

Министерство образования и науки Российской Федерации
федеральное государственное автономное образовательное
учреждение высшего образования
**«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

Институт природных ресурсов
Направление подготовки: «Нефтегазовое дело»
Кафедра бурения скважин

МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ

Тема работы
«Исследование понизителей фильтрации бурового раствора на основе карбоксиметилированного крахмала»

УДК: 622.24.063:532.546:547.458.6

Студент

Группа	ФИО	Подпись	Дата
2БМ5Д	Омельченко Дмитрий Иванович		

Руководитель

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент	К.М.Минаев	К.Х.Н		

КОНСУЛЬТАНТЫ:

По разделу «Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение»

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент	И.В. Шарф	К.Э.Н.		

По разделу «Социальная ответственность»

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент	Т.А. Задорожная			

ДОПУСТИТЬ К ЗАЩИТЕ:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Зав. кафедрой бурения скважин	Ковалев А.В.	К.Т.Н		

Томск – 2017 г

Оглавление

Введение.....	9
1 Литературный обзор	13
1.1. Применение полимеров в буровых промывочных жидкостях	13
1.2. Строение крахмала	15
1.3. Модифицирование крахмала.....	16
1.4. Применение карбоксиметилированных крахмалов в буровых растворах	17
1.5. Реологические свойства полимерглинистых и биополимерных растворов на основе модифицированных крахмалов.....	19
2. Методы исследований	22
2.1. Методика измерения реологических параметров буровых растворов	22
2.2. Оборудование для исследования реологических свойств буровых растворов.....	23
2.2.1. Определение условной вязкости с помощью воронки ВБР-2	23
2.2.2. Весы электронные Massa-K BK-600.1.....	24
2.2.3. Вискозиметр OFITE 800.....	25
2.2.4. Верхнеприводная мешалка электронная Heidolph RZR 2051	26
2.3. Методика определения фильтрации бурового раствора	27
2.3.1. Оборудование для определения фильтрации бурового раствора	28
3. Результаты экспериментальных исследований и их обсуждение.....	30
3.1. Исследование понизителей фильтрации в глинистых растворах	30
3.2. Исследование понизителей фильтрации в биополимерных растворах	33
4. Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение..	36
4.1. Расчет материальных затрат НТИ	37
4.2. Расчет затрат на специальные оборудования и компоненты для проведения научных исследования и экспериментальных работ.....	38
4.3. Затраты по основной заработной плате	39
4.4. Затраты на единоразовые выплаты в связи со сдачей этапа.....	41

4.5.	Отчисления в государственные внебюджетные фонды	41
4.6.	Накладные расходы	42
4.7.	Формирование бюджета научно-исследовательского проекта	42
5.	Социальная ответственность	44
5.1.	Производственная безопасность	44
5.2.	Экологическая безопасность.....	54
5.3.	Безопасность в чрезвычайных ситуациях.....	57
5.4.	Правовые и организационные вопросы обеспечения безопасности	62
	Заключение	65
	Список использованных источников	66

Введение

Фильтрационные процессы при бурении скважин выполняют одну из важнейших ролей в целях сохранения проницаемости продуктивного пласта, предупреждения аварийности и т.д. При высокой проницаемости фильтрационная корка становится толстой, что уменьшает эффективный диаметр ствола и вызывает различные осложнения. Таким образом, толстая корка может вызвать прихват буровой колонны, что приводит к дорогостоящим работам по его устранению. [1]

В процессе бурения скважин значительное влияние оказывает регулирование свойств промывочных жидкостей, от характеристик которых зависит значения скоростей проходки и достижение заданной глубины. Сегодня лучшим реагентом для буровых растворов считают высокодисперсные глины. Такой буровой раствор является неустойчивой системой глины в воде, в которой образование структуры регулируется концентрацией глины или применением различных реагентов.

Для высокоминерализованных буровых растворов водоотдача снижается путем использования модифицированных крахмалов. Их добавление способствует снижению фильтрации глинистого раствора, в котором присутствуют катионы натрия, кальция или магния, а также позволяет осуществлять бурение через пустотные образования в обваливающихся, набухающих глинах и глинистых сланцах. [2]

Настоящая работа посвящена исследованию фильтрационных характеристик биополимерных и глинистых буровых растворов, обработанных модифицированными крахмалами с целью понижения фильтрации для улучшения качества вскрытия пластов.

Аннотация

Цель настоящей работы – исследование фильтрационных свойств буровых растворов на основе карбоксиметилированных крахмалов.

Чтобы достичь поставленной цели, необходимо решить следующие **задачи**:

- провести исследования реологических и фильтрационных свойств промышленно выпускаемых модифицированных реагентов в высокоминерализованных глинистых и биополимерных растворах;
- провести исследования влияния температуры на промышленно выпускаемые и новые полисахаридные реагенты в растворах;

Научная новизна и практическая значимость.

Произведена оценка влияния концентрации отечественных и зарубежных реагентов на основные реологические и фильтрационные параметры раствора (условная и пластическая вязкость, динамическое и статическое напряжение сдвига). Экспериментально подтверждена эффективность низковязких модифицированных крахмалов.

