УДК 622.244.43-032.26

# ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПОЛИМЕРОВ ПРИМЕНЯЕМЫХ В БУРОВЫХ РАСТВОРАХ

#### •••••

## INVESTIGATION OF THE PHYSICAL AND CHEMICAL PROPERTIES OF POLYMERS USED IN DRILLING FLUIDS

#### Гаибназаров С.Б.

доцент, декан факультета «Горное дело и металлургия», Ташкентский государственный технический университет имени Ислама Каримова, Республика Узбекистан id.yug2016@gmail.com

#### Алиев Б.А.

Доктор технических наук, профессор кафедры «Экология», Ташкентский государственный технический университет имени Ислама Каримова, Республика Узбекистан

**Аннотация.** В статье приведены результаты исследования физико-химических свойств новых сополимеров, синтезированных на основе отходов химической промышленности и местных сырьевых ресурсов. У водных растворов сополимера относительная вязкость сильно растет с увеличением концентрации, аномалия вязкости наблюдается уже в области сильно разбавленных растворов, причем для сополимера она выражена сильнее, чем для лигнина и лигносульфоната.

**Ключевые слова:** полимер, песок, почвогрунт, водорастворимый полимер, фильтрация, водоотдача, осадок, тиксотропность, вязкость, плотность.

#### Gaibnazarov S.B.

Associate Professor,
Dean of the Faculty of Mining and Metallurgy,
Tashkent State Technical University
named after Islam Karimov,
Republic Uzbekistan
id.yug2016@gmail.com

#### Aliyev B.A.

Doctor of Technical Sciences, Professor of «Ecology» chair, Tashkent State Technical University named after Islam Karimov, Republic Uzbekistan

Annotation. The results of research into physical and chemical properties of new copolymers synthesized on the basis of chemical industry wastes and local raw material resources are given in the article. In aqueous solutions of the copolymer relative viscosity increases strongly with increasing concentration, the anomaly of viscosity is observed already in the area of strongly diluted solutions, and for the copolymer it is more expressed than for lignin and lignosulfonate.

**Keywords:** polymer, sand, soil, water-soluble polymer, filtration, drainage, sludge, thixotropy, viscosity, density.

оиск и разведка месторождений нефти и газа в Республике Узбекистан на новых площадях и рост глубин бурения предопределили объективную необходимость в совершенствовании составов буровых растворов. При этом используемая буровая промывочная жидкость должна обладать определенными реологическими, физико-химическими и технологическими свойствами в зависимости от геологического строения разреза скважины и минерализации вскрываемых ею пластовых вод, стойкими к воздействиям агрессивных флюидов [1]. На прикладные свойства буровых растворов огромное влияние оказывает природа применяемых полимеров.

Как известно [2–3], среди огромного количества известных природных и синтетических полимеров лишь немногие обладают способностью растворятся в воде. Для водорастворимых полимеров характерно наличие в цепи макромолекул гидрофильных функциональных групп (гидроксильных, карбоксильных, амидных, сульфо и др.). Степень диссоциации водных растворов полиэлектролитов связана с ионной силой раствора. С изменением последней изменяется форма макромолекул полиэлектролитов. Следовательно, должны меняться и их эксплуатационные, например, коагулирующие, флокулирующие свойства и набухание. Увеличение числа кинетических единиц в растворе в результате диссоциации и изменения формы макромолекулы полимера приводит к изменению его гидродинамических свойств. Следовательно, вязкость и плотность бурового раствора должны быть такими, чтобы совместно с другими технологическими факторами и приемами можно было обеспечить достаточное противодавление на проходимые пласты, но в то же время она не должна заметно ухудшать условия работы долота и эксплуатационные характеристики продуктивных горизонтов [4]. Иными словами, в каждом конкретном случае должно выбираться оптимальные значения вязкости и плотности бурового раствора. Плотность также является одним из основных факторов, обеспечивающих устойчивость стенок скважины [5–6].

В этом аспекте представляло интерес изучение физико-химических свойств разработанных нами на основе отходов водорастворимых полимеров, которые как нам кажется, могут найти широкое применение в перспективе в приготовлении буровых растворов, в особенности устойчивых к воздействию агрессивных флюидов.

В качестве объекта исследований были применены сополимеры отходов процессов делинтации семян хлопчатника с ГИПАН, а также некоторые отходы химических предприятий нашей республики, такие как – лигнин, лигносульфонат и др. Продукт реакции сополимеризации отхода процессов делинтации семян хлопчатника с ГИПАН представляет собой очень вязкие неокрашенные либо окрашенные в янтарный цвет жидкости, со специфическим запахом, их физико-химические характеристики полностью идентифицированы.

