

УДК622.24.063.2; <https://doi.org/10.37878/2708-0080/2022-6.09>

<https://orcid.org/0000-0002-6466-6317>

<https://orcid.org/0000-0001-9442-213X>

<https://orcid.org/0000-0003-3323-8245>

<https://orcid.org/0000-0002-7113-3076>

ПОЛУЧЕНИЕ КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ УЛУЧШЕНИЯ РЕОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ БУРОВЫХ РАСТВОРОВ



Ж.К. АРТЫКОВА,
pHД докторант кафедры
«Нефтепереработка
и нефтехимия»,
articova@mail.ru



О.К. БЕЙСЕНБАЕВ,
доктор технических наук,
профессор,
oral-kb@mail.ru

С.А. САКИБАЕВА, кандидат технических наук, профессор, tngp2013@mail.ru

К.С. НАДИРОВ, доктор химических наук, профессор, nadirovkazim@mail.ru

ЮЖНО-КАЗАХСТАНСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМ. М. АУЭЗОВА,
Республика Казахстан, 160012, Шымкент, пр-т Тауке хана, 5

Приведены результаты экспериментальных данных по получению композиционного термоустойчивого реагента для буровых растворов, включающего модифицированный сополимер на основе полиакрилонитрила (методом гидролиза в присутствии смеси гидроксида натрия) и винилсульфоновой кислоты. Получен термостабильный композиционный реагент к поливалентным катионам, который снижает фильтрацию, улучшает противоизносные свойства глинистых суспензий. Определены значения оптимального времени и температуры реакции, определена вязкость отобранных проб растворов полимера. Подбораны соотношения мономеров и условий модификаций, это обеспечивает высокую конверсию мономеров, а также увеличивает выход конечного продукта. Синтезированный полимер акрилонитрила и в присутствии жирных кислот госсиполовой смолы и серной кислоты в интервале pH=3,5-5,5, с последующим модификацией. Синтезированный водорастворимый полимер по всей структуре имеет дифильное строение, макромолекулы которых содержат гидрофобную группу и гидрофильную часть. Они способны

адсорбироваться и понижать межфазную свободную энергию, что позволяет отнести их к высокомолекулярным поверхностно-активным веществам.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: буровые растворы, реологические свойства, композиционные материалы, эмульгатор-стабилизатор, полиакрилонитрил.

БҰРҒЫЛАУ ЕРІТІНДІЛЕРІНЕ АРНАЛҒАН КОМПОЗИЦИЯЛЫҚ ПОЛИМЕРЛІ МАТЕРИАЛДАРДЫҢ РЕОЛОГИЯЛЫҚ ҚАСИЕТТЕРІН ЗЕРТТЕУ

Ж.К. АРТЫКОВА, «Мұнай өңдеу және мұнайхимиясы» кафедрасының PhD докторанты, articova@mail.ru

О.К. БЕЙСЕНБАЕВ, техника ғылымдарының докторы, профессор, oral-kb@mail.ru

С.А. САКИБАЕВА, техника ғылымдарының кандидаты, профессор, tngp2013@mail.ru

К.С. НАДИРОВ, химия ғылымдарының докторы, профессор, nadirovkazim@mail.ru

М.ӘУЕЗОВ АТЫНДАҒЫ ОҢТҮСТІК ҚАЗАҚСТАН УНИВЕРСИТЕТІ,
Қазақстан Республикасы, 160012, Шымкент қ., Тәуке хан даңғылы, 5

Бұл мақалада полиакрилонитрилге негізделген модификацияланған сополимерді (натрий гидроксиді қоспасының қатысуымен гидролиз әдісімен) және винилсульфон қышқылын қамтитын бұрғылау ерітінділері үшін композициялық ыстыққа төзімді реагент алу бойынша эксперименттік деректердің нәтижелері келтірілген. Поливалентті катиондарға термостабильді композициялық реагент алынды, ол сүзуді азайтады, сазды суспензиялардың тозуға қарсы қасиеттерін жақсартады. Реакцияның оңтайлы уақыты мен температурасының мәндері анықталды, полимер ерітінділерінің сынамаларының тұтқырлығы анықталды. Мономерлер мен модификация шарттарының арақатынасы таңдалады, бұл мономерлердің жоғары конверсиясын қамтамасыз етеді, сонымен қатар соңғы өнімнің шығымдылығын арттырады. Акрилонитрилдің синтезделген полимері және госсипол шайыры мен күкірт қышқылының май қышқылдарының қатысуымен рН=3,5-5,5 аралығында, кейіннен модификацияланады. Синтезделген суда еритін полимер бүкіл құрылымда дифильді құрылымға ие, олардың макромолекулаларында гидрофобты топ және гидрофильді бөлік бар. Олар адсорбциялауға және фазааралық бос энергияны төмендетуге қабілетті, бұл оларды жоғары молекулалық беттік белсенді заттарға жатқызуға мүмкіндік береді.

ТҮЙІН СӨЗДЕР: бұрғылау ерітінділері, реологиялық қасиеттері, композициялық материалдар, эмульгатор-тұрақтандырғыш, полиакрилонитрил.

