

УДК 622.244.442

СРАВНИТЕЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПОНИЗИТЕЛЕЙ ФИЛЬТРАЦИИ НА ОСНОВЕ КАРБОКСИМЕТИЛЬНЫХ ЭФИРОВ КРАХМАЛА И ЦЕЛЛЮЛОЗЫ В СОВРЕМЕННЫХ СИСТЕМАХ БУРОВЫХ РАСТВОРОВ

Минаев Константин Мадестович¹,
minaevkm@tpu.ru

Яновский Вячеслав Александрович²,
yavatpu@yandex.ru

Минаева Дарья Олеговна²,
dashyctrik@gmail.com

Захаров Алексей Сергеевич¹,
aszakharov1994@mail.ru

Сагитов Рашид Равильевич¹,
sagitov_r@bk.ru

Андропов Михаил Олегович²,
hudojnick@ya.ru

Пандей Сушил Кумар¹,
sushil_pandey@live.com

¹ Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30.

² Томский государственный университет,
Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 36.

Актуальность исследования обусловлена необходимостью снижения стоимости используемых в буровых растворах полисахаридных реагентов, а соответственно и стоимости строительства скважины. Это направление исследований позволит определить области применения реагентов на основе карбоксиметилированного крахмала в современных рецептурах буровых растворов.

Цель исследования: изучение свойств современных рецептур буровых растворов с использованием в качестве понизителя фильтрации карбоксиметилкрахмала и низковязкой полианионной целлюлозы, оценка устойчивости буровых растворов с использованием данных реагентов к воздействию солей, температур и биологической деструкции.

Объекты исследования: современные системы полимер-глинистых, минерализованных полимер-глинистых и биополимерных буровых растворов, содержащих понизители фильтрации на основе карбоксиметилированной целлюлозы и крахмала.

Методы: инструментальные методы определения параметров буровых растворов по ГОСТ 33213–2014 и РД 39–00147001–773–2004 (фильтрационные и реологические свойства); свойства полисахаридных реагентов, согласно ASTM D1439–15.

Результаты. Проведены сравнительные исследования полимер-глинистых и биополимерных буровых растворов с использованием карбоксиметилкрахмала и низковязкой полианионной целлюлозы в качестве понизителей фильтрации. Показано, что буровые растворы с использованием низковязкой полианионной целлюлозы обладают большей пластической вязкостью и динамическим напряжением, однако структурно-механические свойства буровых растворов выше при введении карбоксиметилкрахмала. Последний, как понизитель фильтрации, обладает низкой эффективностью в минерализованных буровых растворах, при этом в условиях низких температур обеспечивает фактически равную по сравнению с низковязкой полианионной целлюлозой фильтрацию в полимер-глинистых и биополимерных растворах. Установлено, что карбоксиметилкрахмал может использоваться как альтернатива низковязкой полианионной целлюлозе в полимер-глинистых и биополимерных буровых растворах при бурении скважин с умеренными забойными температурами.

Ключевые слова:

Карбоксиметилкрахмал, карбоксиметилцеллюлоза, полианионная целлюлоза, буровой раствор, понизитель фильтрации.

Введение

На текущем этапе развития технологии строительства нефтяных и газовых скважин буровой раствор – это сложная дисперсная система с регулируемыми физико-химическими и технологическими свойствами. Значительную долю промышленно применяемых буровых растворов составляют полимер-глинистые и биополимерные растворы, за

регулирование реологических и фильтрационных свойств которых отвечают такие полисахаридные реагенты, как карбоксиметилированные крахмал и целлюлоза, ксантановая смола и водорастворимые крахмалы [1, 2]. Однако, несмотря на некоторую общность состава полисахаридов, по преобладающей функции их можно разделить на структурообразователи (ксантановая смола, высокомоле-

кулярная карбоксиметилированная целлюлоза и др.) и понизители фильтрации (водорастворимый крахмал, низкомолекулярная карбоксиметилированная целлюлоза и карбоксиметилкрахмал и др.) [3–5].

Фильтрационные процессы при бурении скважины играют одну из важнейших ролей для сохранения проницаемости продуктивного пласта, предупреждения аварийности и осложнений [6]. Под действием дифференциального давления твердая фаза бурового раствора проникает в приствольную зону скважины, образуя корку, через которую проходит фильтрат бурового раствора. При высокой проницаемости фильтрационной корки она увеличивается в размерах, что приводит к уменьшению эффективного диаметра скважины и вызывает различные осложнения, такие как чрезмерный момент при вращении и импульсы давления при подъеме бурильного инструмента, чрезмерное гидравлическое сопротивление, что, в свою очередь, приводит к осыпям и обвалам, а также к увеличению вероятности дифференциального прихвата и затыжки колонны и инструмента во время спуско-подъемных операций [7]. Для снижения проницаемости фильтрационной корки и, соответственно, уменьшения количества фильтрата буровой раствор обрабатывают полимерными реагентами – понизителями фильтрации. В современных рецептурах буровых растворов понизители фильтрации представлены по большей части низкомолекулярными карбоксиметилированными производными целлюлозы, а именно низковязкой карбоксиметилцеллюлозой (НВ КМЦ) со степенью замещения около 85 и низковязкой полианионной целлюлозой (НВ ПАЦ) со степенью замещения более 90 и большим содержанием основного вещества в сравнении с НВ КМЦ [8, 9]. Эти небольшие отличия структуры и состава НВ ПАЦ от НВ КМЦ оказывают значительное влияние на основные потребительские свойства этого полимера. НВ ПАЦ обладает повышенной соле- и термостойкостью, что значительно расширяет диапазон ее применения.

