — М.: Недра, 1971, 159 с.

13. Загармистр О.С. Реагенты понизители вязкости глинистых растворов и их действие. — Сб.: Глинистые растворы в бурении. Труды ВНИИБТ, вып. 3. — М.: Гостоптехиздат, 1963, с. 100-114.

14. Шинода К., Накагава Т., Тамамуси Б., Исемура Т., Коллоиды в ПАВ /перевод с англ./ - Издательство Мир, 1966 — 319 с.

15. Flutt L.M., Hayt L.F., Walter L.E. — Am. Dyc Stuff Reporter, 3 March 1952.

16. Meader A.L. Fries V.A. Ind. Eng. Chem 44, 1636, 1952

17. Fava A., Byring H. I. Phys. Chem 60, 890, 1956.

18. New definitions for drilling classification. Petroleum Equipment and Service v. 27, Nr. 1964

19. White H. Gontshal Y Rebenfeld L. Sexsnaith F. H. S. Colloid Sci, 14, 598, 619, 630 (1959).