STUDY OF THE RHEOLOGICAL PROPERTIES OF COMPOSITE POLYMER STABILIZERS FOR DRILLING FLUIDS

ZH.K. ARTUKOVA, PhD doctoral student of the department of «Petro processing and petrochemistry», articova@mail.ru

O.K. BEYSENBAEV, Doctor of technical sciences, professor, oral-kb@mail.ru

S.A. SAKIBAYEVA, Candidate of technical sciences, professor, tngp2013@mail.ru

K.S. NADIROV, Doctor of chemical sciences, professor, nadirovkazim@mail.ru

M. AUEZOV SOUTH KAZAKHSTAN STATE UNIVERSITY,
5, Tauke Khan Avenue, Shymkent, Republic of Kazakhstan, 160012

This article presents the results of experimental data on the preparation of a composite heat-resistant reagent for drilling fluids, including a modified copolymer based on polyacrylonitrile (by hydrolysis in the absence of a mixture of sodium hydroxide) and vinylsulfonic acid. A thermally

stable composite reagent to polyvalent cations has been obtained, which reduces filtration and improves the anti-wear properties of clay suspensions. The values of the optimal reaction time and temperature were determined, the viscosity of the sampled polymer solutions was determined. The ratio of monomers and modification conditions are selected, this ensures a high conversion of monomers, and also increases the yield of the final product. The synthesized polymer of acrylonitrile and in the presence of fatty acids of gossypol resin and sulfuric acid in the pH = 3.5-5.5, with subsequent modification. The synthesized water-soluble polymer has a diphilic structure throughout the structure, the macromolecules of which contain a hydrophobic group and a hydrophilic part. They are able to adsorb and lower the interfacial free energy, which allows them to be classified as high-molecular surfactants.

KEY WORDS: drilling fluids, rheological properties, composite materials, emulsifier-stabilizer, polyacrylonitrile.

Введение. В настоящее время ассортимент и объем производимых химических реагентов для получения и регулирования свойств буровых растворов невелик и не в полной мере удовлетворяет все более возрастающие потребности существующих производств. Так, в нефтяной промышленности производят и используют следующие отечественные эмульгаторы обратных эмульсий: Эмультал, СМАД-1, ЭС-2, СНПХ-6016, Нефтехим-1, Нефтенол НЗ, Синол-ЭМ, Оленол, СЭТ-1, Cleave, синтетические жирные кислоты, в том числе продукты переработки таллового масла, и другие [1].

В последнее время производится достаточно много эмульгаторов для промышленных растворов (Домультал, Richmole Emulgator 700, Инверол, Девон 4в марки А, Эмульверт и др.), но практически все они являются аналогами вышеперечисленных реагентов и представляют собой эмульгаторы аминок-амидного типа, а их основное отличие друг от друга заключается в исходных сырьевых продуктах, из которых они произведены (жирные кислоты и амины различного строения и состава). При бурении нефтегазовых скважин применяется большое разнообразие химических реагентов, необходимых для стабилизации буровых растворов, как отечественного, так и зарубежного производства, такие как КМЦ, К-4, К-9, ГИПАН, ССБ, КССБ, NaOH, CaCO₃, сульфанол и многие другие. Следует отметить, что они являются дорогостоящими и большинство из них завозятся из зарубежья [1].

Анализ имеющихся литературных материалов [2] показывает, что зарубежные химические реагенты обходятся буровым компаниям значительными затратами, а отечественные реагенты производятся в недостаточном количестве. Для получения качественных буровых растворов требуется специальная их обработка значительным количеством активных дорогостоящих химических реагентов. Как правило, качество буровых растворов существенно зависит от состава и структуры применяемых химических реагентов. Следует указать, что химические реагенты, применяемые в настоящее время для бурения скважин, в осложненных геологических условиях недостаточно эффективны и в ряде случаев является дорогими.

Технологически важные функции буровых растворов, обеспечивающие высокоскоростную проходку скважин определяются их реологическими свойствами – консистенцией, подвижностью, структурно-механическими показателями [3].

Регулирование реологических свойств буровых растворов, которые постоянно меняются в процессе бурения скважин – является одной из особенно значимых задач производства полимерных стабилизаторов.

Композиционные полимерные стабилизаторы, применяемые в технологии регулирования реологических свойств буровых растворов, должны отвечать следующим требованиям: повышения термостойкости глинистых растворов, снижения водоотдачи высокая термостабильность, низкая степень адсорбции на поверхности пористой среды и совместимость с выбранным полимером и т.д.

Разработка и создание технологии высококачественных многофункциональных композиционных химических реагентов и регулирование их свойств, позволяющие получать облегченные, усредненные и утяжеленные буровые растворы, работающие в сложных геологических условиях, является невыполнимой задачей без проведения глубоких исследований физико-химических взаимодействий органо-минеральных ингредиентов на основе местного и вторичного сырья, выявления закономерностей влияния их структуры, природы, вида, содержания и соотношения на физико-химических свойств реагентов и буровых растворов на их основе. В связи с этим проведение исследований по влиянию природы, вида, содержания и соотношения органо-минеральных ингредиентов на физико-химические свойства промысловых жидкостей, позволяющие получать высокоэффективные многофункциональные композиционные материалы на основе местного сырья и отходов производств является актуальной задачей.

Важным является получение реагентов, обеспечивающих стабилизационные свойства буровым растворам, работающих в осложнено горно-геологических условиях на нефтегазоносных территориях. Это обеспечит повышение показателей эксплуатационных характеристик полученных составов композиционными материалами, снижение себестоимости конечного продукта [3-7].

Известно, что влияние эмульгатора-стабилизатора на реологические свойства обратных эмульсий сводится к следующему: на реологические свойства ЭР (эмульсионный раствор) значительное влияние оказывает химическая природа эмульгатора и наличие в его составе различных функциональных групп. Кроме того, подбор вида и концентрации эмульгатора в эмульсионном растворе зависит от множества факторов: геолого-технических условий строительства скважины (температура, давление и др.), типа дисперсионной среды, водомасляного соотношения, минерализации водной фазы, свойств и содержания твердой фазы, наличия других специальных реагентов в составе промысловой жидкости.

Материалы и методы исследования. В экспериментальной части, в качестве исходных веществ для получения композиционных полимерных материалов к буровым растворам были использованы следующие реагенты.

Полиакрилонитрил ($-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CN})-$)_n – полимер акрилонитрила, в промышленности используется полимер с молекулярной массой 30 – 100 кДа, плотностью 1,14 – 1,17 г/см³, нерастворим в неполярных и малополярных растворителях (углеводороды, спирты), растворим в полярных апротонных растворителях (диметилформамиде, диметилсульфоксиде), водных растворах электролитов с высокой ионной силой.

