

Г.А. Наконечна
Ю.В. Лубан
канд. техн. наук
ЗАТ «НДІКБ Бі»

Контроль ферментативних процесів у бурових промивальних рідинах

УДК 622.24.06.32

На основі лабораторних досліджень показано можливість контролю процесу ферментативного розкладання полісахаридних реагентів у бурових розчинах. У статті викладено методику проведення аналізу та результати промислових випробувань.

На основе лабораторных исследований показана возможность контроля процесса ферментативного разложения полисахаридных реагентов в буровых растворах. Изложены методика проведения анализа и результаты промышленных испытаний.

На основе лабораторных исследований показана возможность контроля процесса ферментативного разложения полисахаридных реагентов в буровых растворах. Изложены методика проведения анализа и результаты промышленных испытаний.

Хімічні речовини, що належать до класу полісахаридів, останнім часом все частіше застосовують для обробки бурових промивальних рідин [1, 2]. У той же час їх низька ферментативна стійкість потребує запровадження на етапі буріння свердловини дієвих і порівняно простих методів контролю біохімічних процесів, наслідком яких є деструкція полімерів та втрата промивальною рідиною технологічних властивостей. При цьому такі методи повинні бути випереджувальними, тобто такими, що заздалегідь вказують на збільшення небезпеки розвитку ферментативного процесу.

Численні прямі методи контролю біологічної активності мікроорганізмів у середовищі промивальних рідин [3–5] не знайшли поширення в умовах виробництва через свою складність і високі вимоги до стерильності. Більш придатними є методи, що оцінюють побічні явища, якими супроводжуються процеси біологічної деструкції органічних речовин. Так, відомим є метод контролю ферментативної стабільності промивальної рідини за показниками рН та фільтрації [6]. Оскільки деструкція полімерів призводить до погіршення їх стабілізуючої спроможності та супроводжується виділенням кислих газів (CO_2 , H_2S тощо), одночасне підвищення фільтрації і зменшення рН може свідчити про наявність інтенсивного ферментативного процесу. Непрямим його підтвердженням є також поява дріжджового або гнилісного запаху, пліснява, загазованість і, як правило, підвищення реологічних показників промивальної рідини. На жаль, за такими ознаками наявність ферментативного процесу можна діагностувати

лише на стадії його активного розвитку, коли руйнування промивальної рідини стає вже незворотним.

Більш оперативно зафіксувати початок інтенсивного ферментативного процесу можна за концентрацією карбонатних іонів. Кінцевими продуктами біологічного розкладу органічних речовин є вода і вуглекислий газ. Останній також виділяють мікроорганізми під час дихання [4]. Таким чином, підвищення вмісту вуглекислого газу в промивальній рідині може служити першою ознакою збільшення кількості мікроорганізмів та наявності сприятливих умов для ферментативної деструкції полімерних реагентів. Подальше збільшення його вмісту вказує на прогресуючий розвиток процесу.

Наслідком розчинення вуглекислого газу у воді є утво-

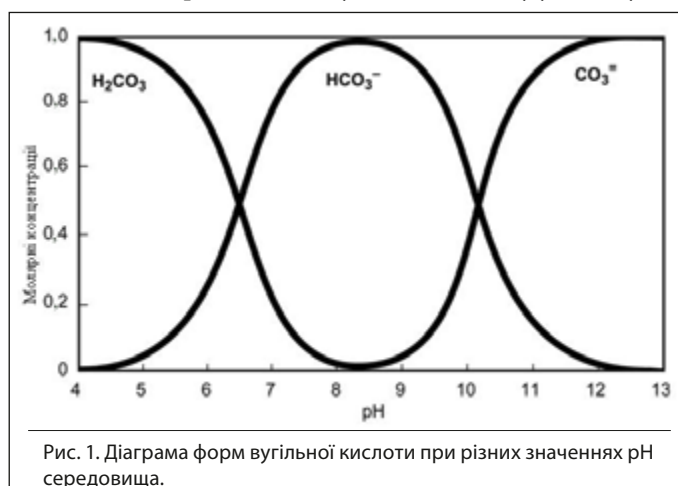
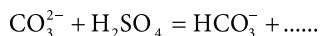
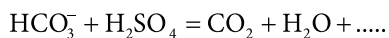


Рис. 1. Діаграма форм вугільної кислоти при різних значеннях рН середовища.

рення розчинних карбонат-іонів, які знаходяться в одній із трьох форм, залежно від рН середовища. Із підвищенням рН системи рівновага зміщується в сторону карбонатів, а з пониженням – у бік бікарбонатів та вільного вуглекислого газу (рис. 1) [7]. Титруючи фільтрат промивальної рідини, забарвлений фенолфталеїном у рожевий колір, сірчаною кислотою до знебарвлення індикатора при рН=8,4, визначають вміст у ньому розчинних карбонатів:



Під час подальшого титрування фільтрату із сумішшю індикаторів бромкрезолового зеленого та метилового оранжевого до рН=4,4 визначають вміст бікарбонатів:



Кількість мілілітрів 0,02 нормальної сірчаної кислоти, необхідної для титрування одного мілілітра фільтрату промивальної рідини до рівня рН=8,4, називають показником P_f , а сумарну кількість мілілітрів сірчаної кислоти, необхідної для титрування одного мілілітра фільтрату до рН=4,4, – M_f . Показник P_f може бути використаний для розрахунку кількості карбонатних іонів, а M_f – суми карбонатних і бікарбонатних іонів у фільтраті промивальної рідини [8]. Концентрацію іонів лужності із використанням показників P_f і M_f також можна визначити за спрощеними формулами (табл. 1) [9].