Структура работы

В первой главе приводится обзор и анализ литературы по изучению понизителей фильтрации на основе карбоксиметилированного крахмала для биополимерных и глинистых буровых растворов.

Во второй главе описаны методики исследования реологических и фильтрационных свойств биополимерных и глинистых растворов.

В третьей главе представлены экспериментальные данные по реологическим и физическим характеристикам и их закономерности в зависимости от концентраций и химического состава. Также исследовано влияние высокой температуры на свойства буровых растворов.

В четвертой главе представлена смета затрат на проведение научного исследования. Рассчитаны отчисления в государственные внебюджетные фонды фонд, заработная плата и накладные расходы.

В пятой главе рассмотрены вопросы безопасности труда, охраны здоровья, действия в чрезвычайных ситуациях.

Работы проводились под руководством доцента К.М. Минаева.

1 Литературный обзор

Приток жидкости, известный как фильтрат, в зонах добычи нефти и газа может привести к значительному снижению относительной проницаемости пластов после их вскрытия. Поэтому возникает интерес к разработке жидкостей с низкой водоотдачей и необходимыми реологическими свойствами, которые сохраняются в экстремальных условиях (высокими температурой и давлением). Так, в [3] исследуется использование модифицированного крахмала в качестве добавки для контроля фильтрата в буровых растворах.

Буровые растворы представляют собой сложные жидкости, обычно используемые для очистки скважины, поддержания целостности скважины, транспортировки выбуренной породы, смазки бурового долота и контроля пластового давления. Используются два основных типа буровых растворов, буровые растворы на водной основе (WBM) и нефтяные буровые растворы (OBM). OBM очень эффективны, но загрязняют окружающую среду и в природе загрязнения. В целях снижения токсичности разрабатываются системы буровых растворов на водной основе с использованием биополимеров, которые представляют собой ксантановую смолу и крахмал, которые обычно предлагаются для проходки пластов с высокой проницаемостью или для наклонно-направленного бурения. В работе [Ошибка! Закладка не определена.4] произведена оценка реологических и фильтрационных параметров такого типа растворов.

1.1. Применение полимеров в буровых промывочных жидкостях

Основой для приготовления буровых растворов долгое время были только глина и вода в первые дни роторного бурения [5].

Буровой раствор на водной основе (WBM) является наиболее часто применяемым раствором для бурения во всем мире. По мере того, как нефтегазовая отрасль расширяется, бурение в труднодоступных районах

(высокие температуры и давление, твердость пород), становится все более важным адаптировать WBM, используя при этом различные химикаты/добавки. Высокая фильтрация и потеря устойчивости являются наиболее распространенными проблемами для глинистых растворов.

Высокие показатели фильтрации приводят к образованию толстой глинистой корки, которая впоследствии может стать причиной прилипания буровой колонны или прихвата.

Устойчивость раствора также является важным свойством. Это способность, не позволяющая твердым частицам оседать под воздействием гравитации во время отключения циркуляции, что также влияет на работу режущего инструмента и возможность очистки ствола скважины. Когда необходимые свойства не могут быть обеспечены коллоидными глинами, возникает необходимость в биополимерных растворах. Более подробная информация о преимуществах использования полимеров в буровых растворах приведена в [6]

Использование полимеров главным образом необходимо для контроле фильтрации и изменения вязкости. Контроль фильтрации является наиболее частой целью применения полимеров, обычно в качестве дополнительной добавки к бентониту. Водорастворимые полимеры используемые в буровых растворах, подразделяются на два типа: натуральные и синтетические полимеры. Примеры природных полимеров включают крахмал, карбоксиметилцеллюлозу (КМЦ) и гидроксипропилцеллюлозу (ГЭЦ). Примером синтетического полимера является гидролизованый полиакрилат. Существуют два основных недостатка в использовании синтетических полимеров; (А) реакция с кальцием и (Б) нерастворимость [7].

Природные полимеры способны поглощать воду и повышать вязкость раствора из-за их молекулярного размера и формы. В отличие от синтетических полимеров они не биоразлагаемы. Длинные и сложные

молекулярные цепи полимеров на водной основе связывают воду и могут создавать структуру без твердых веществ. Полимеры на водной основе адсорбируются на глинистых частицах и связывают их вместе, что соответственно приводит к увеличению предела текучести (УР) глинистых суспензий. При использовании в WBM полимеры могут поглощать больше воды, чем высокосортный бентонит. Кроме того, недостаток механического износа в буровой установке является еще одним преимуществом полимеров и в целом [5].

Крахмал – природный водорастворимый полимер используется вместо бентонита, а иногда и в качестве добавки в буровых растворах при низкотемпературном бурении. Преимущество крахмала в снижении толщины фильтрационной корки подтверждается опытом работы [8].