Винилсульфоновая кислота – это сероорганическое соединение с формулой $\text{CH}_2=\text{CHSO}_3\text{H}$. Это простейшая ненасыщенная сульфоновая кислота. Двойная связь $\text{C}=\text{C}$ является участком с высокой реакционной способностью.

Госсиполовая смола – вязко-текучая масса, от темно-коричневого до черного, кислотное число, мг КОН – 50–100, содержание золы, мас. % – 1,0 – 1,2, содержание влаги и летучих веществ, % – до 4, растворимость в ацетоне, мас. % – 70–80, удельная масса, г/см³ – 0,98 – 0,99, Число омыления, мг КОН – 80 – 130. Состав и свойства госсиполовой смолы зависят от качества исходного сырья, соблюдения технологических режимов разложения жиров, глубины дистилляции полученных жирных кислот и других факторов. В работе была использована госсиполовая смола Шымкентского масложиркомбината, получающаяся в результате дистилляции жирных кислот при температуре 220 – 230 °С, содержащая в своем составе от 40 до 50 % продуктов конденсации, полимеризации и продуктов взаимодействия госсипола [8-11].

Для осуществления способа получения композиционного реагента, в лабораторных условиях нами использовался настольный реактор высокого давления марки TGYF-C.

В работе разработана технология получения модифицированных производных полиакрилонитрила методом гидролиза полиакрилонитрила раствором гидроокиси натрия в присутствии формалина, серноватисто-кислого натрия. Полученная смесь далее подвергалась модификацией жирными кислотами госсиполовой смолы для получения композиционных полимерных стабилизаторов, обеспечивающего повышение эффективности состава и снижение себестоимости процесса.

Получение композиционного реагента для буровых растворов, включающего модифицированный сополимер на основе полиакрилонитрила (ПАН, методом гидролиза в присутствии смеси гидроксида натрия) и винилсульфоновой кислоты (винил сульфокислота) было осуществлено при следующем соотношении компонентов, масс. %: 40:-60:-60:40. Полученный сополимер подвергается омылению с помощью водного раствора гидроокиси натрия или смесью с серной кислотой в течение 30 – 40 мин, затем добавляют госсиполовую смолу – кубовый остаток процесса дистилляции жирных кислот хлопковых соапстоков.

Полученный композиционный реагент термостабилен к поливалентным катионам, снижает фильтрацию, улучшает противознозные свойства глинистых суспензий. Упрощается технология обработки бурового раствора за счет устранения введения дополнительных реагентов.

Процесс сополимеризации проводили при температуре 30 – 50 °С, в течение 2,5 – 3 часов. Сополимеризация сопровождается выделением тепла, дальнейшее течение реакции сополимеризации происходит за счет выделяющегося тепла и температура реакционной смеси при этом достигает до 60 °С. Замедление повышения температуры и снижение концентрации ПАН до минимального значения и винилсульфата (0,2 %) в системе свидетельствует об окончании процесса сополимеризации.

Полученный нами сополимеризованный продукт представляет собой водную суспензию, которая хорошо отделяется от дисперсионной среды методами фильтрации или центрифугирования.



Особенностью метода получения дисперсии водорастворимых полимерных ПАВ (поверхностно-активные вещества) является их коллоидно-химическое поведение, зависящее от природы поверхности частиц, т.е. степени гидрофильности и растворимости частиц, регулируемых соотношением активных функциональных групп разной полярности [12-13].

Наиболее широкие возможности регулирования гидрофобности полимерной фазы представляет метод гетерофазного омыления в присутствии модифицирующих агентов – формалин, натрий серноватисто-кислый, жирные кислоты госсиполовой смолы и др. позволяющих получать полимер в более гидрофильном вязко-текучем состоянии и менее гидрофильном гранулированном виде. Процесс производства сульфо-метилированных производных водорастворимых полимерных ПАВ осуществляется при pH 10 – 12, т.к. в кислой и нейтральной среде происходит циклизация функциональных групп макромолекул за счет формалина и принимает глобулярную водо-нерастворимую форму.

Таким образом, предлагаемый композиционный реагент модифицированный сополимер на основе акрилонитрила и винилсульфоновой кислоты (САНВСК) не проявляют высокую чувствительность к минерализации и жесткости воды за счет содержания сульфо и имидных групп макромолекул, а использование в процессе модификации сополимера отходы отходы масложировой промышленности приводит снижению себестоимости реагента.

Для установления спектральных характеристик модифицированного сополимера были сняты ИК-спектры на ИК-Фурье спектрометре Shimadzu YRPrestige-21 с приставкой нарушенного полного внутреннего отражения Miracle. На ИК-спектре исследуемого образца модифицированного сополимера (рисунки 1) наблюдается интенсивная полоса мономеров NH при 3371 см^{-1} . Кристаллизационная вода: полоса находится при 3371 см^{-1} , но не такая сильная и несколько более узкая, кроме того, имеются слабые полосы при 1639 см^{-1} (деформационные колебания Н – О – Н).