Реагенты на основе крахмала на данный момент нашли ограниченное применение в системах буровых растворов для вскрытия продуктивного пласта, поскольку сформированная фильтрационная корка, содержащая производные крахмала, в результате биодеструкции и/или под воздействием кислотной обработки разрушается, что минимизирует негативное воздействие бурового раствора на фильтрационно-емкостные свойства коллектора. При бурении других интервалов производные крахмала в качестве понизителя фильтрации применяются редко и зачастую в составе солевых растворов, снижающих скорость биодegradации полимера по сравнению с пресными системами. Устранить этот недостаток и повысить термостабильность может введение значительного количества карбоксиметильных групп в структуру полимера. Экономическая целесообразность этого решения обеспечивается на 30–50 % меньшей себе-

стоимостью по сравнению с НВ ПАЦ. Чаще всего КМК производят из кукурузного или картофельного крахмала [10]. Производители карбоксиметилированного крахмала (КМК) рекомендуют использовать КМК для всех типов буровых растворов на водной основе, в том числе как эффективную замену ПАЦ НВ, однако полноценных исследований, подтверждающих эффективность и возможность замены ПАЦ и КМЦ, на КМК проведено не было. В нашей работе мы провели исследование свойств основных современных типов буровых растворов с использованием в качестве понизителей фильтрации КМК и ПАЦ НВ. Модельными системами буровых растворов выбраны следующие типы буровых растворов: полимер-глинистый пресный, полимер-глинистый минерализованный, биополимерный безглинистый хлоркалийевый. Рецептуры исследуемых буровых растворов представлены в табл. 1.

Таблица 1. Модельные системы буровых растворов
Table 1. Model systems of drilling muds/fluids

Наименование модельного бурового раствора Model of drilling muds	Наименование компонента Component	Содержание, % мас. Content, wt. %
Полимер-глинистый Polymer-clay	Каустическая сода Sodium hydroxide	0,05
	ПБМБ (пр-во Хакасский бентонит) PBMB (production of Khakassian bentonite)	5,00
	Исследуемый полисахаридный реагент Tested polysaccharidic reagent	1,00
Минерализованный полимер-глинистый Mineralized polymer-clay	Каустическая сода Sodium hydroxide	0,05
	ПБМБ (пр-во Хакасский бентонит) PBMB (production of Khakassian bentonite)	7,00
	Хлорид натрия Sodium chloride	31,10
	Исследуемый полисахаридный реагент Tested polysaccharidic reagent	1,00
Биополимерный Biopolymer	Каустическая сода Sodium hydroxide	0,05
	Ксантановая смола Saboxan (пр-во Спринг) Xanthan gum Saboxan (production of Spring)	0,30
	Хлорид калия Potassium chloride	8,00
	Мраморная крошка МК-4 Marble chips MK-4	5,00
	Исследуемый полисахаридный реагент Tested polysaccharidic reagent	1,00

Основные технологические свойства буровых растворов определяли по ГОСТ 33213–2014 [11]. В качестве исследуемых реагентов выбраны карбоксиметильные эфиры целлюлозы и крахмала. Свойства полисахаридных реагентов определяли согласно [12], результаты представлены в табл. 2.

Таблица 2. Свойства ПАЦ НВ и КМК

Table 2. PAC LV and CMS properties

Наименование показателя Property	ПАЦ НВ PAC LV	КМК CMS
Внешний вид Appearance	белый порошок white powder	
Массовая доля воды, % Mass content of water, %	7,3	8,2
Динамическая вязкость 2 % водного раствора при 20 °С, мПа·с (скорость сдвига 132 с ⁻¹ , шпindelь SC4-18) Dynamic viscosity of 2 % aqueous solution at 20 °C, mPa·s (Shear rate 132 s ⁻¹ , spindle SC4-18)	215,7	44,8
Степень замещения Degree of substitution	92,0	29,3
Массовая доля основного вещества в продукте, % Mass content of main substance in product, %	94,0	95,7
pH 1 % раствора pH of 1 % solution	7,3	8,1

Согласно полученным результатам КМК имеет значительно меньшую вязкость и степень замещения по сравнению с ПАЦ НВ. Большинство коммерчески производимых реагентов КМК имеет степень замещения не выше 30 [13].

Исследование фильтрационных свойств буровых растворов

КМК имеет низкую молекулярную массу и соответственно меньшую вязкость относительно реагентов на основе карбоксиметилцеллюлозы, основной областью его применения в составе рецептур буровых растворов является контроль фильтрации без значительного воздействия на реологические параметры раствора [14]. Фильтрационные свойства разных типов буровых растворов исследовали с помощью стандартного фильтр-пресса низкого давления и низкой температуры (OFI Testing Equipment). На рис. 1 представлена зависимость показателя фильтрации бурового раствора от концентрации исследуемых реагентов для разных типов буровых растворов.

Проведенные исследования показали, что в системах полимер-глинистого и биополимерного раствора КМК как понизитель фильтрации не уступает ПАЦ НВ, однако в условиях высокой минерализации эффективность КМК снижается, поэтому в растворах, использующих морскую воду или минерализованные среды, КМК заменить ПАЦ НВ не может. Недостаточная стабильность КМК в условиях наличия высокой минерализации объясняется низкой степенью замещения [15]. В связи с этим последующие исследования фильтрационных свойств были проведены для полимер-глинистого и биополимерного раствора.

Фильтрационные свойства буровых растворов в условиях, приближенных к пластовым, испытывали с помощью тампонирующего аппарата для измерения проницаемости Permeability Plugging

Tester, P.P.T (OFI Testing Equipment). Схема тестера проницаемости приведена на рис. 2.