1.2. Строение крахмала

Химически крахмал содержит амилозу – линейный полимер с молекулярной массой в диапазоне 100 000-500 000 и амилопектин – сильно разветвленный полимер с молекулярной массой в диапазоне от 1 до 2 миллионов. Физически он имеет как аморфные, так и кристаллические области. Короткие ветвящиеся цепи в амилопектине являются основными кристаллическими компонентами в гранулированном крахмале. Изменение количества амилозы и амилопектина в крахмале влияет на его поведение. Амилозный компонент крахмала контролирует гелеобразование, поскольку гелеобразование является результатом соединения линейных молекул в цепи. Амилопектин обычно больше по размеру. Размер и разветвленный характер амилопектина уменьшают подвижность полимера и их ориентацию в водной среде. На рисунке 1 (а) и (б) показаны структуры амилозы и амилопектиновых компонентов молекулы крахмала. Обилие гидроксильных групп в молекулах крахмала дает полимеру гидрофильные свойства и, следовательно, повышает его растворимость в воде [8].

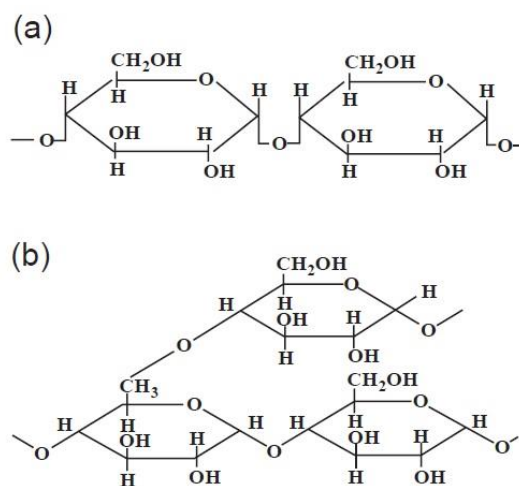


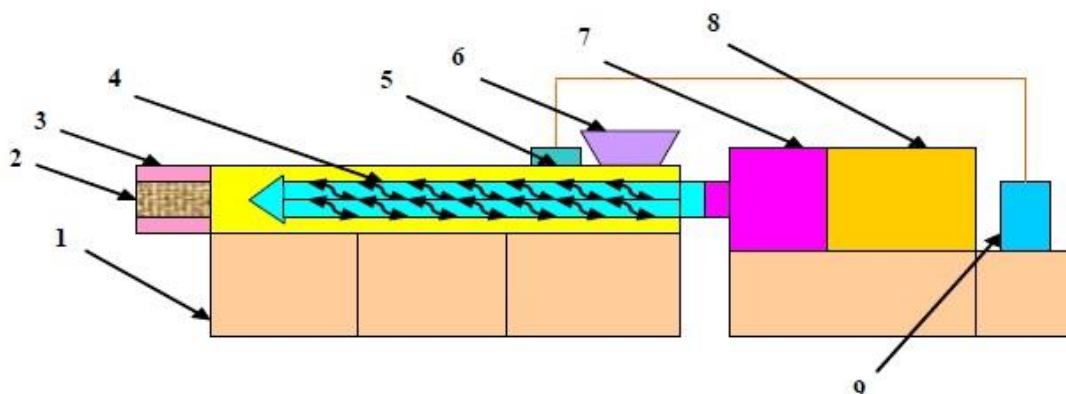
Рисунок 1 – Структурные единицы крахмала а) – амилоза, б) – амилопектин

1.3. Модифицирование крахмала

В последние десятилетия крахмал использовался в качестве сырья для разработки полимерных добавок – понизителей фильтрации бурового раствора. Сегодня для бурения нефтяных скважин были разработаны многочисленные модифицированные крахмалы, а некоторые из них стали производиться в промышленных масштабах. Модификацию проводят для получения крахмалов с более высокой термостабильностью, способностью к перемешиванию в средах с различным показателем рН и набуханию в водных растворах.

Однако большинство модифицированных крахмалов, используемых на нефтяных месторождениях, получают путем желатинизации в присутствии растворителя (влажный метод). Этот процесс желатинизации имеет низкую эффективность и дает большое количество сточной воды в качестве побочного продукта. Кроме того, трудно модифицировать сразу две группы полимеров, используя этот метод, т.к. если один компонент является гидрофильным, а другой – гидрофобным, приходится делать обработку поочередно, так как им нужны разные растворители. Реактивная экструзия – это технология, разработанная для проведения химической реакции с

использованием экструдера. На рисунке 2 показана схема реактивного экструдера [9].



1. Base Stand 2. Starch Outlet 3. Extruder Barrel 4. Twin-Screw 5. Chemical Feeder
6. Starch Feeder 7. Gear 8. Motor 9. Chemical Container

Рисунок 2 – Экструдер для модификации крахмалов

Технология была разработана в последние два десятилетия и широко используется для модификации обычных полимеров. Преимущества технологии - гибкость; эффективность; отсутствие требования к растворителям; низкая себестоимость и способность выполнять операции с несколькими реактивами одновременно.

