10.24412/2076-6785-2021-6-**-** УДК 622.24 I Научная статья

Растворы для низкотемпературных условий бурения

Тулубаев А.Б., Королева И.А., Казанцева А.М., Попова Ж.С.
Тюменский индустриальный университет, Тюмень, Россия
tulubaevab@tyuiu.ru

Аннотация
В статье представлены результаты лабораторных исследований перфторэтилизопропилкетона, способного работать в условиях отрицательных температур.

Материалы и методы
Синтетическое вещество кетонового ряда, исследование физико-химических свойств.

Ключевые слова
буровой раствор, фторкетон, криогенное бурение, устойчивость ствола скважины, многолетнемерзлые горные породы

Для цитирования
Тулубаев А.Б., Королева И.А., Казанцева А.М., Попова Ж.С. Растворы для низкотемпературных условий бурения // Экспозиция Нефть Газ. 2021. № 6. С. **–**. DOI: 10.24412/2076-6785-2021-6-**-**

Поступила в редакцию: 18.10.2021

UDC 622.24 I Original Paper

Solutions for low-temperature drilling conditions

Tulubaev A.B., Koroleva I.A., Kazanceva A.M., Popova Zh.S
Industrial University of Tyumen, Tyumen, Russia
tulubaevab@tyuiu.ru

Abstract
The article presents the results of laboratory studies of perfluoroethylisopropyl ketone capable of operating under negative temperatures.

Materials and methods
A synthetic substance of the ketone series, the study of physical and chemical properties.

Keywords
drilling mud, fluoroketone, cryogenic drilling, wellbore stability, permafrost

For citation
Tulubaev A.B., Koroleva I.A., Kazanceva A.M., Popova Zh.S. Solutions for low-temperature drilling conditions // Exposition Oil Gas, 2021, issue 6, P. **–**. (In Russ). DOI: 10.24412/2076-6785-2021-6-**-**

Received: 18.10.2021:

Введение

Многообразие типов буровых растворов и их рецептур, с одной стороны, показывает огромный арсенал решений, позволяющий успешно проводить работы по строительству скважин практически в любых геологических и термобарических условиях. С другой же стороны, такое множество вариантов говорит о сложности физико-химических процессов, происходящих как внутри гетерогенных систем, так и при взаимодействии промывочного агента с минералами, сланцами, пластовыми водами, углеводородами и прочими компонентами геологического разреза. Именно при взаимодействии с компонентами горных пород происходят условия, определяющие безаварийность процесса бурения, последующее качество крепи скважины и ее долговечность.

Исходя из необходимости предотвращения осложнений выработан подход к подбору типа бурового раствора, основанный на его инертности. Простыми примерами такого подхода являются вскрытие нефтенасыщенного пласта нефтяным раствором или разбуривание солевых отложений соленасыщенной жидкостью. При помощи удельного веса жидкости можно частично скомпенсировать перераспределение горного давления, также немаловажным является сохранение температурного режима. Изучаемая технология криогенного бурения основана на использовании бурового раствора с отрицательной температурой, что также соответствует данному подходу, если рассматривать бурение интервалов, сложенных многолетними мерзлыми породами.

Существует и другой подход, который заключается в управлении процессами взаимодействия скважинной жидкости и горной породы. Исключаются процессы, ведущие к нарушению устойчивости стенок скважины, и наоборот, формируются и запускаются взаимодействия, повышающие их устойчивость. При отрицательных температурах поровая жидкость способна к фазовому переходу, тем самым влияя на прочностные и фильтрационные свойства прискважинной зоны массива горных пород.

Объект и методы исследований

В настоящее время достаточно широко применимы растворы на углеводородной основе, дисперсной средой которых является нефть, дизельное топливо, минеральное масло. В зарубежной практике у неводных буровых растворов (NADFs) в качестве основы применяется дизельное топливо или синтетические углеводороды, а в качестве дисперсной фазы — рассолы, ацетаты, нитраты и гликоли. Для регулирования фильтрационных, реологических свойств растворов используют различные химические добавки. По заключениям форума Международной Ассоциации производителей нефти и газа (OGP) в качестве основы наиболее применимы синтетические низко- или незначительно-ароматические жидкости, а также высокоочищенные минеральные масла, которые

имеют более низкий температурный диапазон применения.