Таблиця 1

Розрахунок концентрації іонів лужності за методом P_f/M_f

Значення P_f/M_f	$[\text{OH}^-]$, (мг/л)	$[\text{CO}_3^{2-}]$, (мг/л)	$[\text{HCO}_3^-]$, (мг/л)
$P_f=0$	0	0	$1220M_f$
$2P_f < M_f$	0	$1200P_f$	$1220(M_f - 2P_f)$
$2P_f = M_f$	0	$1200P_f$	0
$2P_f > M_f$	$340(2P_f - M_f)$	$1200(M_f - P_f)$	0
$P_f = M_f$	$340M_f$	0	0

Вивчення зміни концентрації карбонатних і бікарбонатних іонів та їх співвідношення у складі промивальної рідини внаслідок розвитку ферментативного процесу здійснювали в лабораторних умовах. Експерименти проводили із використанням моделі хлоркалієвого бурового розчину, що містила 10 % бентоніту, 5 % хлориду калію і 2 % сульфату кальцію, її стабілізували екструзійним крохмалевим реагентом – ЕКР-У. На початку дослідів рН розчину збільшували до 10,6 і, відповідно до методики [10], вводили джерело бактеріального забруднення. Проби свідомо не обробляли бактерицидами і витримували в герметичних посудинах для захисту від доступу вуглекислого газу з повітря. Протягом 40 діб спостерігали за зміною показників P_f , M_f , рН, та фільтрації (рис. 2).

Як і очікували, першою ознакою початку ферментативного процесу є поступове зростання вмісту карбонатних іо-

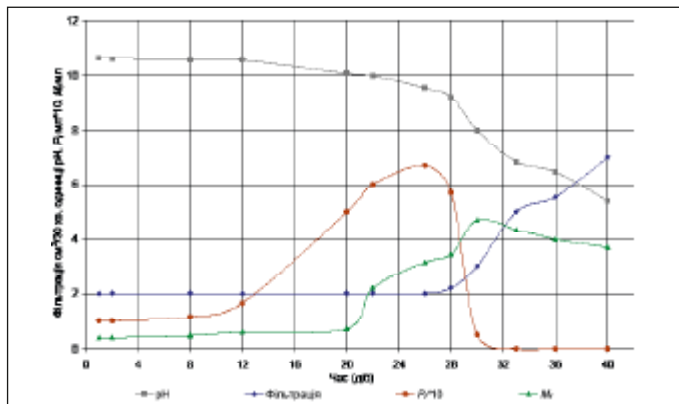


Рис. 2. Зміна параметрів розчину на основі реагенту ЕКР-У в процесі ферментативного розкладання.

нів. Показники P_f і M_f при цьому закономірно збільшуються у часі, а фільтрація та рН розчинів практично не змінюються.

Із подальшим розвитком процесу біологічної деструкції розпочинається поступове зменшення рН, можливе також незначне підвищення фільтрації. Але, як правило, зміни рН і фільтрації на цьому етапі є настільки невиразними, що однозначно їх визначити як прояв ферментативного процесу дуже складно. Цілком імовірно, що такі зміни будуть пов'язані з будь-якими іншими природними і техногенними факторами впливу на промивальну систему (припливом пластової води, розкриттям хемогенних порід, реакцією на введення солей-інгібіторів тощо), що не дасть змоги своєчасно вжити запобіжних антиферментативних заходів.

У той же час, внаслідок зростання загального вмісту карбонатів, інтенсивність збільшення показника M_f зростає, а через перехід частини карбонатних іонів у бікарбонатні на кривій P_f утворюється явно виражений максимум. Наявність такого максимуму і навіть саму тенденцію до різкого збільшення показників P_f і M_f слід розглядати як явну ознаку початку ферментативного розкладу полімерів, що найближчим часом призведе до руйнування промивальної рідини.

Із часом усі типові ознаки ферментативного процесу стають явними. Різко зменшується рН, зростає фільтрація, розчин спінюється. Загальна кількість карбонатів у системі зростає, але переважна їх більшість знаходиться в формі бікарбонатів та вигляді вільного вуглекислого газу. Показник P_f при цьому стрімко зменшується і досягає нульових значень. Показник M_f зростає, поки рівень рН системи не досягає 8–8,5, після чого він також починає зменшуватися, що пов'язано з виділенням вільного вуглекислого газу та зменшенням кількості карбонатів в іонній формі. На даному етапі ферментативний процес набуває незворотного характеру. Промивальна система руйнується, що на практиці найчастіше призводить до повної втрати її об'єму. Лише іноді ситуацію вдається врятувати шляхом потужної бактерицидної обробки, багаторазового введення речовин із лужною реакцією, зокрема вапна, та повного вилучення з

рецептури полісахаридних реагентів.