1.4. Применение карбоксиметилированных крахмалов в буровых растворах

В связи с ростом потребности в создании новых высококачественных реагентов для бурения встаёт вопрос о поиске новых типов ресурсов для их получения и усовершенствования имеющихся технологий переработки сырья. При этом важной задачей, обеспечивающей дальнейшее успешное использование материалов на основе целлюлозы и крахмала, является получение полисахаридов, сохраняющих специфические ценные свойства, приобретаемые ими на стадии получения сырья. Вместе с тем, в последнее время растёт интерес к переработке ранее не использовавшегося в качестве источников полисахаридов растительного сырья.

Карбоксиметилцеллюлоза была впервые получена в 1918 году и серийно началось производство в начале 1920-х годов в Германии [10].

Однако с тех пор в качестве продукции произошли значительные улучшения. Предположения относительно будущего развития производных целлюлозы были освещены в статье [11].

Низковязкие реагенты стали использовать для снижения водоотдачи промысловых жидкостей, а высоковязкие для регулирования реологических и структурно-механических свойств. Таким образом, условно можно выделить 4 типа реагентов на основе карбоксиметилцеллюлозы, нашедших наибольшее применение в современных системах буровых растворов: КМЦ низковязкий, который сокращённо обозначают КМЦ НВ (на англ. СМС LV), КМЦ высоковязкий (КМЦ ВВ, англ. СМС HV), а также полианионная целлюлоза низковязкая (ПАЦ НВ, англ. РАС LV) и полианионная целлюлоза высоковязкая (ПАЦ ВВ, англ. РАС HV). Полианионная целлюлоза, является высокоочищенной натриевой солью карбоксиметилцеллюлозы со степенью замещения больше 0,9. Полианионная целлюлоза обладает большей соле- и термо- стойкостью по сравнению с карбоксиметилцеллюлозой, поэтому подходит для использования в минерализованных буровых системах.

Карбоксиметилкрахмал был впервые изготовлен в 1924 году в результате реакции крахмала в щелочном растворе (40% водный раствор NaOH) с монохлорацетатом натрия [11].

При применении растворов на полианионной целлюлозе улучшается стабильность системы буровых растворов, теплостойкость, солеустойчивость; проявляется устойчивость к противомикробным препаратам, что было проверено множеством ученых и результаты исследований внедрены на практике [12-16].

Выбор оптимальной рецептуры бурового раствора для вскрытия продуктивного пласта и управление качеством системы в конкретных геолого-технических условиях представляют собой сложные задачи и являются одними из важнейших моментов сохранения коллекторских

свойств пласта, зависящих от эффективности полисахаридных реагентов [17-20].

Сейчас помимо промышленной стороны Na-карбоксиметилцеллюлоза используется и в современной химии, фармации и медицине. Внедрение в практику новых эффективных противотуберкулезных химиотерапевтических средств путем включения в матрицу полимер-носителя известных противотуберкулезных препаратов позволяет целенаправленно изменять их физико-химические и медико-биологические свойства [21,22].

1.5. Реологические свойства полимерглинистых и биополимерных растворов на основе модифицированных крахмалов

Реагенты и рецептуры промывочных жидкостей используемых при строительстве скважин весьма разнообразны. При этом технологические параметры строго регламентированы и должны обеспечивать безопасную и безаварийную работу. Для осуществления этих задач готовят специальные буровые растворы, которые постоянно обрабатываются различными химическими реагентами. Поддержание расчетных свойств промывочных жидкостей достаточно сложно, современные растворы содержат 25-30 различных реагентов. Но практически каждый буровой раствор содержит полимерный реагент.

Полимеры, на основе полисахаридов, являются наиболее распространёнными, оказывают влияние на реологические и фильтрационные свойства промывочных жидкостей. Благодаря наличию длинных цепей молекул полимеры обладают хорошим структурообразующим свойствам, что позволяет удерживать в растворе жидкую и дисперсную фазу, а соответственно система приобретает низкую фильтрационную способность. Кроме того, строение полимеров оказывает

влияние на вязкость жидкости, что позволяет регулировать реологические параметры промывочных жидкостей.

Исследуемые полимерглинистый и безглинистый буровые растворы может характеризовать степенной закон Оствальда-де-Ваале.

Данную модель рассматривали и в стенах Томского политехнического университета. [23-26]

Знание сущности коэффициентов n и K в степенной модели позволяет управлять свойствами бурового раствора в зависимости от изменений внешних условий. Для псевдопластичного раствора показатель не ньютоновского поведения n изменяется в пределах от 0 до 1. Чем меньше n , тем больше раствор проявляет псевдопластичные свойства, т. е. вязкость его уменьшается с повышением скорости сдвига, что влечет за собой выравнивание профиля скоростей в кольцевом пространстве (КП) и улучшение «скважиноочистительных» свойств. Показатель консистенции K характеризует вязкость раствора при низких относительных скоростях сдвига. Увеличение консистенции должно сопровождаться соответствующим снижением n . Только в этом случае увеличивается полнота выноса шлама из ствола скважины и обеспечивается подвод максимально возможной гидравлической мощности к долоту за счет снижения вязкости раствора в насадках [27].