Кроме высокой пожароопасности данных рецептур, экологической опасности и сложности в управлении свойствами они не могут в полной мере решить проблемы устойчивости ствола скважины и качества строительства в целом. Также стоит отметить, что услуги по сопровождению бурения с применением углеводородных промывочных систем весьма существенны по стоимости и могут достигать десятков миллионов рублей на скважину. Таким образом, поиск новых решений в области промывки скважин остается весьма актуальным [1].

Технология криогенного бурения [1] предусматривает создание в скважине отрицательной температуры, для чего необходим поиск жидкостей на безводной основе с низкой температурой кристаллизации. Применение данной технологии, при подтверждении своей эффективности, позволит предотвратить основные виды осложнений при строительстве скважин, особенно характерные для районов залегания многолетних мерзлых пород [2]. В перспективе технология криогенного бурения может стать революционной, обеспечив возможность бурения скважин в осложненных условиях по сложным траекториям, и в некоторых случаях облегчить конструкцию скважин.

Для предотвращения растепления горных пород и кавернообразования предположим применение промывочной жидкости с отрицательной температурой. При этом возможно сохранение естественной температуры грунта (от 0 до -8 °С) вплоть до 500 м, а также еще большее понижение температуры в стволе скважины для предотвращения дальнейшего обвала пород.

В качестве растворов с низкой интенсивностью теплообмена применимы растворы солей. Солевые растворы имеют пониженную температуру замерзания, которая может достигать минус 55 °С. Несмотря на, казалось бы, приемлемые температурные свойства, имеются и негативные моменты, которые заключаются главным образом в пониженной температуре плавления льда, а также в повышенной коррозии металлов и др. Процесс растепления мерзлых пород в среде солевого раствора при отрицательных температурах можно объяснить гидратацией ионов в поверхностном слое, что, во-первых, сопровождается выделением тепла, во-вторых, ионизация поверхностного слоя приводит к снижению температуры кристаллизации воды. Интенсивность гидратационных процессов будет пропорциональна концентрации солей на контактирующей поверхности скважинной жидкости и горной породы.

Для бурения скважин во льдах применение жидкостей с отрицательными температурами является необходимостью. Технология RAID предусматривает использование в качестве промывочных жидкостей синтетического продукта ESTISOL 140, не смешивающегося с водой. Данное вещество является пожароопасным, с температурой вспышки 75 °С, несмотря на температуру замерзания до минус 90 °С. Также существует опыт применения хладонов, в частности гидрохлорфторуглерода — HCFC-141b, который был запрещен в промышленности как вещество, разрушающее озоновый слой. Университетом США (IDDO) была испытана жидкость, где одним из компонентов является вещество HFE-7100, представляющее собой смесь двух неотделимых изомерных химических веществ: метоксинонафторизобутана и метоксинонафторбутана. Экспериментальные испытания М. Герасимова показали, что система теряет стабильность в определенных температурных условиях [1].

В настоящее время рассматривается использование в качестве промывочного агента специального синтетического вещества кетонового ряда — перфторэтилизопропилкетона. В общем понятии кетоны представляют собой органические соединения, которые содержат карбонильную группу (атом углерода, двойную связанную с атомом кислорода), которая является односвязной с двумя углеводородными группами, полученными химическими реакциями окисления, гидролиза и др. окислением вторичных спиртов. Типичные представители кетонов: ацетон, ацетоуксусная кислота, бета-гидроксибутират. Кетоны упоминаются в органической теории образования нефти. В молекуле перфторэтилизопропилкетона все атомы водорода заменены на прочно связанные с углеродной решеткой атомы фтора (рис. 1). Такие свойства делают вещество инертным во взаимодействии с другими молекулами [3].

В физическом понимании вещество при нормальных условиях представляет собой бесцветную прозрачную жидкость со слабовыраженным запахом, которая тяжелее воды в 1,6 раза, является эффективным диэлектриком, с электрической проницаемостью 2,3. Температура кипения этого вещества при давлении 1 атм составляет 49,2 °С, температура замерзания — минус 108 °С, что позволяет его использовать при отрицательных температурах. Благодаря молекулярному строению вещество не смешивается с водой и не взаимодействует с большинством органических и неорганических соединений. Не разрушает озоновый слой. Вещество имеет высокий коэффициент безопасности, минимальную токсичность, которая основана на низкой растворимости фторкетонов в воде. Из экспертного заключения ФБУЗ Центра гигиены и эпидемиологии в Владимировской области за подписью зам. главного врача: запах, балл — не более 1; индекс токсичности, % — 70–120, что относится к малой токсичности; раздражающее действие, балл — на кожные покровы и слизистые оболочки — 0–4; сенсибилизирующее действие — отсутствие. Данное вещество используется в системах пожаротушения в качестве огнетушащего вещества, поэтому можно утверждать, что оно не горюче и не взрывоопасно.