Наиболее распространенным методом является определение вязкости растворов полимеров. При изучении вязкости сильно разбавленных растворов было обнаружено, что многие полимеры, начиная с некоторой «критической концентрации» показывают отклонение приведенной вязкости от линейной зависимости. Обычно в этих случаях на кривых появляются экстремумы, причины, возникновения которых заключается в электростатистическом отталкивании одноименно заряженных фрагментов макромолекулы. В разбавленных растворах сополимер ионизирован почти полностью, но из-за сравнительно небольшого количества свободных карбоксильных групп в его составе эффект ионизации не слишком выражен. Изучение зависимости вязкости и рН от концентрации растворов сополимеров и природных полимеров показало, что с ростом концентрации сополимера в растворе значение рН изменяется незначительно (табл. 1). Несколько сильнее концентрация отражается на значениях рН лигнина и лигносульфоната, что, по-видимому, связано с различной методикой их получения. Характер изменения зависимости вязкости от концентрации в растворах оказался одинаковым. Однако резкое структурирование в растворе сополимера с акрилонитрильными фрагментами происходит в области больших концентрации, что вызвано, по-видимому, различиями в функциональном составе и величинах молекулярных масс полимеров.

Электронно-микроскопическими исследованиями установлено, что для растворов свежеприготовленного сополимера характерен свернутый тип структуры в виде бесформенных агрегатов, изменяющихся в зависимости от концентрации сополимера, система в этом случае является гомогенной. Со временем (в течение 5 час) в системе происходит ориентация, особенно в концентрированных растворах. При дальнейшем хранений раствора (после 24 часа), возникает второй тип структуры — фибриллярные надмолекулярные образования, благодаря чему гомогенная система становится микрогетерогенной. По-видимому, глобулярный тип структуры обуславливается незначительной степенью электролитической диссоциации функциональных групп и низкой их гидратацией. Старение сополимеров и их растворов связано с омылением амидных групп, что может быть подтверждено увеличением рН водных растворов с уменьшением концентрации.

Таблица 1 – Изменение удельной вязкости и рН растворов полимеров в зависимости от концентрации

Nº	Концентрация растворов полимеров, %	сополимер		лигнин		лигносульфонат	
		рН	уд. ղ	pН	уд. ղ	рН	уд. ղ
1	0,005	6,0	0,10	7,1	_	ı	_
2	0,010	6,0	0,12	7,1	-	ı	_
3	0,05	6,1	0,14	7,1	_	ı	_
4	0,10	6,1	0,16	7,2	0,1	0,11	0,08
5	0,5	6,2	0,20	7,2	0,11	0,12	0,09
6	1,0	6,4	0,22	7,4	0,12	0,12	0,1

Благодаря омылению амидной группы в цепи макромолекулы сополимера возникают новые функциональные группы, степень диссоциации которых во много раз больше, чем амидных групп. Изза электростатистического отталкивания одноименно заряженных групп СОО- – макромолекулы выпрямляются. При этом создаются благоприятные условия для возникновения связей между макромолекулами, что усиливает их взаимную ориентацию и приводит к формированию фибрилл. При этом было установлено, что нагревание оказывает на процесс структурирования в растворах сополимеров такое же влияние, как и хранение. У водных растворов сополимера относительная вязкость сильно растет с увеличением концентрации, аномалия вязкости наблюдается уже в области сильно разбавленных растворов, причем для сополимера она выражена сильнее, чем для лигнина и лигносульфоната. Аномалия вязкости сополимера, даже сильно разбавленных растворов обусловлена наличием в них надмолекулярных структур. Электронно-микроскопические исследование лигнина и лигносульфоната показало, что они являются микрогетерогенными и состоят из разнообразных агрегатов макромолекул – глобул и фибрилл. Они соединены в агрегаты различных форм, изменяющихся в зависимости от концентрации раствора природных полимеров. В концентрированных растворах наблюдаются сгустки различной плотности, с переходом от высокой концентрации к низкой создаются благоприятные условия для клееобразования. Дальнейшее разбавление приводит к деструкции клея.

При хранении растворов сополимеров происходит упорядочение фибриллярных структурных элементов. Для продуктов 24-часового гидролиза на электронной микрофотографии раствора, видны волокна, состоящие из фибрилл. Появление таких волокнистых структур (выпрямление пучков макромолекул), по-видимому, обусловлено дальнейшим гидролизом амидных групп в щелочной среде, о чем говорилось выше.

В ходе исследовании было установлено, что взаимодействие разработанного нами водорастворимого сополимера с дисперсными частицами зависит от многих факторов: концентрации сополимера и минеральной суспензии, присутствия электролитов, температуры, засоленности и др. Среди минеральных суспензии систематически и подробно изучены почвенные и глинистые суспензии, завезенные Навбахорского, Риштанского, Чустского месторождений. Так, влияние разработанного нами сополимера по аналогии с полиакриламидом (ПАА) показал, что полимерные препараты вступают во взаимодействие с почвенными частицами, вследствие чего в суспензии возникает структура. рН почвенной суспензии в присутствии этих полимеров не изменяется, что по-видимому, связано с буферным влиянием почвы на изменение концентрации водородных ионов в смеси.