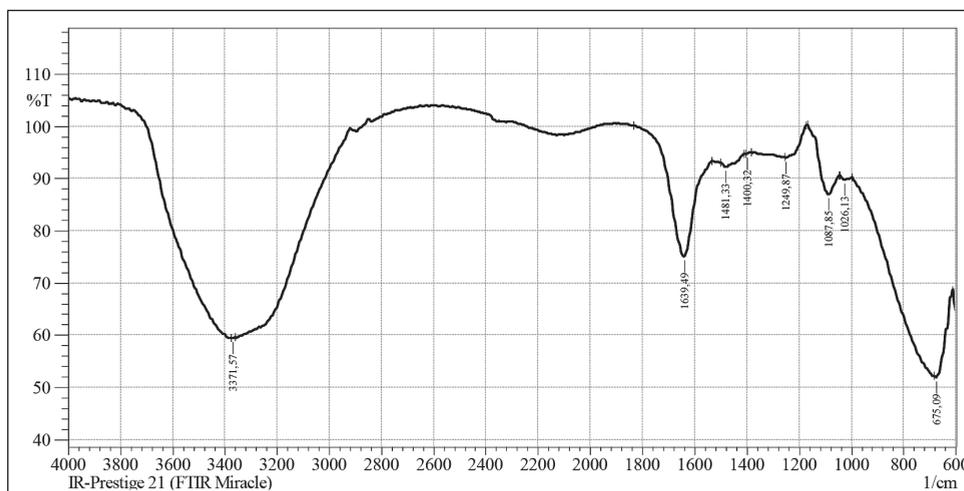


Рисунок 1 – ИК-спектр поглощения образца модифицированного производного сополимера акрилонитрила и винилсульфоновой кислоты

В основном NH «II амидная полоса» сдвигается в высокочастотную область при ассоциации. В твердом состоянии – CONH₂ имеет две сильные полосы при 1650-1640 см⁻¹, но «I полоса» сильнее. В концентрированных растворах могут появиться четыре полосы свободных и связанных групп.

Группа –CH₂–, соединенная электроноакцепторным ионом N⁺, также сдвигается ниже. Если при превращении амина в соль в этой области появляются новые полосы при 1400-1480 см⁻¹, значит, имеется группа –CH₂–N–.

Асимметричные валентные колебания, проявляются подобно другим карбонильным группам =C=O, так проявляется полоса при 1250 см⁻¹. Интенсивность полосы C–C виниловых эфиров повышается. При 1087-1026 см⁻¹ симметричные валентные колебания слабее, чем полосы 1250 см⁻¹.

В твердых образцах полоса при 675 см⁻¹ часто расщепляется на несколько полос. Сопряжение и характер цикла не влияют на полосы [14].

Таким образом, анализ ИК-спектров показал, что полученный модифицированный композит на основе акрилонитрила и винилсульфоксилоты содержит функциональных групп: C – 30,82 %, O – 41,47 %, Na – 20,78 %, Si – 0,33 %, S – 6,60 % (рисунок 2).

Измерение вязкости полимерных растворов и их смесей с ПАВ проводилось в капиллярном вискозиметре Убеллоде с всиячим уровнем (время истечения растворителя ~ 100-120 секунд) при температуре 25±0,2°С. Температура в термостате, в котором был установлен вискозиметр, поддерживалась с точностью ± 0,1 °С. Точность измерения приведенной η_{пр} вязкости составляла ±1%. Приведенная вязкость растворов полимеров была определена в зависимости от концентрации, температуры, рН среды и электропроводности.

Для определения оптимального времени и температуры реакции, измерялась вязкость отобранных проб растворов полимера.

Подбор соотношения мономеров и условий модификаций обеспечивает высокую конверсию мономеров, что увеличивает выход конечного продукта.

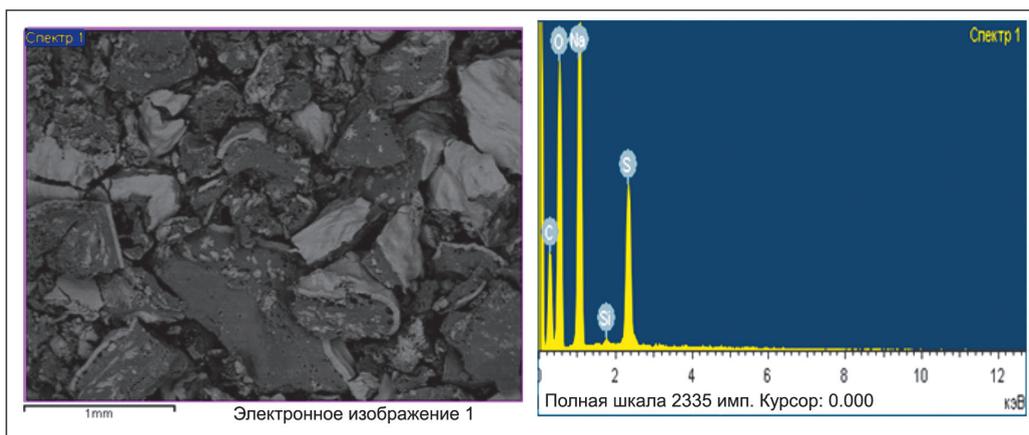


Рисунок 2 – Элементный и минералогический состав полимера акриламида и формалина в присутствии жирных кислот госсиполовой смолы

Результаты и обсуждение. Синтезированный полимер акрилонитрила и формалина в присутствии жирных кислот госсиполовой смолы по всей структуре имеет дифильное строение, макромолекулы которых содержат гидрофобную группу и гидрофильную часть, они способны адсорбироваться и понижать межфазную свободную энергию, что позволяет отнести их к высокомолекулярным поверхностно-активным веществам [2-4].

В *таблицах 1 и 2* приведены результаты лабораторных испытаний по стабилизации разбавленных суспензий из гидрослюдисто-монтмориллонитовой глины Дарбазинского месторождения в широком интервале концентраций полиэлектролитов [5]. Стабилизация глинистых суспензий наступает как и для других композиционных полимерных стабилизаторов при определенной концентрации композиционных полимерных стабилизаторов в системе (*таблица 1*).