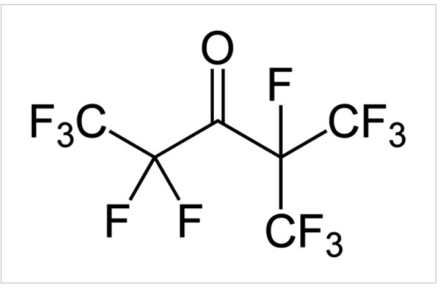


Рис. 1. Молекулярная структура перфторэтилизопропилкетона
Fig. 1. Molecular structure of perfluoroethylisopropyl ketone

Исследования физико-химических свойств перфторэтилизопропилкетона были проведены в лаборатории Центра перспективных исследований и инновационных разработок Тюменского индустриального университета. В рамках исследований на первом этапе изучались: скорость фазового перехода в газообразное состояние, зависимость плотности и кинематической вязкости от температуры.

Определение скорости испарения фторкетона проводились в колбах с различными внутренними диаметрами, что позволило установить зависимость от площади поверхности контакта с воздушной средой. Изучалось концентрирование и возможность конденсирования насыщенных паров фторкетона в условиях движущейся воздушной массы, в статических условиях и приближенных условиях подобных наличию гидрозатвора (рис. 2). Изменение и поддержание температуры эксперимента осуществлялось с помощью жидкостного термостата [4].

Измерения по определению плотности фторкетона проводились при различных температурах (рис. 3). Для охлаждения вещества до температуры -15 °С применялся криотермостат, а дальнейшее нагревание образца осуществлялось жидкостным термостатом. Значение плотности определялось с помощью ареометров АОН-1 [4].

Определение кинематической вязкости осуществлялось на вискозиметре ВПЖ-4 (D = 0,37 мм) [5]. Изменение и поддержание температуры эксперимента осуществлялось также с применением жидкостного термостата (рис. 4).

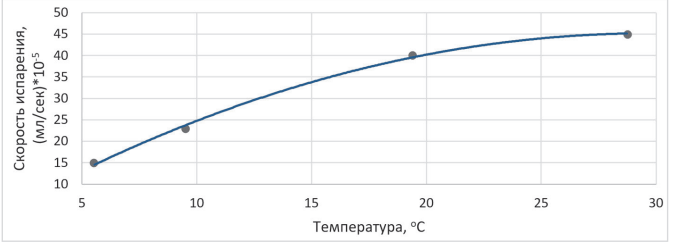


Рис. 2. График зависимости скорости испарения фторкетона от температуры
Fig. 2. Graph of the dependence of the rate of evaporation of fluoroketone on temperature

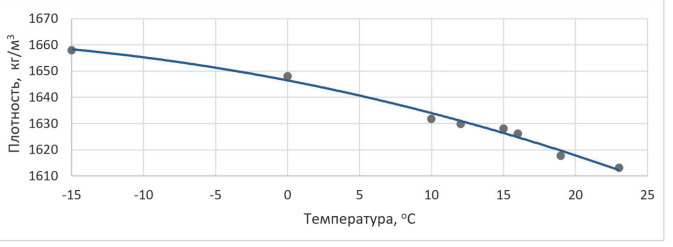


Рис. 3. График зависимости плотности фторкетона от температуры (должна быть прямая)
Fig. 3. Graph of dependence of fluoroketone density on temperature

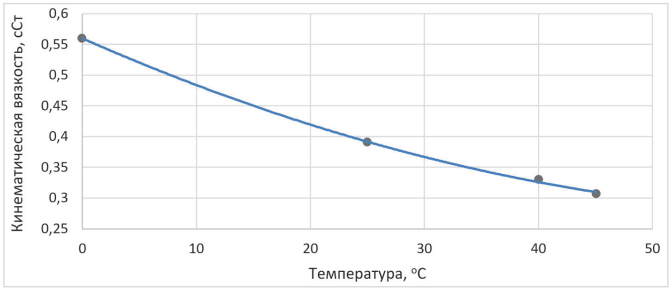


Рис. 4. График зависимости кинематической вязкости фторкетона от температуры
Fig. 4. Graph of the dependence of the kinematic viscosity of fluoroketone on temperature