Относительная величина объема осадка почвенной суспензии под влиянием синтезированных нами сополимеров изменяется одинаково. Однако, в случае промышленного полимера ПАА почвенной суспензии больше. Увеличение объема осадка с ростом содержания рассматриваемых полимеров изменяется не симбатно со скоростью фильтрации. Последняя проходит через минимум при концентрации полимера, равной 0,05 %. это может быть связано с тем, что при малых концентрациях сополимера не все частицы агрегируются, оставшиеся частицы закупоривают поры и тем самым уменьшается скорость прохождения жидкости через слой осадка. Когда все частицы связаны, отструктурирование приводит к повышению скорости фильтрации жидкой фазы. Что касается разработанного ВРП, то здесь с увеличением концентрации полимера и объем осадка и скорость фильтрации возрастают. По-видимому, этот сополимер лучше сорбирируется почвенными частицами. Это обусловлено тем, что под влиянием полиэлектролита, во-первых, может происходить пептизация почвенных частиц, и, следовательно, закупорка пор более мелкими частицами, во-вторых, экранизация поверхности частиц полимером. Вследствие этого создаются благоприятные условия для скольжения частиц друг относительно друга и возникновение плотной упаковки, тормозящей прохождение жидкой фазы через слой осадка. Однако если бы происходило пептизация, объем, осадка должен был бы непрерывно уменьшаться, дисперсионная среда была бы мутной, а этого не наблюдается. Дальнейшее повышение концентрации сополимера способствует увеличению дисперсности и, соответственно, уменьшению величины наивероятнейшего радиуса частиц, что может являться следствием распада сформировавшихся агрегатов под влиянием полиэлектролита и стабилизация частиц суспензии.

Таким образом, структурирование в минеральных суспензиях под влиянием сополимера находится в сложной зависимости от концентрации сополимера. Результаты исследований физико-химических свойств новых сополимеров, а также их влияние на формирование устойчивых к воздействию агрессивных флюидов агрегатов показали, что разработанные нами сополимеры в значительной мере создают благоприятные условия для обеспечения устойчивости стенок скважины. Выявлены основные прикладные, физико-химические и реологические свойства буровых растворов. Практическое применение разработки может, решит многие экономические и технологические проблемы отрасли.

### Литература

- 1. Гаибназаров С.Б., Алиев Б.А. Разработка высокоэффективных стабилизаторов на основе местного сырья. Т. : ТГТУ, 2018. 116 с.
- 2. Гаибназаров С.Б. Физико-химические и макромолекулярные характеристики новых стабилизаторов буровых растворов // Химия и химическая технология. 2017. № 1 (55). С. 48–52.
- 3. Гаибназаров С.Б. Исследование влияния полимерных реагентов на тиксотропность буровых растворов // Химическая промышленность. 2016. –Т. 93. № 5. С. 258–261.
- 4. Булатов А.И., Магазов Р.Р., Шаманов С.А. Влияние показателей свойств бурового раствора и их типов на скорость бурения // Сб. научных трудов научно-технического центра ООО «Кубаньгазпром». Краснодар, 2001. С. 92–103.
- 5. Бродский Ю., Файнштейн А. Буровые растворы на углеводородной основе // Бурение и нефть. М., 2006. № 7, 8. С. 24–26.
- 6. Gaibnazarov S.B. The prospects of the using secondary resource in development efficient bore solution // Austrian Journal of Technical and Natural Sciences. Austria. Vienna, 2016. № 3-4. P. 114–117.

#### References

- 1. Gaibnazarov S.B., Aliyev B.A. Development of highly effective stabilizers based on local raw materials. T.: TSTU, 2018. 116 p.
- 2. Gaibnazarov S.B. Physical-chemical and macromolecular characteristics of the new drilling mud stabilizers // Chemistry and chemical technology. -2017. -N 1 (55). -P. 48–52.

- 3. Gaibnazarov S.B. Investigation of the polymer reagents influence on the drilling mud thixotropy // Chemical industry.  $-2016. V. 93. N \cdot 5. P. 258-261.$
- 4. Bulatov A.I., Magazov R.R., Shamanov S.A. Influence of the drilling mud properties indexes and their types on the drilling speed // Coll. of scientific works of scientific and technical center of Kubangazprom. Krasnodar, 2001. P. 92–103.
  - 5. Brodsky Yu., Feinstein A. Drilling muds on hydrocarbon base // Drilling and oil. M., 2006. № 7, 8. P. 24–26.
- 6. Gaibnazarov S.B. The prospects of the using secondary resource in development efficient bore solution // Austrian Journal of Technical and Natural Sciences. Austria. Vienna, 2016. № 3-4. P. 114–117.