Таблица 1 – Изменение фильтрационных свойств 15%-ной суспензии гидрослюдисто-монтмориллонитовой глины Дарбазинского месторождения в зависимости от концентрации композиционного полимерного стабилизатора САНВСК

Концентрация ПЭ, %	-	0,05	0,10	0,25	0,50	0,75	1,00	
Условная вязкость, (T_{100}^{200}), с	4,5	8,0	11,5	14,0	16,0	22,2	27,8	
Удельный вес, $кг/м^3 \cdot 10^{-3}$	1,05	1,27	1,27	1,26	1,26	1,25	1,24	
Суточный отстой, %	4,0	13,5	11,0	5,0	1,0	0,0	0,0	
Водоотдача, $м^3 \cdot 10^{-3}$	33	40	40	9	5	4	4	
Статическое напряжение сдвига, $кг \cdot 10^{-6}/м^3 \cdot 10^{-3}$ через	1 мин	37,4	63,0	42,6	40,1	38,6	55,9	60,8
	10 мин	39,2	61,1	45,3	41,3	40,7	57,6	61,2
Толщина корки, мм	4,0	5,5	5,0	5,5	1,0	1,0	0,5	
рН	6,8	7,7	8,3	8,8	9,0	9,5	10,0	

Это связано с различием кристаллохимической структуры, степени дисперсности, гидрофильности частиц глинистых минералов. Дальнейшее увеличение концентрации композиционных полимерных стабилизаторов в системе глина-вода ведет к снижению этих показателей до минимума, но при этом увеличивается условная вязкость за счет избытка вязкого полиэлектролита, которая оказывает пластифицирующее действие, понижающее прочность суспензий глин на сдвиг ($СНС, 10^{-4} кг/10^{-2} м^3$), т.е. имеет место некоторое разжижение системы и потеря тиксотропных свойств глинистых суспензий.

Повышенное значение условной вязкости суспензий глин при содержании полиэлектролитов 0,75-1%, видимо, обусловлено присутствием их в избытке и образованием совмещенной структуры из глинистых частиц и надмолекулярных образований полиэлектролита. Избыток полиэлектролита оказывает и некоторое структурообразующее действие, что приводит к увеличению значения СНС (статическое напряжение сдвига). Оптимальной добавкой, вызывающей стабилизацию суспензий гидрослюдисто-монтмориллонитовой глины Дарбазинского месторождения, можно считать 0,5 % композиционных полимерных стабилизаторов – синтезированный акрилонитрил и винилсульфокислота (САНВСК) в системе.

При увеличении концентрации полиэлектролитов в системе на поверхности глинистых частиц образуется адсорбционно-сольватный слой, обладающий лиофилизующими свойствами, блокирующий поверхность глинистых частиц от компактной коагуляции и способствующий пространственному коагуляционному структурообразованию.

Меньшие добавки САНВСК (выше 0,25 %) становятся устойчивыми, и технологические параметры отвечают критериям устойчивых тиксотропных промывочных жидкостей с малым содержанием твердой фазы, применяемых при бурении скважин малого диаметра. При этом полиэлектролит резко увеличивает вязкость системы, видимо, вследствие образования совмещенной структуры из глинистых частиц и надмолекулярных образований полиэлектролита.

По изменению технологических характеристик для исследуемых суспензий гидрослюдисто-монтмориллонитовой глины Дарбазинского месторождения определены оптимальные добавки полиэлектролита, равные 0,5 % САНВСК.

Фотографии полученного сополимера на основе акрилонитрила и винилсульфоновой кислоты и высушенного полимера при температуре 80-90 °С показаны на рисунке 3.

Таким образом, результаты комплексных исследований технологических деформационных свойств стабилизированных глинистых суспензий демонстрируют возможность направленного регулирования процессов коагуляционного структурообразования и повышения агрегативной устойчивости дисперсий глинистых минералов в присутствии композиционных полимерных стабилизатора САНВСК.

Солестойкость полученного композиционного полимерного стабилизатора САНВСК оценивали по изменению технологических характеристик путем добавления солей (хлористого натрия от 0,5 до 20 % и хлористого кальция от 0,5 до 2 %) к обработанным глинистым суспензиям, а термостойкость глинистых суспензии проводили с использованием автоклава имитирующие при бурении скважин (таблица 2).



Рисунок 3 – а) сополимер на основе акрилонитрила и винилсульфоновой кислоты; в) высушенный полимер

Таблица 2 – Изменение фильтрационных свойств 15%-ной суспензии гидрослюдисто-монтмориллонитовой глины Дарбазинского месторождения, обработанной композиционным полимерным стабилизатором САНВСК 0,5% в присутствии электролитов и температуры

Содержание реагентов, %	NaCl	-	10	20	-	-	-
	CaCl ₂	-	-	-	1,0	2,0	-
Температура, К-273	-		-	-	-	-	200
Условная вязкость(Т100200), с	14,0		20,2	21,0	24,7	29,0	20,0
Удельный вес, 10-3кг/10-2 м ³	1,26		1,31	1,32	1,27	1,28	1,28
Водоотдача, 10-2м ³	4,0		7,0	8,5	6,0	7,0	8,0
Толщина корки, м ³	1,0		1,5	1,5	1,5	2,0	1,0
Статическое напряжение сдвига через, 10-4кг/ 10-2м ³	1 мин	43,6	56,2	58,5	68,7	73,8	63,8
	10 мин	47,4	66,7	72,8	72,4	85,6	62,9
Удельный вес, 10-3кг/10-2 м ³	1,0		1,5	1,5	1,5	2,0	1,0

Из *таблицы 2* видно, что добавка хлористого натрия к глинистой суспензии, обработанной композиционного полимерного стабилизатора САНВСК, не приводит к значительным изменениям фильтрационных показателей. При этом водоотдача глинистых суспензий повышается до $7 - 15 \text{ м}^3 \times 10^{-3}$, толщина корки $1,5 - 2,0 \text{ м} \times 10^{-3}$, суточный отстой составляет $1,5 - 2,0 \%$. Добавления хлористого кальция к глинистой суспензии обработанной САНВСК, приводит к некоторому ухудшению фильтрационных свойств, т.е. до $7 \times 10^{-2} \text{ м}^3$.