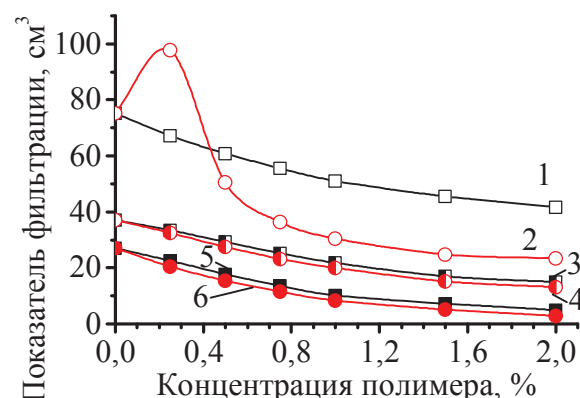


Рис. 1. Зависимость фильтрации буровых растворов от концентрации понизителей фильтрации: 1 – минерализованный полимерглинистый, КМК; 2 – минерализованный полимерглинистый, ПАЦ НВ; 3 – биополимерный, КМК; 4 – биополимерный, ПАЦ НВ; 5 – полимерглинистый, КМК; 6 – полимерглинистый, ПАЦ НВ

Fig. 1. Dependence of drilling mud filtration on concentration of filtering reducers: 1 is the mineralized polymer-clay, CMS; 2 is the mineralized polymer-clay, PAC LV; 3 is the biopolymer, CMS; 4 is the biopolymer, PAC LV; 5 is the polymer-clay, CMS; 6 is the polymer-clay, PAC LV

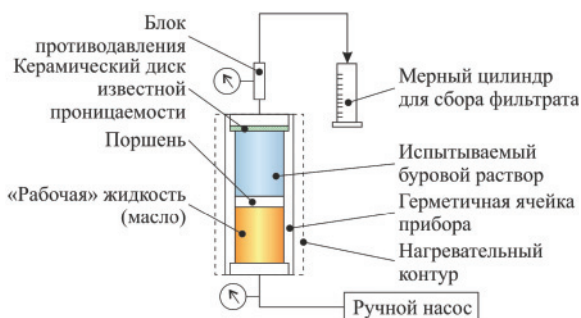


Рис. 2. Схема тестера проницаемости тампонирующих материалов OFITE

Fig. 2. Scheme of Permeability Plugging Material Tester OFITE

В качестве фильтрующего материала были использованы керамические диски проницаемостью 0,8 и 10 дарси (диаметр пор 5 и 35 мкм, соответственно). Исследования проводили при дифференциальных давлениях 0,7 и 3,5 МПа и температурах 90 и 140 °С.

При температуре 90 °С и диаметре пор диска 5 мкм фильтрационные свойства полимер-глинистого бурового раствора с использованием КМК и ПАЦ НВ практически не отличаются (рис. 3). При увеличении диаметра пор до 35 мкм и проницаемости диска до 10 дарси буровой раствор с использованием ПАЦ НВ формирует менее проницаемую корку, в результате чего фильтрата образуется значительно меньше, чем с использованием бурового раствора с КМК. По всей видимости, КМК, обладая меньшей молекулярной массой и меньшей степе-

нью замещения, не способен к такой же эффективной адсорбции на поверхности глинистых частиц, как ПАЦ НВ. При этом не образуются глобулы достаточных размеров для эффективной закупорки пор большего диаметра (35 мкм). При увеличении температуры до 140 °С (рис. 4) количество фильтрата бурового раствора с использованием КМК значительно выше, чем для бурового раствора, содержащего ПАЦ НВ. Фильтрационная корка при этом формируется значительно медленней, о чем можно судить по величине мгновенной фильтрации. Мгновенная фильтрация определяет объем фильтрата, который прошел через керамический диск до момента формирования фильтрационной корки, ее определяют как отрезок на оси ординат, образованный касательной, проведенной к графику зависимости объема фильтрата от времени в интервале от 7,5 до 30 минут [7]. Кроме того, объем фильтрата для бурового раствора, содержащего КМК, увеличивается с большей скоростью по сравнению с раствором, содержащим ПАЦ НВ, в то время как зависимость объема фильтрата от времени для бурового раствора на основе ПАЦ НВ выходит на плато и фактически не меняется со временем. Можно предположить, что данная закономерность обусловлена термической деструкцией, гидролизом и деполимеризацией крахмального реагента, в результате чего образуются продукты, не обладающие защитными свойствами для коллоидных глинистых суспензий, об этом можно судить по увеличению в 2 раза концентрации моносахаридов в фильтрате бурового раствора при высокой температуре. Кроме того, уменьшается молекулярная масса полимера и, соответственно, вязкость дисперсной среды бурового раствора, что влечет за собой увеличение объема регистрируемого фильтрата.

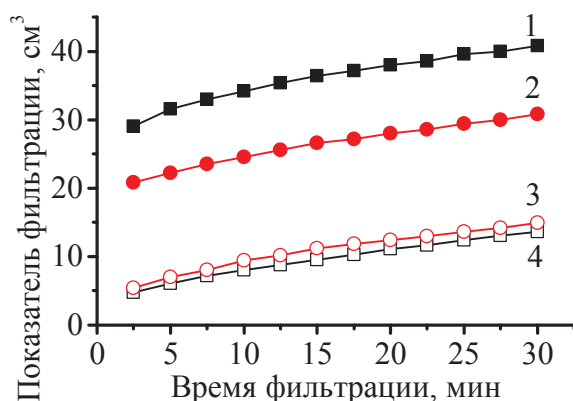


Рис. 3. Зависимость фильтрации полимерглинистого бурового раствора от времени при давлении 3,5 МПа и температуре 90 °С: 1 – КМК, 35 мкм; 2 – ПАЦ НВ, 35 мкм; 3 – КМК, 5 мкм; 4 – ПАЦ НВ, 5 мкм

Fig. 3. Dependence of filtration of polymer-clay drilling mud on time at a pressure of 3,5 MPa and a temperature of 90 °С: 1 – CMS, 35 μ m; 2 – PAC LV, 35 μ m; 3 – CMS, 5 μ m; 4 – PAC LV, 5 μ m

Согласно закону Дарси [16], объем фильтрата при двух различных значениях давления должен

быть пропорционален квадратному корню из этих величин, если принять, что все прочие параметры (время, площадь, вязкость и проницаемость) неизменны. Это условие не выполняется, так как фильтрационная корка, формируемая большинством буровых растворов, сжимаема, поэтому проницаемость ее непостоянна и уменьшается с повышением давления. Сжимаемость фильтрационной корки и снижение проницаемости являются благоприятными факторами, способствующими снижению фильтрации и толщины фильтрационной корки. В табл. 3 представлены результаты измерения количества фильтрата, полученного при низком (0,7 МПа) и высоком (3,5 МПа) давлении, полученные для буровых растворов, содержащих КМК и ПАЦ НВ.