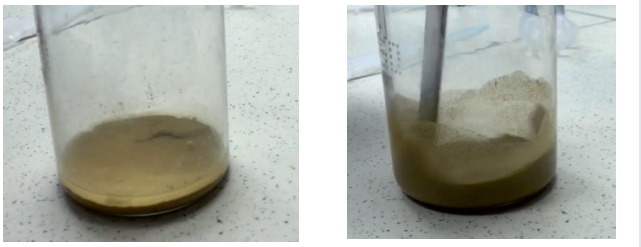


Рис. 7. Взаимодействие фторкетона с глинопоршком (ПБМБ)
Fig. 7. Interaction of fluoroketone with a clay pot (beneficiated bentonite)

На втором этапе исследований проводились эксперименты по определению наличия взаимодействия фторкетона с жидкостями различного природного происхождения: дистиллированной водой, сырой нефтью и растительным маслом (рис. 5). Образцы подвергались механическому перемешиванию лабораторным шпателем, а затем надежно закреплялись на платформе настольного шейкера ПЭ-6500 и в течение 15 минут активно перемешивались.

По результатам экспериментов выявлено, что жидкости не смешиваются как в чистом виде, так и при наличии некоторых распространенных эмульгаторов (натрий лаурил сульфанол). В силу высокой плотности фторкетон концентрируется у основания колбы, вытесняя менее плотную жидкость.

При добавлении гелеобразующего агента в систему фторкетон-эмульгатор-вода образовывается неустойчивая пена (рис. 6 а), которая быстро разрушается с течением времени, однако с добавлением масла растительного происхождения формируется устойчивая вязкая пенная система, которая не разрушается при условии обеспечения герметичности сосуда хранения (рис. 6 б).

Также в процессе исследований рассматривалось взаимодействие фторкетона и бентонитовых глин (марки ПБМБ). При добавлении фторкетона в мерный цилиндр, содержащий глинопорошок (5 грамм), и дальнейшем перемешивании не происходило образования суспензии: глина концентрировалась у основания цилиндра, вытесняя фторкетон в верхнюю часть сосуда (рис. 7 а). В процессе перемешивания глина оседала на стенках цилиндра, но по окончании эксперимента осталась в исходном состоянии (рис. 7 б).

Также был проведен тест по набуханию глинопорошка ПБМА (вых. 18,0 м³/т) на фторкетоне. Результат оказался нулевым.

Для получения эмульсии фторкетон смешивался с различными спиртами и растворителями:

- фторкетон растворяется в растворителе НЕФРАС С2 80/120. Для образования раствора нет необходимости в механическом воздействии. При введении фторкетона шприцем он равномерно распределяется по объему растворителя, не образуя видимой границы разделения фаз (рис. 8 а);
- при введении фторкетона в сосуд с изопропиловым спиртом появляется видимая граница раздела фаз, но при механическом перемешивании или при использовании шейкера полученный раствор остается однородным. В процессе смешивания веществ выделяется значительное количество газа, что служит доказательством протекания между двумя веществами химической реакции (рис. 8 б);
- этиленгликоль не вступает в реакцию с фторкетоном, однако при использовании шейкера происходит образование мелкодисперсной эмульсии, которая со временем распадается на исходные компоненты (рис. 8 в);
- при добавлении ПЭГ (полиэтиленгликоль) и резорцина образуется гораздо более стойкая эмульсия (рис. 8 г).

Дальнейшая задача заключается в подборе поверхностно-активного вещества (ПАВ). Перспективным также является создание эмульсии на основе фторкетона. Для этого необходимо осуществить подбор эмульгатора. После выбора состава эмульсии в лаборатории Центра перспективных исследований и инновационных разработок Тюменского индустриального университета будут осуществлены дальнейшие исследования раствора для мерзлых пород, в том числе структурно-механические, реологические и фильтрационные свойства, а также управление ими.