Результаты исследований показывают, что незначительное изменение свойств глинистых суспензий стабилизированных композиционным полимерным стабилизатором САНВСК в присутствии NaCl и CaCl₂ объясняется тем, что за счет введения дополнительных полярных сульфо- и имидных групп в макромолекуле, приводящее к более тесному контакту с активными центрами глинистых частиц и созданию агрегативно-устойчивого энергетического барьера, к коагулирующему действию хлористого натрия и кальция.

Проявления устойчивости их к минерализации с добавками САНВСК объясняется содержанием гидрофильных функциональных групп входящих в состав макромолекул, которые обеспечивают устойчивости коагуляционной тиксотропной структуры глинистых суспензии, обуславливающие сохранение развитых адсорбционно-сольватных слоев [5].

Для определения взаимосвязи функционального состава и наличия карбоксилатных групп в трансположении и реологических свойств водных растворов синтезированных ВРПЭ была исследована зависимость эффективной вязкости от напряжения сдвига (*рисунок 4*). Оценка интенсивности межмолекулярного взаимодействия макромолекул в растворах синтезированных модифицированных полимеров применяют температурный коэффициент вязкости неразрушенных структур. При определении η при различных температурах, вычислена кажущаяся энергия активации вязкого течения по уравнению: $E = 337,5(\lg\eta_{25} - \lg\eta_{50}) / (1/T_1 - 1/T_2)$.

Значение E предопределяется, как интенсивностью межмолекулярного взаимодействия, так и подвижностью макромолекулярных цепей в водном растворе. Мень-

ший запас энергии активации вязкого течения растворов негидролизованых форм синтезированных ВРПЭ можно объяснить большей подвижностью полимерных цепей и сравнительно низкой интенсивностью межмолекулярного взаимодействия.

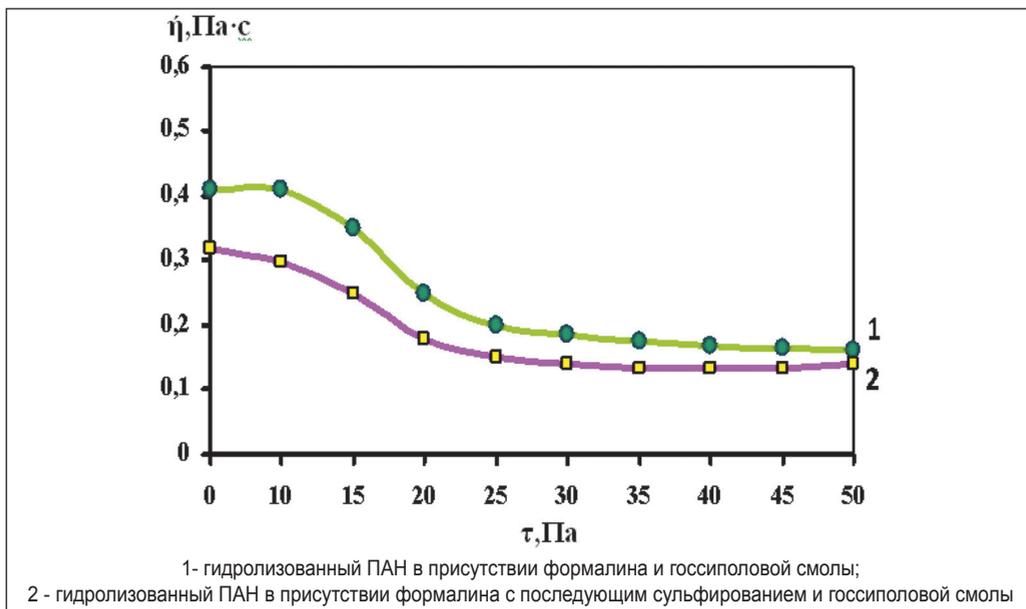


Рисунок 4 – Зависимость эффективной вязкости η (Па·с) водных растворов (4 %), исследуемых ВРПЭ от напряжения сдвига τ (Па)

Увеличение концентрации эмульгатора-стабилизатора в составе эмульсий вызывает повышение вязкостных показателей эмульсионных растворов. Однако, увеличение эффективной вязкости ЭР происходит лишь при небольших концентрациях эмульгатора-стабилизатора до достижения предельных значений вязкости для данной системы. При последующем увеличении содержания эмульгатора наблюдается стабилизация или снижение вязкостных показателей ЭР. Поэтому следует учитывать, что чем большей поверхностной активностью обладает эмульгатор, тем при более низких содержаниях наступает стабилизация или снижение структурно-механических свойств у обратных эмульсий, стабилизированных этими эмульгаторами. Объяснить данное явление можно снижением межфазного натяжения при увеличении содержания эмульгаторов и, как следствие, возрастанием общей поверхности раздела фаз в эмульсии. При минимальном, для данной границы раздела, межфазном натяжении происходит предельное насыщение адсорбционного слоя молекулами эмульгатора и устанавливается равное гидродинамическое взаимодействие между глобулами водной фазы.

Чем выше объемное водосодержание в эмульсиях, тем значительнее влияние содержания эмульгатора на их эффективную вязкость. Очевидно, это вызвано как увеличением общей поверхности раздела в системе, так и более существенной иммобилизацией утончающихся прослоек дисперсионной среды эмульсий и избыточным числом молекул эмульгатора в ней.

Реологические исследования позволили определить структурированность водных растворов синтезированных модифицированных водорастворимых полимеров.

Результаты физико- и коллоидно-химических свойств показывают, что полученный высокомолекулярный полимерный ПАВ относится к амфотерным полиэлектролитам.

Проведено исследование влияния концентрации композиционных водорастворимых полимеров на кинематическую вязкость Дарбазинской глины. Концентрация композиционных водорастворимых полимеров варьировалась от 0,05 до 0,5 масс.%. Установлено, что композиционные водорастворимые полимеры на основе ПАН полученные методом гидролиза (раствором гидроксида натрия), сульфирования (в присутствии формалина серноватисто-кислым натрием) и с последующим модификацию жирными кислотами госсиполовой смолы с соотношением (1:0,3-0,5) при концентрации в нефти 0,05 мас. % обеспечивает снижение кинематической вязкости нефти на 5-9%.