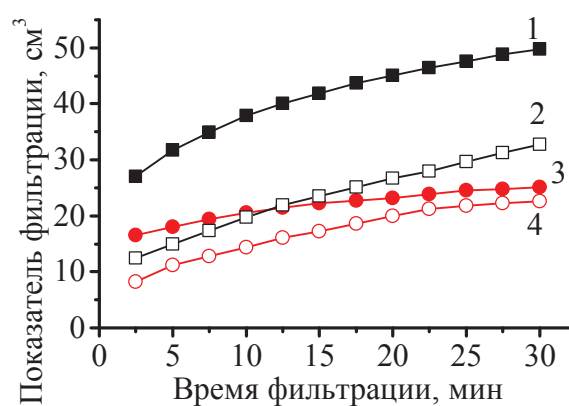


Рис. 4. Зависимость фильтрации полимерглинистого бурового раствора от времени при давлении 3,5 МПа и температуре 140 °С: 1 – КМК, 35 мкм; 2 – КМК, 5 мкм; 3 – ПАЦ НВ, 35 мкм; 4 – ПАЦ НВ, 5 мкм

Fig. 4. Dependence of filtration of a polymer-clay drilling mud on time at a pressure of 3,5 MPa and a temperature of 140 °С: 1 – CMS, 35 μ m; 2 – CMS, 5 μ m; 3 – PAC LV, 35 μ m; 4 – PAC LV, 5 μ m

При формировании буровым раствором сжимаемой глинистой корки объем фильтрата, полученный под высоким давлением, должен быть немного выше объема фильтрата, образующегося в условиях низкого давления. Однако для наших исследуемых систем бурового раствора установлено, что разница объемов фильтратов, полученных при низком и высоком давлении для растворов на основе КМК при температуре 90 °С, примерно в 3 раза больше, чем для бурового раствора на основе ПАЦ НВ и в 1,5 раза больше при температуре 140 °С, что позволяет сделать вывод о плохой сжимаемости глинистой фильтрационной корки при использовании карбоксиметилированного крахмала в составе бурового раствора.

Сравнение фильтрационных свойств биополимерного раствора, содержащего КМК и ПАЦ НВ (рис. 5), показало, что КМК, так же как и в полимер-глинистом буровом растворе, обеспечивает мгновенную фильтрацию немного выше, чем ПАЦ НВ, однако к 25-й минуте оба раствора имеют равные фильтрационные свойства.

Таблица 3. Фильтрационные свойства полимер-глинистого бурового раствора (концентрация понизителя фильтрации 1 %)

Table 3. Filtration properties of polymer-clay drilling mud (concentration of filtering reducer 1 %)

Реагент Reagent	Температура, °C Temperature, °C	Диаметр пор диска, мкм Disk pore size, μm	Давление, МПа Pressure, MPa	Показатель фильтрации за 30 мин, см³ Fluid loss indicator for 30 min, cm³	Разница объема фильтрации между 0,7 и 3,5 МПа, см³ Volume differences of filtration between 0,7 and 3,5 MPa, cm³
ПАЦ НВ PAC LV	90	5	0,7	13,2	1,7
			3,5	14,9	
КМК CMS			0,7	8,7	4,9
			3,5	13,6	
ПАЦ НВ PAC LV		35	0,7	21,9	8,9
			3,5	30,8	
КМК CMS			0,7	40,8	25,8
			3,5	66,6	
ПАЦ НВ PAC LV	140	5	0,7	13,3	11,8
			3,5	25,1	
КМК CMS			0,7	14,7	18,1
			3,5	32,8	

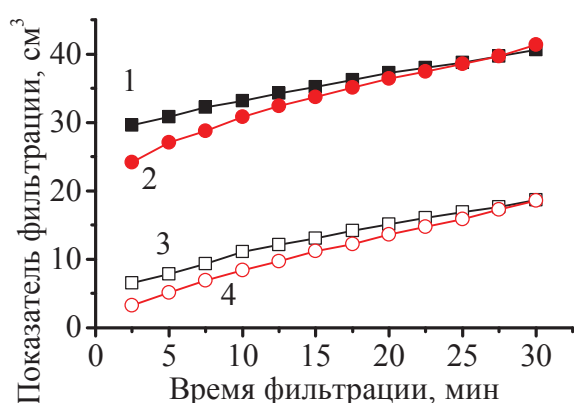


Рис. 5. Зависимость фильтрации биополимерного бурового раствора от времени при давлении 3,5 МПа и температуре 90 °C: 1 – КМК, 35 мкм; 2 – ПАЦ НВ, 35 мкм; 3 – КМК, 5 мкм; 4 – ПАЦ НВ, 5 мкм

Fig. 5. Dependence of filtration of a biopolymer drilling mud on time at a pressure of 3,5 MPa and a temperature of 90 °C: 1 – CMS, 35 μm; 2 – PAC LV, 35 μm; 3 – CMS, 5 μm; 4 – PAC LV, 5 μm

Известно, что высокая мгновенная фильтрация при сохранении показателя фильтрации на приемлемом уровне способствует увеличению механической скорости бурения [7], поэтому применение КМК в качестве понизителя фильтрации в рецептурах биополимерных растворов оправдано.

Исследование реологических свойств буровых растворов

Основной функцией понизителя фильтрации бурового раствора является образование низкопроницаемой фильтрационной корки и минимизация проникновения жидкой фазы в горную породу,

тогда как требуемые реологических параметры в современных рецептурах бурового раствора поддерживаются введением структурообразователей [17]. Поэтому введение понизителя фильтрации не должно вызывать избыточное увеличение вязкости бурового раствора, иначе будет наблюдаться рост дифференциального давления и возможно превышение максимального давления циркуляции до момента достижения фильтрационных потерь в скважине требуемого уровня.