Итоги

На основании полученных экспериментальных данных можно сделать следующие выводы:

- плотность фторкетона существенно увеличивается с уменьшением температуры, что ограничивает диапазоны допустимых температур применения в качестве промывочной жидкости;
- фторкетон инертен к пластовым флюидам и горным породам (в частности в отношении бентонитовых глин как к источнику осложнений, связанных с их гидратацией и набуханием);

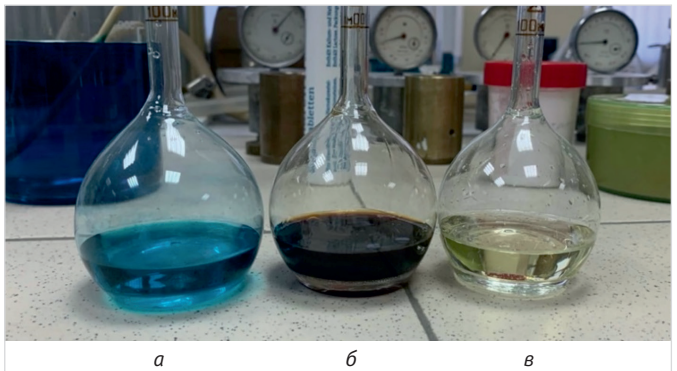


Рис. 5. Смешение чистых жидкостей:
а — фторкетон + окрашенная вода;
б — фторкетон + сырая нефть;
в — фторкетон + растительное масло
Fig. 5. Mixing clean liquids:
а – fluoroketone + colored water;
б – fluoroketone + crude oil;
в – fluoroketone + vegetable oil

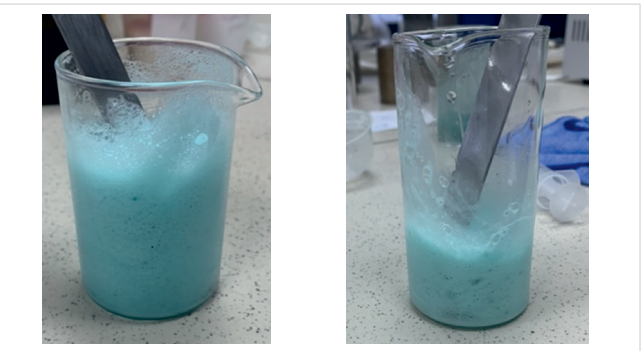
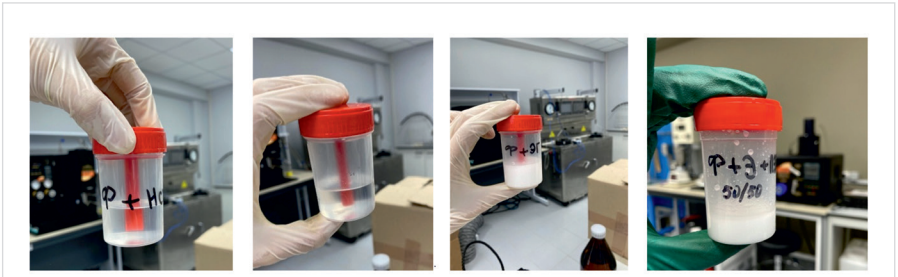


Рис. 6. Образование пенных систем в присутствии фторкетона:
а — добавление гелеобразующего агента в систему фторкетон-эмульгатор-вода с образованием неустойчивой пены;
б — гелеобразующий агент + система фторкетон-эмульгатор-вода + растительное масло с образованием устойчивой вязкой пены
Fig. 6. Formation of foam systems in the presence of fluoroketone:
а – adding a gelling agent to the fluoroketone-emulsifier-water system with the formation of an unstable foam; б – gelling agent + fluoroketone-emulsifier-water + vegetable oil system with the formation of a stable viscous foam



а *б* *в* *г*

Рис. 8. Смешивание фторкетона со спиртами
Fig. 8. Mixing fluoroketone with alcohols

- обладает низкой температурой кристаллизации (-108 °С), является ингибитором тепловых реакций и имеет низкий класс опасности [6].

Выводы

Проведенные исследования позволяют предположить, что при дальнейшем изучении свойств перфторэтилизопропилкетона возможно создание промывочной жидкости для криогенного бурения, которая позволит минимизировать риски возникновения осложнений, связанных с растеплением толщи многолетнемерзлых пород. В дальнейшем планируются работы по более детальному исследованию процессов испарения (в особенности проведение тестов при отрицательных температурах), определению плотности вещества в более широких пределах температур, подбору эмульгатора для создания устойчивой эмульсии и реагентов для придания необходимых параметров промывочной жидкости.