Если K увеличивается, то при промывке каждого интервала сопровождается соответствующим снижением n , что приводит к выравниванию профиля скоростей в кольцевом пространстве (более плоский вместо параболического) и улучшению «транспортирующих» свойств растворов. Такой реологический профиль раствора в КП снижает закручивающий эффект, уменьшает рециркуляцию твердой фазы, предотвращая дополнительное дробление и вытесняет ее равномерно вверх по стволу скважины, так как основная масса шлама оказывается в зоне максимальных скоростей [25, 28].

В работе представлены зависимости вязкости, динамического напряжения сдвига КМЦ и ПАЦ от концентрации реагентов и скорости сдвига.

Управлению реологических параметров буровых растворов сейчас уделяется большое внимание.

В бурении все механизмы действуют как единая система. И жидкость в скважине находится на протяжении всего цикла жизни скважины. Основные функции буровых растворов: очистка от выбуренной породы, поддержание стабильности ствола, формирование корки на скважине, охлаждение долота, противодействие на пласт [27].

Реологические свойства буровых растворов оказывают значительное влияние на вынос выбуренной породы на дневную поверхность, создание гидродинамического давления в скважине. Гидродинамическое давление, в свою очередь, определяет возможность возникновения осложнений в процессе строительства скважин: проявление или поглощение бурового раствора, гидроразрыв горных пород, а также загрязнение нефтегазосодержащего пласта [25, 26].

Следующие главы не указываются, так как имеют коммерческую тайну:

2. Методы исследований

3. Результаты экспериментальных исследований и их обсуждение

Заключение

В рамках настоящей работы был проведен обширный литературный обзор и анализ результатов теоретических и экспериментальных исследований понизителей фильтрации на основе карбоксиметилированного крахмала для буровых растворов.

Отмечено, что понизители фильтрации на основе крахмала эффективны как в биополимерных, так и в глинистых растворах. Однако, при высоком содержании солей эффективное снижение фильтрации наблюдается только у модифицированных крахмалов (Thermrac и ПАЦ). Таким образом, появляется необходимость разработки рецептур с их использованием.

В рамках работы проведены исследования реологических и фильтрационных свойств промышленно выпускаемых и новых полисахаридных реагентов в минерализованных средах (хлорид натрия, хлорид кальция) наибольшее снижение фильтрации показали реагенты ПАЦ LV марки STRING и КМК марки Thermrac. Данный реагент устойчив к воздействию минерализации разного состава, при этом его эффективность 1,5-2 раза выше по сравнению с крахмалом марки Reatrol.

Влияние высокой температуры на реологические и фильтрационные свойства исследуемых реагентов ведет к снижению их эффективности. Так, при воздействии температуры в 140°C эффективность падает до уровня нулевой концентрации данных реагентов в растворе.

Таким образом, для последующих исследований можно определить следующие направления: увеличение степени замещения карбоксиметилированных целлюлозы и крахмала за счет оптимизации технологических процессов синтеза и активации сырья, применения модифицирующих добавок, позволяющих регулировать молекулярную массу и степень замещения продукта. Разработка новых модифицирующих добавок, позволяющих реагентам выдерживать более высокие температуры.

Приложение А

Fluid-loss additives

Студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
2БМ5Д	Омельченко Дмитрий Иванович		

Консультант кафедры БС

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Ст.преподаватель	Епихин А.В.			

Консультант – лингвист кафедры ИЯГН:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
доцент	Ульянова О.С.	к.и.н.		

Drilling fluids

The influx of the liquid phase of drilling fluid, known as filtrate, in oil and gas producing zones can cause a significant decrease in the relative permeability of the fluids in the reservoir, and consequently, the well's productivity. The growing interest in developing non-aqueous fluids with low toxicity and good performance under extreme temperature and pressure conditions encourages research in this area. This study investigates the potential of using modified starch, as additives to control filtrate in drilling fluids [1].

Drilling muds are complex fluids, generally used to clean the well, maintain hole integrity, transport the rock cuttings, lubricate the drill bit and control formation pressures. Two basic types of drilling fluids are used, water based muds (WBM) and oil based muds (OBM). OBM are very effective but polluting, and environmental regulations continue to restrict the use of oil based muds in many areas of the world. In order to reduce the mud toxicity, we developed water based mud systems using biopolymers, which are xanthan gum and starch, generally proposed for high permeability reservoirs or for complex geometries such as horizontal wells. We evaluated the rheological behavior and filtration of different samples and we determined the effect of components such as clay, calcium carbonate and potassium chloride [2].

Waterbased muds and starch usage

Basic clay and water were the only ingredients of drilling fluids in the early days of rotary drilling [3]. Waterbased mud (WBM) emerged as the leading drilling fluid consumed worldwide. As the upstream industry expands further into troublesome drilling territories (e.g., high temperature high pressure (HTHP), remote locations and extended-reach), it becomes ever more important to tailor WBMs by using complex chemicals/additives. Fluid loss and suspension behavior are two common issues

that always been associated with WBMs. Fluid loss occurs when filtrates invade into the water absorbing formation leaving a thick heavy mud cake deposited on the wall of borehole that subsequently can cause pipe sticking.