На рис. 6 представлены основные реологические параметры исследуемых систем буровых растворов, содержащих КМК и ПАЦ НВ. Для всех типов растворов в присутствии КМК пластическая вязкость ниже по сравнению с буровыми растворами, содержащими ПАЦ НВ, что положительным образом скажется на скорости разрушения горной породы и, соответственно, скорости бурения в целом. Пластическая вязкость характеризует ту часть сопротивления течению, которая вызвана механическим трением частиц твердой фазы. Увеличение вязкости пластической может означать увеличение процентного содержания твердой фазы в растворе, уменьшение размера твердых частиц, изменение формы частиц или все вышеперечисленное. Любое увеличение площади поверхности приведет к росту пластической вязкости. Поскольку в исследуемых системах буровых растворов, содержащих ПАЦ НВ и КМК, концентрация твердой фазы поддерживается одинаковой, то можно предположить, что повышенная пластическая вязкость в буровых растворах на основе ПАЦ НВ вызвана линейным строением полимера и большей молекулярной массой по сравнению с КМК, в структуре которого содержится амилопектин с разветвленным строением полимерной цепи, а также меньшей молекулярной массой КМК. Динамическое напряжение сдвига (ДНС), определяющее выносящую способность бурового раствора и, соответственно, отвечающее за качество очистки забоя от разрушаемой горной породы, незначительно отличается в системах полимер-глинистого и минерализованного раствора, содержащего ПАЦ НВ и КМК. ДНС в биополимерном растворе выше для системы с ПАЦ НВ, однако при этом пластическая вязкость фактически равна ДНС, в то время как КМК, обеспечивая значительно меньшую пластическую вязкость, позволяет отрегулировать ДНС при необходимости введением структурообразователя или повышением концентрации КМК.

Статическое напряжение сдвига (СНС) определяет способность удерживать выбуренный шлам в буровом растворе во время остановки циркуляции, например, при спуско-подъемных операциях и т. д. [18]. При высоких значениях СНС из-за резкого снижения гидростатического давления появляются проблемы при пуске насосов, возникают дополнительные энергетические затраты, затрудняется очистка бурового раствора от шлама, увеличивается вероятность гидроразрыва пласта и выброса [6]. Поэтому высокое СНС в полимер-гли-

нистых и минерализованных системах в присутствии КМК может потребовать дополнительной обработки реагентами понизителями вязкости, что увеличит стоимость бурового раствора и промывки скважины в целом. В биополимерном растворе СНС для обоих понизителей фильтрации находится на одном уровне.

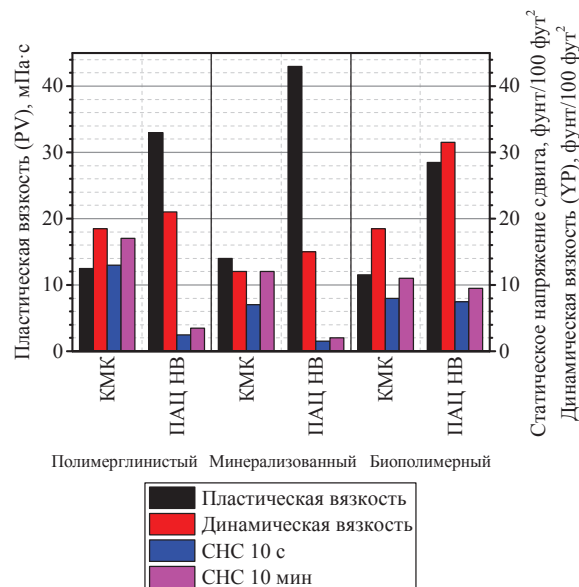


Рис. 6. Реологические свойства буровых растворов, содержащих ПАЦ НВ и КМК (концентрация понизителя фильтрации 1 %)

Fig. 6. Rheological properties of drilling muds containing PAC LV and CMS (concentration of filtering reducer 1 %)

Исследование бактерицидной стойкости буровых растворов

Известно, что крахмальные реагенты являются питательной средой для бактерий и грибов [19]. Используемая для приготовления бурового раствора пластовая или техническая вода, как правило, содержит большое количество микроорганизмов, провоцирующих микробиологическую деструкцию, в результате в значительной мере ухудшаются технологические параметры бурового раствора. Для поддержания параметров полисахаридных буровых растворов необходимо проводить периодическую обработку бактерицидными реагентами, большая часть из которых обладает высокой токсичностью, коррозионной активностью или при вводе в буровой раствор меняет его технологические свойства, что повышает сложность поддержания требуемого качества бурового раствора и увеличивает его стоимость [20]. В связи с более высокой степенью замещения и отличиями в строении полимерной цепи карбоксиметильные эфиры целлюлозы обладают большей стойкостью к негативному воздействию бактерий [21, 22] по сравнению с реагентами на основе крахмала. Производители КМК уверяют [22], что термо- и биостойкость карбоксиметилированного крахмала находится на уровне карбоксиметильных эфиров целлюлозы.

Для оценки биостойкости понизителей фильтрации были проведены исследования стабильности фильтрационных и вязкостных свойств полимерглинистого раствора (рис. 7). Для заражения растворов патогенными микроорганизмами использовали ввод шлама, богатого различными микроорганизмами, отобранного на месторождениях Томской области. Измерение структурно-реологических и фильтрационных свойств буровых растворов проводили в течение месяца.