Определение кинематической вязкости нефти проводилось в соответствии с ГОСТ 33-2000.

Таблица 3 – Зависимость изменения кинематической вязкости нефти от содержания полимерных реагентов при температуре 25 °С

Состав ВРП	Кинематическая вязкость нефти, мм ² /с при 25 °С					
	Концентрация ВРП, % масс.					
	-	0,05	0,1	0,20	0,30	0,5
Нефть	23,211	-	-	-	-	-
ПАН+NaOH+C ₁₁ -C ₁₇ -COOH	-	14,672	14,873	14,788	16,128	17,162
ПАН+NaOH+CH ₂ O+Na ₂ S ₂ O ₃ +C ₁₁ -C ₁₇ -COOH	-					

Причем при минимальной концентрации композиционных водорастворимых полимерных ПЭ полученные методом гидролиза ПАН раствором гидроксида натрия в присутствии жирных кислот госсиполовой смолы или сульфированием серноватисто-кислым натрием в присутствии формалина с последующим модификацией жирными кислотами госсиполовой смолы, обеспечивает максимальное снижение вязкости нефти, что характеризует активность водорастворимого полимера.

Заключение. Таким образом, результаты комплексных исследований технологических деформационных свойств стабилизированных глинистых суспензий демонстрируют возможность направленного регулирования процессов коагуляционного структурообразования и повышения агрегативной устойчивости дисперсий глинистых минералов в присутствии композиционных полимерных стабилизатора акрилонитрила и винилсульфоновой кислоты.

Солестойкость полученного композиционного полимерного стабилизатора акрилонитрила и винилсульфоновой кислоты оценивали по изменению технологических характеристик путем добавления солей (хлористого натрия от 0,5 до 20 % и хлористого кальция от 0,5 до 2 %) к обработанным глинистым суспензиям, а тер-

мостойкость глинистых суспензии проводили с использованием автоклава имитирующие при бурении скважин.

Выводы. На основе экспериментальных данных получен композиционный реагент для буровых растворов, включающий модифицированный сополимер на основе полиакрилонитрила (ПАН, методом гидролиза в присутствии смеси гидроксида натрия) и винилсульфоновой кислоты.

Получен термостабильный композиционный реагент к поливалентным катионам, который снижает фильтрацию, улучшает противознозные свойства глинистых суспензий. Определены значения оптимального времени и температуры реакции, определена вязкость отобранных проб растворов полимера, которая увеличивается за счет избытка вязкого полиэлектролита, оказывающий пластифицирующее действие, понижающее прочность суспензий глин на сдвиг (СНС, 10^{-4} кг/10⁻² м³).

Подобраны соотношения мономеров и условий модификаций, это обеспечивает высокую конверсию мономеров, а также увеличивает выход конечного продукта. Синтезированный полимер акрилонитрила и формалина в присутствии жирных кислот госсиполовой смолы по всей структуре имеет дифильное строение, макромолекулы которых содержат гидрофобную группу и гидрофильную часть. Водоотдача глинистых суспензий повышается до $7 - 15 \text{ м}^3 \times 10^{-3}$, толщина корки $1,5 - 2,0 \text{ м} \times 10^{-3}$, суточный отстой составляет $1,5 - 2,0 \%$. Добавления хлористого кальция к глинистой суспензии, обработанной САНВСК, приводит к некоторому ухудшению фильтрационных свойств, т.е. до $7 \times 10^{-2} \text{ м}^3$. 

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Кистер Э.Г. Химические обработки буровых растворов. – М.: Недра, 2012. С. 159-190. [Kister E.G. Khimicheskiye obrabotki burovyykh rastvorov. – M.: Nedra, 2012. – S. 159-190]
- 2 Ахмедов К.С., Сатаев И.К. Водорастворимые полиэлектролиты для бурения. – Т.: Фан, 2013. – 165 с. [Akhmedov K.S., Satayev I.K. Vodorastvorimyye polielektrolity dlya bureniya. – T.: Fan, 2013. – 165 s].
- 3 Надиров К.С., Отарбаев Н.Ш., Капустин В.М., Бимбетова Г.Ж. Получение и использование эфиров жирных кислот хлопкового soapstoka – реагента для подготовки нефти // Нефть и газ. – 2018. – №4. – С. 78-86. [Nadirov K.S., Otarbayev N.SH., Kapustin V.M., Bimbetova G.Zh. Polucheniye i ispol'zovaniye efirov zhirnykh kislot khlopkovogo soapstoka - reagenta dlya nefi podgotovki // Neft' i gaz. – 2018. – №4. – S. 78-86].
- 4 Надиров К.С., Бимбетова Г.Ж., Аллавердиев К.Ч., Джусенов А.У. Свойства промысловых жидкостей, полученных на основе хлопковых soapstokov // Сборник материалов Международной научно-практической конференции «Экология и нефтегазовый комплекс», посвященной 85-летию академика НАН РК Диарова М.Д. –2018. – С.409-414. [Nadirov K.S., Bimbetova G.ZH., Allaverdiyev K.CH., Dzhusenov A.U. Svoystva promyvochnykh zhidkostey, poluchayemykh na osnove khlopkovykh soapstokov // Sbornik mezhdunarodnoy nauchno-prakticheskoy konferentsii «Ekologiya i neftegazovyy kompleks» posvyashchennoy 85-letiyu akademiki NAN RK Diarova M.D. – 2018. – S. 409-414].
- 5 Надиров К.С., Сакибаева С.А., Бимбетова Г.Ж. Поверхностно-активные вещества на основе госсиполовой смолы и их использование. – Шымкент: Алем, 2013. – 188 с. [Nadirov K.S., Sakibayeva S.A., Bimbetova G.Zh. Poverkhnostno-aktivnyye veshchestva na osnove gossipolovoy smoly i ikh ispol'zovani. – Shymkent: Alem, 2013. – 188 s].
- 6 Otarbaev N.Sh., Kapustin V.M., Nadirov K.S., Bimbetova G.Zh., Zhantasov M.K., Nadirov R.K. New potential demulsifiers obtained by processing gossypol resin // Indonesian Journal of Chemistry. – 2019. – №19(4). – P. 959 - 966.