Suspension is another important property and is required to prevent settling of the solids during tripping operations, which also affect cutting circulation and borehole cleaning capability. When the desired properties cannot be obtained by colloidal clays, polymers are a good option to be used in drilling muds. More details on the advantages of polymer utilization in drilling fluids are provided in [4]. The use of polymers would be mainly in filtration control and viscosity modification. Filtration control is the foremost use of polymers, usually as a supplemental additive to bentonite. Water-soluble polymers that utilized in drilling fluids are classified into two types; natural polymer and synthetic polymers. Examples of natural polymers include starch, carboxymethyl cellulose (CMC) and hydroxyethyl cellulose (HEC). Example of synthetic polymer is hydrolyzed polyacrylate. There are two main drawbacks in using synthetic polymers; (a) reaction with calcium and (b) being insoluble.

Natural polymers are able to absorb water and increase the viscosity of solution due to their molecular size and shape. In contrast to synthetic polymers, they are non-charged and less sensitive. Long and complicated molecular chains of water-based polymers tie up the water and can build viscosity without solids. Water-based polymers are adsorbed on the clay particles and bond them together that accordingly lead to increase the yield point (YP) of clay suspensions. When used in WBMs, polymers can hydrate more water than a high-grade bentonite. Also, lack of mechanical wear [3] to the drill-rig mud system is another advantage of polymers and in overall .

Starch is the second most abundance biomass found in nature after cellulose; and due to its biodegradability, left almost zero negative impacts on environments. The widespread use of starch for filtration control in WBMs is a known fact. Starch provides adequate carrying capacity for cuttings and has been widely used as viscosifier. This natural water-soluble polymer is used in replace to the

bentonite and sometimes as supplement in drilling muds in low-temperature drilling applications. The advantage of starch in reduction of filter cake thickness is confirmed by field experience [5].

Drilling muds and additives

The use of drilling mud is an inseparable part of rotary drilling process. Different types of chemicals and polymers are used in designing a drilling mud to meet some functional requirements such as appropriate mud rheology, density, mud activity, fluid loss control property etc. The selection of the additives must take account of both the technical and environmental factors. For example, salt and organic compounds are added to reduce sloughing of shale, minimise dissolution of evaporites and control of fluid loss properties of drilling. Synthetic oil is used for oil-based muds to reduce the environmental impact on the surrounding localities and the habitats. Different types of fluid loss additives are used in designing a mud to reduce the fluid loss property of drilling mud and prevent the changes in mud properties due to excessive fluid loss to the formation [SD5]

Modified starch is frequently used at the early stage of drilling for depths equivalent to 150°C bottom hole temperature. Several tons of pre-gelatinized starch is used by a rig annually. Most of the starch products are prepared using a process called gelatinization in the presence of solvent and temperature that needs proper washing to get rid of the solvent/chemicals used. As it is impossible to clean all the impurities, the products may have some short long-term environmental impact. Moreover, the process of solvent gelatinization produces a huge amount of waste water that needs proper treatment before disposal to meet the environmental norms.

The cleaning phase associated with the production of starch using the conventional method increases the production cost. Due to lower oil price, higher production cost and lack of suitable technologies for offshore areas, initial

exploration of oil and gas was limited to onshore areas. Lower environment sensitivity of onshore areas and the delayed realisation of the environmental impact of mud additives such as chemicals, polymers, salt water and oil-based fluids, little attention were paid in conserving the initial environmental conditions.

Starch composition

The starch granule is a heterogeneous material. Chemically, it contains amylose, a linear polymer with a molecular weight in the range of 100,000–500,000 and amylopectin, a highly branched polymer with a molecular weight in the range of 1–2 million. Physically, it has both amorphous and crystalline regions. The short branching chains in the amylopectin are the main crystalline components in granular starch. Variation in the amount of amylose and amylopectin in a starch changes the behavior of the starch. The amylose component of starch controls the gelling behavior because gelling is the result of reassociation of the linear chain molecules. Amylopectin is usually larger in size. The large size and the branched nature of amylopectin reduce the mobility of the polymer and their orientation in an aqueous environment. Fig. 1(a) and (b) shows the structures of the amylose and amylopectin components of a starch molecule. The abundance of hydroxyl groups in the starch molecules imparts hydrophilic properties to the polymer and thus its potential to disperse in water [6].