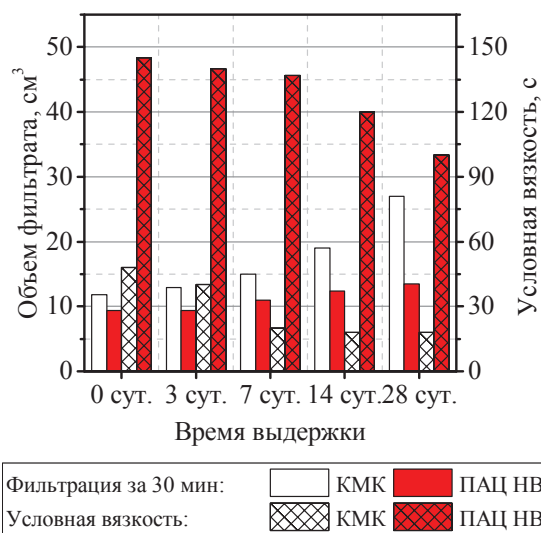


Рис. 7. Реологические свойства буровых растворов, содержащих ПАЦ НВ и КМК (концентрация понизителя фильтрации 1 %)

Fig. 7. Rheological properties of drilling muds containing PAC LV and CMS (concentration of filtering reducer 1 %)

Полученные результаты показывают, что технологические свойства бурового раствора, содержащего КМК, ухудшаются значительно быстрее, по сравнению с раствором, содержащим ПАЦ НВ, уже через 7 суток наблюдается увеличение фильтрации, вспенивание и сильное разжижение бурового раствора. Через 28 суток буровой раствор имеет фильтрационные свойства, близкие к полимерглинистому раствору, не содержащему КМК, что может свидетельствовать о полной деструкции понизителя фильтрации. Таким образом, КМК обладает низкой биостойкостью по сравнению с ПАЦ НВ и не может использоваться без эффективных бактерицидов в составе бурового раствора.

Выводы

1. КМК, как понизитель фильтрации, обладает недостаточной эффективностью в минерализованных буровых растворах, при этом в условиях низких температур обеспечивает равную ПАЦ НВ фильтрацию в полимерглинистых и биополимерных растворах.
2. В связи с низкой молекулярной массой и вязкостью реагенты на основе КМК обеспечивают меньшую эффективность по сравнению с ПАЦ НВ по фильтрационным свойствам в горных породах с большой проницаемостью.

3. Фильтрационные корки бурового раствора с использованием ПАЦ НВ обладают сжимаемостью в 1,5–3 раза выше, по сравнению с фильтрационными корками буровых растворов с использованием КМК.
4. При 140 °С наблюдается значительная термическая деструкция КМК в буровом растворе, в отличие от ПАЦ НВ, остающегося стабильным при данных условиях.
5. КМК обладает низкой биостойкостью по сравнению с ПАЦ НВ и не может использоваться без эффективных бактерицидов в составе бурового раствора.
6. Буровые растворы с использованием ПАЦ НВ обладают большей пластической вязкостью и

динамическим напряжением, однако структурно-механические свойства буровых растворов выше при введении КМК.

7. КМК может использоваться как альтернатива ПАЦ НВ в полимер-глинистых и биополимерных буровых растворах при бурении скважин с умеренными забойными температурами в диапазоне 50–90 °С.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках работ по соглашению № 14.578.21.0119 о предоставлении субсидии (Уникальный идентификатор соглашения: RFMEFI57815X0119) в целях реализации федеральной целевой программы «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014–2020 годы».

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Полимерные буровые растворы. Эволюция «из грязи в князи» / В.П. Овчинников, Н.А. Аксенова, Л.А. Каменский, В.А. Федоровская // Бурение и нефть. – 2014. – № 12. – С. 24–29.
2. Fink J.K. Petroleum Engineer's Guide to Oil Field Chemicals and Fluids. – Waltham, MA: Gulf Professional Publ., 2011. – 808 p.
3. Минаев В.В., Ильин И.А., Пестерев С.В. Эффективность полисахаридных реагентов в буровых растворах различной степени минерализации среды // Бурение и нефть. – 2009. – № 10. – С. 48–50.
4. Investigation of some locally water-soluble natural polymers as circulation loss control agents during oil fields drilling / A.M. Al-sabagh, M.I. Abdou, A.A. Khalil, H.E. Ahmed, A.A. Aboulrous // Egyptian Journal of Petroleum. – 2014. – V. 23. – Iss. 1. – P. 27–34.
5. Mahto V., Sharma V.P. Rheological study of a water based oil well drilling fluid // Journal of Petroleum Science and Engineering. – 2004. – V. 45. – Iss. 1–2. – P. 123–128.
6. Рязанов Я.А. Энциклопедия по буровым растворам. – Оренбург: Летопись, 2005. – 664 с.
7. Caenn R., Darley H.C.H., Gray G. Composition and Properties of Drilling and Completion Fluids. – Cambridge, MA: Gulf Professional Publ., 2017. – 729 p.
8. Эффективность реагентов КМК и ПАЦ в буровых растворах различной степени минерализации / С.И. Смирнов, О.В. Гальцева, В.Н. Кряжев, С.В. Карлович, С.В. Крюков // Нефть. Газ. Новации. – 2016. – № 9. – С. 33–37.
9. Кряжев В.Н., Гальцева О.В., Смирнов С.И. КМК и ПАЦ – традиционные стабилизаторы буровых растворов // Нефть. Газ. Новации. – 2016. – № 6. – С. 28–33.
10. Caenn R., Chillingar G.V. Drilling fluids: state of the art // Journal of Petroleum Science and Engineering. – 1996. – V. 14. – Iss. 3–4. – P. 221–230.
11. ГОСТ 33213–2014 (ISO 10414–1:2008). Контроль параметров буровых растворов в промысловых условиях. Растворы на водной основе. – М.: Стандартинформ, 2015. – 75 с.
12. ASTM D1439–15. Standard Test Methods for Sodium Carboxymethylcellulose. – West Conshohocken, PA. ASTM International, 2015. URL: www.astm.org (дата обращения 15.12.2017).
13. Optimization of Reaction Conditions for Carboxymethylated Sago Starch / B. Yaacob, M.C.I.M. Amin, K. Hashim, B.A. Bakar // Iranian Polymer Journal. – 2011. – V. 20 (3). – P. 195–204.
14. Ding C., Ju B., Zhang S. Temperature resistance and salt tolerance of starch derivatives containing sulfonate groups // Starch. – 2014. – V. 66. – Iss. 3–4. – P. 369–375.
15. Zhang L.-M. A Review of Starches and their Derivatives for Oilfield Applications in China // Starch. – 2001. – V. 53. – Iss. 9. – P. 401–407.
16. Cellulose Nanocrystals and Polyanionic Cellulose as Additives in Bentonite Water-Based Drilling Fluids: Rheological Modeling and Filtration Mechanisms / M.-C. Li, Q. Wu, K. Song, C.F. de Hoop, S. Lee, Y. Qing, Y. Wu // Industrial & Engineering Chemistry Research. – 2016. – V. 55 (1). – P. 133–143.
17. Xie W., Lecourtier J. Xanthan behaviour in water-based drilling fluids // Polymer Degradation and Stability. – 1992. – V. 38. – Iss. 2. – P. 155–164.
18. Kafashi S., Rasaei M., Karimi G. Effects of sugarcane and polyanionic cellulose on rheological properties of drilling mud: an experimental approach // Egyptian Journal of Petroleum. – 2017. – V. 26. – Iss. 2. – P. 371–374.
19. Progress in starch modification in the last decade / B. Kaur, F. Ariffin, R. Bhat, A.A. Karim // Food Hydrocolloids. – 2012. – V. 26. – Iss. 2. – P. 398–404.
20. Synthesis of Carboxymethyl Starch for increasing drilling mud quality in drilling oil and gas wells / K.M. Minaev, D.O. Martynova, A.S. Zakharov, R.R. Sagitov, A.A. Ber, O.S. Ulyanova // IOP Conference Series: Earth and Environmental Science. – 2016. – V. 43. – № 1. – P. 1–7.
21. Physico-chemical and rheological characterization of water-based mud in the presence of polymers / B. Safi, S. Zarouri, R. Chabane-Chaouache, M. Saidi, A. Benmounah // Journal of Petroleum Exploration and Production Technology. – 2016. – V. 6. – Iss. 2. – P. 185–190.
22. Spychaj T., Wilpiszewska K., Zdanowicz M. Medium and high substituted carboxymethyl starch: synthesis, characterization and application // Starch. – 2012. – V. 65. – Iss. 1–2. – P. 22–33.