- 7 Нади́ров К.С., Бимбетова Г.Ж. Аширбаев Х.А. Орынбасаров А.К. Калменов М.У., Зият А.Ж. Шуханова Ж.К. Экстракция жирных кислот из смеси компонентов госсиполовой смолы в вибромагнитном экстракторе // *Materialy XI mezinarodnive decko-konference «Aktualnivymozenostivedy - 2015»*. - Dil 6. Lekarstvi. Biologickévedy. Chemie a chemická technická. Ekologie. Zemedelství.:Praga. Publishing House «Education and Science». – С. 68-72. [Nadirov K.S., Bimbetova G.ZH. Ashirbayev KH.A. Orynbasarov A.K. Kalmenov M.U., Ziyat A.ZH. ShukhanovaZH.K. Ekstraktsiya zhirnykh kislot iz smesi komponentov gossipolovoy smoly v vibromagnitnom ekstraktore // *Materialy XI mezinarodnovedetskoy konferentsii «Aktual'nyy ymovenovedeniya - 2015»*. - Dil Lekarstva. Biologicheskkiye kevedy. Khimicheskaya i khimicheskaya tekhnika. Ekologiya. Zemedel'stva.:Praga. Izdatel'stvo «Obrazovaniye i nauka». – С.68-72].
- 8 Нади́ров К.С., Отарбаев Н. Ш., Нади́ров Р. К., Капустин В. М., Садырбаева А.С., Бимбетова Г.Ж. Выделение свободных жирных кислот из хлопкового гудрона // *News of the academy of sciences of the republic of Kazakhstan Kazakh National research technical university named after K.I. Satpayev. Series of geology and technical sciences*. – 2019. – № 4. – P.70-78. [Nadirov K.S., Otarbayev N. Sh., Nadirov R.K., Kapustin V.M., Sadyrbayeva A.S., Bimbetova G. Zh. Vydeleniye svobodnykh zhirnykhkisloti zkhlopkovogo gudrona // *Izvestiya akademii nauk Respubliki Kazakhstan kazakhstanskiy natsional'nyy issledovatel'skiy tekhnicheskiiy universitet im. K.I.Satpayeva seriya geologo-tekhnicheskikh nauk*. – 2019. – № 4. – S.70-78].
- 9 Нади́ров К.С., Бимбетова Г.Ж., Аллавердиев К.Ч., Джусенов А.У. Свойства промывочных жидкостей, полученных на основе хлопковых soapstokov // *Сборник материалов Международной научно-практической конференции «Экология и нефтегазовый комплекс», посвященной 85-летию академика НАН РК Диарова М.Д.* – 2018. – С. 409-414. [Nadirov K.S., Bimbetova G.ZH., Allaverdiyev K.CH., Dzhusenov A.U. Svoystva promyvochnykh zhidkostey, poluchayemykh na osnove khlopkovykh soapstokov // *Sbornik mezhdunarodnoy nauchno-prakticheskoy konferentsii «Ekologiya i neftegazovyy kompleks» posvyashchennoy 85-letiyu akademiki NAN RK Diarova M.D.* – 2018. – S. 409-414].
- 10 Патент на изобретение №35935 РК. Способ получения композиционного реагента для буровых растворов / Артыкова Ж.К., Бейсенбаев О.К., Нади́ров К.С., и т.д. Опубликовано 11.11.2022. [Patent na izobreteniyе №35935 RK. Sposob polucheniya kompozitsionnogo reagenta dlya burovyykh rastvorov / Artykova Zh.K., Beysenbayev O.K., Nadirov K.S., i t.d. Opublikovano 11.11.2022].
- 11 Бондаренко В.П., Нади́ров К.С., Голубев В.Г., Садырбаева А.С., Колесников А.С. Исследование реагента-эмульгатора для приготовления обратных водонефтяных эмульсий применяемых для глушения скважин // *Нефтяное хозяйство*. – 2017. – №1. – С. 55-58. [Bondarenko V.P., Nadirov K.S., Golubev V.G., Sadyrbayeva A.S., Kolesnikov A.S. Issledovaniye reagenta-emul'gatora dlya prigotovleniya obratnykh vodoneftyanykh emul'siy dlya glusheniya skvazhin // *Neftyanyoye khozyaystvo*. – 2017. – №1. – S. 55-58].
- 12 Рязанов Я.А. Справочник по буровым растворам. –М.: Недра, 2014. – 386 с. [Ryazanov Ya.A. Spravochnik po burovym resheniyam. – М.: Nedra, 2014. – 386 s].
- 13 Нечаева О.А., Живаева В.В. Изучение параметров гель-раствора для бурения соледержащих и неустойчивых горных пород // *Наука производству. Бурение нефть*. – 2009. – № 10. – С. 33-35. [Nechayeva O.A., Zhivayeva V.V. Kharakteristika parametrov gel'-rastvora dlya bureniya solesoderzhashchikh i neustoychivykh gornykh porod // *Nauka proizvodstva. Bureniye nefti*. – 2009. – № 10. – S. 33-35].
- 14 Наканиси К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений. – М.: Мир, 1965. – 216 с. [Nakanisi K. Infrakrasnyye spektry i stroyeniye pishchevykh soyedineniy. – М.: Mir, 1965. – 216 s].