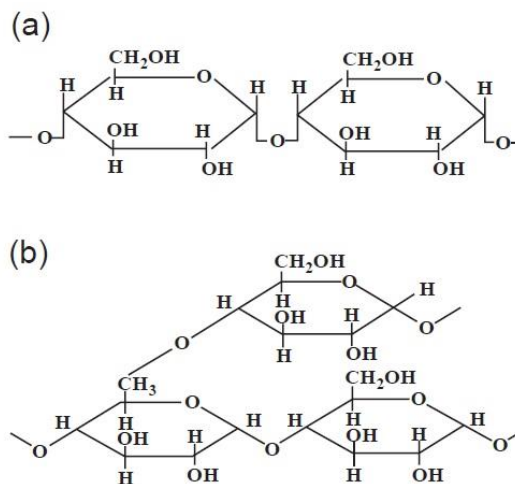
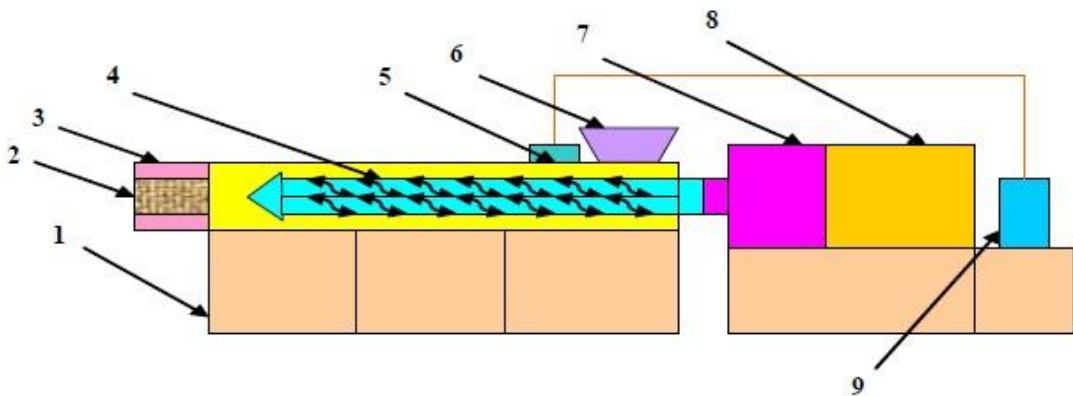


Fig. 1. Building units of starch (a) amylose and (b) amylopectin [6]

Starch modification

Over the past decades, starch has been used as the raw material for developing polymeric additives to control the fluid loss properties of drilling mud. Today numerous modified starch derivatives have been developed for oilfield applications and some of them have been commercialized. The modification is carried out to produce a range of starches with higher tolerance to thermal, mixing and pH effects and generate easy swelling characteristic in the presence of water.

Fig. 2. Schematic diagram of reactive extruder



1. Base Stand 2. Starch Outlet 3. Extruder Barrel 4. Twin-Screw 5. Chemical Feeder
6. Starch Feeder 7. Gear 8. Motor 9. Chemical Container

Fig. 2. Schematic diagram of reactive extruder [6]

However, most of these modified starches used in oilfields are produced by gelatinization in the presence of a solvent (wet method). This process of gelatinization has lower efficiency and produces a large amount of waste water as a by-product. Furthermore, it is hard to graft two groups using this process, especially when one is hydrophilic and another is hydrophobic, in one reaction because they need different solvents. Reactive extrusion is a technology developed to carry out a chemical reaction using an extruder. Fig. 2 shows a schematic diagram of a Reactive Extruder [6].

The technology has been developed in the last two decades and has been widely used to modify conventional polymers. The advantages of the technology

are flexibility; efficiency; no requirement of solvent; lower production cost and ability to carry out multireactions at one step.

Filtration of the fluid formulations under high temperature and high pressure (HTHP) conditions

The main parameter of interest in this respect is the volume of filtrate collected in the static filtration test under conditions of high temperature and pressure. The objective of this abstract is to simulate the probable behavior of the fluid during the period when pumping stops (no circulation in the well). These tests were conducted in an OFI Testing Equipment HTHP filter press (capacity of 175 mL), at 121 °C under a pressure differential of 3.45 mPa, during 30 min. The system constituted by a filter cell involved by a heating jacket. A sheet of filter paper was used as the filter. The filtrate was collected in a measuring test tube. Before starting the test, the jacket was preheated over the test temperature and the fluid was homogenized in a mixer during 10 min. So, the fluid was placed in the filter cell, which was inserted in the jacket. The system was sealed and pressurized with nitrogen. The filtrate (water and oil) is collected over a period 30 min.

The phenomenon of filtrate invasion of the reservoir rock is also significantly influenced by the rheological properties and stability of the emulsions formed [7].

Mud preparation and testing

Several fresh water-based bentonite muds were designed using 2 starch products. A base bentonite mud and also a biopolymer solution with a widely used modified starch were also prepared to compare the fluid loss property control potential of the new starch products.

Mud-based formulation:

- 0,05% NaOH
- 7% bentonite
- 31,1% NaCl
- 1% CaCl₂
- 0,25-1,5% modified starch (Thermpac)

Characteristics of the mud are shown in Table 1.

Table 1 – Rheological and filtration properties of mud-based solution

% Thermpac	PV, sP	YP, Pa	Gel (10sec/600sec), Pa	F (7,5 min/30 min), sm³	pH	Viscosity, sec
0,25	6	5	3/5	59,8/118,8	7,5	20
0,5	6	6	3/5	56/116	7,5	19,5
0,75	6	6	4/6	52,2/110,2	7,5	21
1	8	6	4/7	44,6/87	7,5	21
1,25	8	6	4/7	21,2/48	7,5	22
1,5	8	6	4/7	14,8/26,8	7,5	23

The efficiency of the work of polymers is evaluated by the filtration index of the solution and its effect on rheological properties, since the sludge-releasing capacity and the hydraulic resistance to flow depend on this. Based on the analysis of properties and requirements for polymers, it was revealed that the least negative effect on the reservoir properties will be provided with by using biopolymers. To control the filtration and rheological properties of the drilling mud, xanthan gum and modified starch are acceptable options.