Поступила 21.12.2017 г.

Информация об авторах

Минаев К.М., кандидат химических наук, доцент отделения нефтегазового дела Инженерной школы природных ресурсов Национального исследовательского Томского политехнического университета.

Яновский В.А., кандидат химических наук, инженер научно-образовательного центра «Перспективные материалы и технологии в недропользовании» Томского государственного университета.

Минаева Д.О., кандидат химических наук, инженер научно-образовательного центра «Перспективные материалы и технологии в недропользовании» Томского государственного университета.

Захаров А.С., магистрант отделения нефтегазового дела Инженерной школы природных ресурсов Национального исследовательского Томского политехнического университета.

Сагитов Р.Р., аспирант отделения нефтегазового дела Инженерной школы природных ресурсов Национального исследовательского Томского политехнического университета.

Андропов М.О., инженер научно-образовательного центра «Перспективные материалы и технологии в недропользовании» Томского государственного университета.

Пандей С.К., аспирант отделения нефтегазового дела Инженерной школы природных ресурсов Национального исследовательского Томского политехнического университета.

UDC 622.244.442

COMPARATIVE RESEARCH OF FILTRATION REDUCERS BASED ON CARBOXYMETHYL ESTERS OF STARCH AND CELLULOSE IN MODERN DRILLING MUD SYSTEMS

Konstantin M. Minaev¹,
minaevkm@tpu.ru

Vyacheslav A. Yanovsky²,
yavatpu@yandex.ru

Daria O. Minaeva²,
dashyctrik@gmail.com

Aleksey S. Zakharov¹,
aszakharov1994@mail.ru

Rashid R. Sagitov¹,
sagitov_r@bk.ru

Mikhail O. Andropov²,
hudojnick@ya.ru

Sushil K. Pandey¹,
sushil_pandey@live.com

¹ National Research Tomsk Polytechnic University,
30, Lenin Avenue, Tomsk, 634050, Russia.

² National Research Tomsk State University,
36, Lenin Avenue, Tomsk, 634050, Russia.

The importance of the research is related to the need to reduce the cost of polysaccharide reagents used in drilling fluids, and, therefore, the cost of well construction. This line of research will allow determining the field of application of reagents based on carboxymethyl starch in modern mud formulation.

The aim of the research is the prospect of using carboxymethyl starch in modern drilling mud as a filtration reducing agent and an alternative to low-viscosity polyanionic cellulose reagents and evaluating the stability of drilling fluids using these reagents to salt effects, temperatures and biological degradation.

Objects: modern systems of polymer-clay, mineralized polymer-clay and biopolymer drilling fluids containing filtering reducers based on carboxymethylated cellulose and starch.

Research methods: instrumental methods for determining drilling muds parameters according to State Standard 33213–2014 and guidance document RD 39–00147001–773–2004 (filtration and rheological properties); properties of polysaccharide reagents according to ASTM D1439–15.

Results. The authors have carried out the comparative studies of polymer-clay and biopolymer drilling muds using carboxymethyl starch and low viscosity polyanionic cellulose as filtering reducers. It is shown that drilling muds using low viscosity polyanionic cellulose have greater plastic viscosity and dynamic stress, but the structural and mechanical properties of drilling muds are higher when introducing carboxymethyl starch. The latter, as a filtration reducer, has low efficiency in mineralized drilling fluids, while at low temperatures it provides a virtually equal filtration in polymer-clay and biopolymer solutions, in comparison with polyanionic cellulose. It is determined that carboxymethyl starch can be used as an alternative to low viscosity polyanionic cellulose in polymer-clay and biopolymer drilling muds when drilling wells with moderate bottom hole temperatures.

Key words:

Carboxymethyl starch, carboxymethyl cellulose, polyanionic cellulose, drilling mud, filtration reducer.

The research was financially supported by the Ministry of Education and Science of the Russian Federation within the works by the agreement no. 14.578.21.0119 on the grant (Agreement unique identifier: RFMEFI57815X0119) to implement the Federal Target Program «Research and development in priority fields of development of science and technology sector in Russia for 2014–2020».