Литература

1. Тулубаев А.Б. Технология криогенного бурения нефтяных и газовых скважин // Состояние, тенденции и проблемы развития нефтегазового потенциала Западной Сибири. Тюмень: ТИУ, 2018. С. 145–149.
2. Кузнецов В.Г. и др. Напряженно-деформированное состояние крепи скважин в криолитозоне. М.: Недра, 2003. 154 с.
3. Тулубаев А.Б., Паникаровский Е.В. Научно-технологические аспекты и перспективы применения технологии «криогенного бурения скважин» // Известия высших учебных заведений. Нефть и газ. 2020. № 3. С. 54–62.
4. ГОСТ 18481–81. Ареометры и цилиндры стеклянные. Общие технические условия. М.: Стандартинформ, 2007.
5. ГОСТ 33768–2015. Метод определения кинематической вязкости и расчет динамической вязкости прозрачных и непрозрачных жидкостей. М.: Стандартинформ, 2019.
6. Биспен Т.А., Масленников И.Г., Молдавский Д.Д., Феничев И.М. Получение перфторэтил-изопропилкетона из гексафторпропена // Известия СПбГТИ(ТУ). 2016. № 37. С. 29–31.

ENGLISH

Results

Based on the obtained experimental data, the following conclusions can be drawn:

- the density of fluoroketone increases significantly with decreasing temperature, which limits the range of permissible temperatures for use as a flushing fluid;
- fluoroketone is inert to formation fluids and rocks (in particular, in relation to bentonite clays as a source of complications associated with their hydration and swelling);
- has a low crystallization temperature (-108 °C), is an inhibitor of thermal reactions and has a low hazard class [6].

Conclusions

The studies carried out suggest that further study of the properties of perfluoroethylisopropyl ketone can create a drilling fluid for cryogenic drilling, which will minimize the risks of complications associated with thawing of permafrost strata. In the future, work is planned on a more detailed study of evaporation processes (in particular, testing at negative temperatures), determining the density of a substance in a wider range of temperatures, selecting an emulsifier to create a stable emulsion and reagents for imparting the necessary parameters of the flushing fluid.

References

1. Tulubaev A.B. Technology of cryogenic drilling of oil and gas wells. the state, trends and problems of the development of oil and gas potential of Western Siberia: Proceedings of the International Conference. Tyumen: industrial University of Tyumen, 2018, P. 145–149. (In Russ).
2. Kuznetsov V.G. and others. Stress-strain state of well supports in the cryolithozone Moscow: Nedra, 2003, 154 p. (In Russ).
3. Tulubaev A.B., Panikarovskii E.V. Scientific and technological aspects and prospects for application of the technology “cryogenic drilling of wells”. Oil and gas studies, 2020, issue 3, P. 54–62. (In Russ).
4. GOST 18481–81. Glass hydrometers and cylinders. General specifications. Moscow: Standartinform, 2019. (In Russ).
5. GOST 33768–2015. Method for determination of kinematic viscosity and calculation of dynamic viscosity of transparent and opaque liquids. Moscow: Standartinform, 2019. (In Russ).
6. Bispen T.A., Maslennikov I.G., Moldavskiy D.D., Fenichev I.M. Production of rerfluoroethyl-isopropylketone from hexafluoropropene. Izvestiya SPbGTI(TU), 2016, issue 37, P. 29–31. (In Russ).

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ I INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

Тулубаев Андрей Борисович, к.т.н., доцент кафедры «Бурение нефтяных и газовых скважин», Тюменский индустриальный университет, Тюмень, Россия
Для контактов: tulubaevab@tyuiu.ru

Королева Ирина Алексеевна, бакалавр кафедры «Бурение нефтяных и газовых скважин», Тюменский индустриальный университет, Тюмень, Россия

Казанцева Агата Михайловна, магистр кафедры «Бурение нефтяных и газовых скважин», Тюменский индустриальный университет, Тюмень, Россия

Попова Жанна Сергеевна, старший преподаватель кафедры «Бурение нефтяных и газовых скважин», Тюменский индустриальный университет, Тюмень, Россия

Tulubaev Andrey Borisovich, ph.d. of engineering sciences, associate professor, department of oil and gas well drilling, Industrial University of Tyumen, Tyumen, Russia
Corresponding author: tulubaevab@tyuiu.ru

Koroleva Irina Alekseevna, bachelor department of oil and gas well drilling, Industrial University of Tyumen, Tyumen, Russia

Kazantseva Agata Mikhaylovna, master department of oil and gas well drilling, Industrial University of Tyumen, Tyumen, Russia

Popova Zhanna Sergeevna, senior lecturer, department of oil and gas well drilling, Industrial University of Tyumen, Tyumen, Russia