Biopolymer solution formulation:

- 0,05% NaOH
- 0,3% Xanthan gum (Saboxan)
- 0,25%–1,5% modified starch (Thermpac)
- 8% KCl
- 5% Marble as a bridging agent

Rheological and filtration properties are presented in table 2.

Table 2 – Rheological and filtration properties of biopolymer solution

% Thermpac	PV, sP	YP, Pa	Gel (10sec/600sec), Pa	F (7,5 min/30 min), sm³	pH	Viscosity, sec
0,25	8	11	4/7	10,4/14,6	9,5-10	28
0,5	10	14	5/8	7,6/13,8	9,5-10	30
0,75	11	16	6/8	7,6/12,4	9,5-10	34
1	12	20	7/9	6,4/10,4	9,5-10	39

1,25	13	20	7/9	6,4/9,8	9,5-10	42
1,5	16	23	7/9	6,2/9,4	9,5-10	44

Components were mixed for 20 min using a high-speed mixture. During mixing, the starch was added slowly to the agitated base fluid to avoid any scope of lump formation within systems. The pH of the muds was adjusted to 7.5 to 10 by adding and mixing a suitable amount of NaOH to the mud. The starch containing mud contains about 7% bentonite by weight and 0.25% – 1.5% starch by weight. Biopolymer solution contains 0,3% xanthan gum and 0.25% – 1.5% starch as well.

Rheological properties

Plastic viscosity (PV), yield point (YP) and gel strength were measured according to specifications by using the OFITE 800 viscometer (fig. 3). The viscometer data was recorded for two different speeds selection, 300 rpm and 600 rpm. The rheological properties were measured at 23°C.



Fig. 3. The OFITE 800 viscometer

Filtration test

Fluid loss test was carried out using a filtration apparatus (OFITE filter-press) by placing the mud slurry into a stainless steel chamber with an opening at the top. The slurry was exposed to 100 psi for 30 min and the amount of water was measured. The tests were also conducted at 23°C. Filter Press consisting of a controlled pressure source, regulators, drilling fluid cell and graduated cylinder (fig. 4)



Fig. 4. The OFITE filter-press

Volume of filtrate

The influx of the liquid phase of the fluid (filtrate) into the rock formation must be controlled to avoid damage to the oil and gas productive zones. Starch was the first colloid used in drilling fluids to control filtration to saline layers. The filtration control efficiency of macromolecules like starch can be explained by the deformity of their chains, which can impede the filtrate flow by physical means and electroviscous effects. The fluids with modified starch significantly reduced the filtrate volume, probably because of the greater affinity of these products for the continuous phase of the fluid. Modified starch samples became soluble in solvents having relatively low solubility parameters when comparing to the non-modified starch solubility. In general, the filtrate volume is the lowest when using the starch sample with highest degree of modification/longest hydrocarbon chain (C-18) and at the highest additive concentration. Such result evidences the best performance of the most hydrophobic sample which tends to have more

interaction with the solvent. It is also important to consider that the modified starches are amphiphilic structures that are very suitable for the emulsion-base of the fluid. Further, probably the hydrophobic side chains increased the starch's interaction with the particles that compose the filter cake (basically barite and organophilic clay), forming a thin film with low permeability able to prevent the influx of the non-aged fluid formulated with liquid phase in the porous rock industry. If temperature becomes higher three possible mechanisms occur: the reduction of viscosity of the filtrate; changes in the electrochemical equilibrium, which governs the flocculation degree of the solids in suspension and the permeability of the filter cake; or the degradation of one of the fluid's components [7].

References

1. F.T.G. Dias, R.R. Souza, E.F. Lucas. Influence of modified starches composition on their performance as fluid loss additives in invert-emulsion drilling fluids. – 2015.
2. Samira Baba Hamed, Mansour Belhadri. Rheological properties of biopolymers drilling fluids. – 2009.
3. Lake, L.W. In: Fanchi, J.R. (Ed.), Petroleum Engineering Handbook: General Engineering, first ed., 864. Society of Petroleum Engineers. – 2006.
4. Choolaei, M., Rashidi, A.M., Ardjmand, M., Yadegari, A., Soltanian, H. The effect of nanosilica on the physical properties of oil well cement. Mater. Sci. Eng. A 538, 288-294. – 2012.
5. Minaev, K., Martynova, D., Knyazev, A., Zaharov, A., Shenderova, I. Influence of primary glyoxal on properties of tested drilling mud. In: IOP Conference Series: Earth and Environmental Science, vol. 21 (1). –2014.
6. Md. Amanullah, Long Yu. Environment friendly fluid loss additives to protect the marine environment from the detrimental effect of mud additives. – 2005.
7. Hamida T, Kuru E, Pickard M. Filtration loss characteristics of aqueous waxy hull-less barley (WHB) solutions. J Petrol Sci Eng. – 2010.