REFERENCES

1. Ovchinnikov V.P., Aksenova N.A., Kamenski L.A., Fedorovskaya V.A. Polymer drilling muds. Their evolution «from rags to riches». *Burenie i neft*, 2014, no. 12, pp. 24–29. In Rus.
2. Fink J.K. *Petroleum Engineer's Guide to Oil Field Chemicals and Fluids*. Waltham, MA, Gulf Professional Publ., 2011. 808 p.
3. Minibaev V.V., Ilyin I.A., Pesterev S.V. Effectiveness of polysaccharide reagents in drilling solutions of various level of mineralization of medium. *Burenie i neft*, 2010, no. 10, pp. 24–29. In Rus.
4. Alsabagh A.M., Abdou M.I., Khalil A.A., Ahmed H.E., Aboulrous A.A. Investigation of some locally water-soluble natural po-

- lymers as circulation loss control agents during oil fields drilling. *Egyptian Journal of Petroleum*, 2014, vol. 23, Iss. 1, pp. 27–34.
5. Mahto V., Sharma V.P. Rheological study of a water based oil well drilling fluid. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2004, vol. 45, Iss. 1–2, pp. 123–128.
6. Ryazanov Ya.A. *Entsiklopediya po burovym rastvoram* [Encyclopedia of drilling muds]. Orenburg, Letopis Publ., 2005. 664 p.
7. Caenn R., Darley H.C.H., Gray G. *Composition and Properties of Drilling and Completion Fluids*. Cambridge, MA, Gulf Professional Publ., 2017. 729 p.
8. Smirnov S.I., Galtseva O.V., Kryazhev V.N., Karlovich S.V., Kryukov S.V. The Efficiency of CMC and PAC Reagents in Drill Muds of Different Mineralization Degree. *Neft. Gaz. Novatsii*, 2016, no. 9, pp. 33–37. In Rus.
9. Kryazhev V.N., Galtseva O.V., Smirnov S.I. CMC and PAC as Traditional Drill Mud Stabilizers. *Neft. Gaz. Novatsii*, 2017, no. 6, pp. 28–33. In Rus.
10. Caenn R., Chillingar G.V. Drilling fluids: state of the art. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 1996, vol. 14, Iss. 3–4, pp. 221–230.
11. GOST 33213–2014 (ISO 10414–1:2008). *Kontrol parametrov burovyykh rastvorov v promyslovyykh usloviyakh. Rastvory na vodnoy osnove* [State Standard 33213–2014 (ISO 10414–1:2008). Field testing of drilling fluids. Water-based fluid]. Moscow, Standartinform Publ., 2015. 75 p.
12. ASTM D1439–15, *Standard Test Methods for Sodium Carboxymethylcellulose*, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2015. Available at: www.astm.org (accessed 15 December 2017).
13. Yaacob B., Amin M.C.I.M., Hashim K., Bakar B.A. Optimization of Reaction Conditions for Carboxymethylated Sago Starch. *Iranian Polymer Journal*, 2011, vol. 20 (3), pp. 195–204.
14. Ding C., Ju B., Zhang S. Temperature resistance and salt tolerance of starch derivatives containing sulfonate groups. *Starch*, 2014, vol. 66, Iss. 3–4, pp. 369–375.
15. Zhang L.-M. A Review of Starches and their Derivatives for Oilfield Applications in China. *Starch*, 2001, vol. 53, Iss. 9, pp. 401–407.
16. Li M.-C., Wu Q., Song K., De Hoop C.F., Lee S., Qing Y., Wu Y. Cellulose Nanocrystals and Polyanionic Cellulose as Additives in Bentonite Water-Based Drilling Fluids: Rheological Modeling and Filtration Mechanisms. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2016, vol. 55 (1), pp. 133–143.
17. Xie W., Lecourtier J. Xanthan behaviour in water-based drilling fluids. *Polymer Degradation and Stability*, 1992, vol. 38, Iss. 2, pp. 155–164.
18. Kafashi S., Rasaei M., Karimi G. Effects of sugarcane and polyanionic cellulose on rheological properties of drilling mud: an experimental approach. *Egyptian Journal of Petroleum*, 2017, vol. 26, Iss. 2, pp. 371–374.
19. Kaur B., Ariffin F., Bhat R., Karim A.A. Progress in starch modification in the last decade. *Food Hydrocolloids*, 2012, vol. 26, Iss. 2, pp. 398–404.
20. Minaev K.M., Martynova D.O., Zakharov A.S., Sagitov R.R., Ber A.A., Ulyanova O.S. Synthesis of Carboxymethyl Starch for increasing drilling mud quality in drilling oil and gas wells. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, 2016, vol. 4, no. 1, pp. 1–7.
21. Safi B., Zarouri S., Chabane-Chaouache R., Saidi M., Benmounah A. Physico-chemical and rheological characterization of water-based mud in the presence of polymers. *Journal of Petroleum Exploration and Production Technology*, 2016, vol. 6, Iss. 2, pp. 185–190.
22. Spychaj T., Wilpiszewska K., Zdanowicz M. Medium and high substituted carboxymethyl starch: Synthesis, characterization and application. *Starch*, 2012, vol. 65, Iss. 1–2, pp. 22–33.

Received: 21 December 2017.

Information about the authors

Konstantin M. Minaev, Cand. Sc., associate professor, National Research Tomsk Polytechnic University.

Vyacheslav A. Yanovsky, Cand. Sc., engineer, National Research Tomsk State University.

Daria O. Minaeva, Cand. Sc., engineer, National Research Tomsk State University.

Aleksey S. Zakharov, master, National Research Tomsk Polytechnic University.

Rashid R. Sagitov, postgraduate, National Research Tomsk Polytechnic University.

Mikhail O. Andropov, engineer, National Research Tomsk State University.

Sushil K. Pandey, postgraduate, National Research Tomsk Polytechnic University.