Оскільки аналогічні залежності було отримано у ході досліджень інших полісахаридних реагентів вітчизняного та імпортного виробництва, можна стверджувати, що вони є типовими для процесів ферментативного руйнування промивальних рідин, незалежно від їх компонентного чи кількісного складу.

Таким чином, підтверджено, що контроль за вмістом карбонатних іонів дає змогу оцінити ферментативну стійкість промивальної рідини та рівень розвитку в ній небезпечних мікробіологічних процесів. Але практичне здійснення контролю карбонатних іонів під час буріння часто є ускладненим. Труднощі виникають у процесі аналізу промивальних рідин із рівнем рН, меншим від 9–9,5, адже кількість кислоти, яка витрачається на титрування фільтрату до рН = 8,4, є екстремальною, що різко збільшує похибку вимірювання. Для таких випадків більш достовірною є модифікована методика аналізу [9], яка складається з наступних етапів:

визначення рН фільтрату;

збільшення рН фільтрату до 11,5 за допомогою розчину NaOH;

проведення титрування і визначення P_f при рН=11,5; розрахунок загальної кількості карбонатів при рН=11,5 у мг/л (помножити значення P_f при рН=11,5 на 1200);

проведення розрахунків для визначення карбонатів та бікарбонатів при вихідному значенні рН за формулами:

$$\text{HCO}_3^- (\text{мг/л}) = \frac{Y}{(1 + 10^{\text{pH}-9,7})}, \quad (1)$$

$$\text{CO}_3^{2-} (\text{мг/л}) = Y - \text{HCO}_3^-, \quad (2)$$

де Y – загальна кількість карбонатів при рН=11,5 (мг/л); рН – вихідне значення рН фільтрату.

Дана модифікована методика видається найбільш доцільною для застосування у промисловій практиці, оскільки промивальні рідини з рівнем рН=9,5 і нижче є поширеними.

Відпрацювання методів контролю та управління ферментативною стабільністю промивальних рідин здійснювали шляхом проведення промислового експерименту під час буріння св. 301 Леляківського родовища, де використовували безглинисту промивальну рідину «Біокар» [1]. При цьому передбачалося:

ініціювання у промивальній рідині процесу ферментативної деструкції;

Таблиця 2

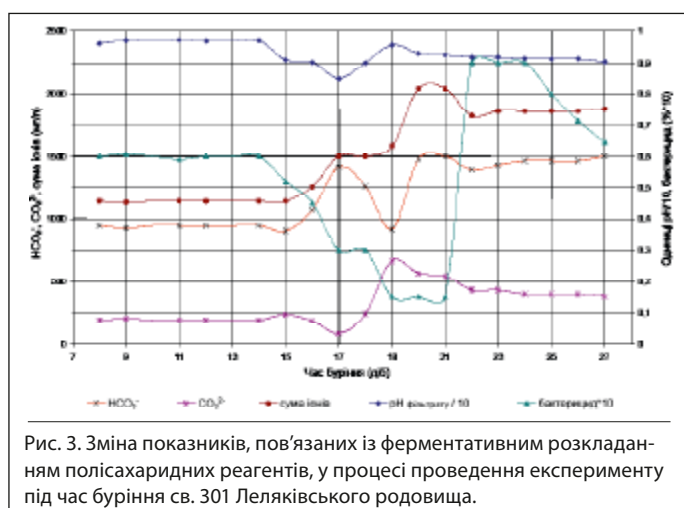
Зміна технологічних параметрів промивальної рідини «БІОКАР» під час буріння св. 301 Леляківського родовища

Час буріння, дб	Вибій, м	Густина, кг/м ³	Умовна в'язкість, с	Фільтрація,	СНЗ, дПа		КТК	Вміст твердої фази, %			КСІ, %	Пластична в'язкість, мПа*с	ДНЗ, дПа	рН розчину
1	1515	1030	138	4	25	27	0,12	–	–	–	2,8	29	192	9,0
2	1620	1050	103	4	21	23	0,10	–	–	–	2,9	30	180	10,2
3	1620	1060	107	4	21	22	0,11	–	–	–	2,9	31	186	10,0
4	1717	1070	115	3,5	20	22	0,12	0,83	17,2	–	2,8	32	192	9,9
5	1721	1070	115	3,5	20	22	0,12	0,92	17,4	–	2,8	32	192	9,9
6	1745	1070	128	4	22	25	0,11	0,94	18,1	–	2,7	37	207	9,6
7	1805	1070	117	3,5	22	23	0,12	0,71	16,7	–	2,7	32	177	9,6
8	1817	1080	116	3,5	28	30	0,10	1,59	18,7	–	2,9	36	219	10,0
9	1817	1090	102	4	22	25	0,09	1,47	16,4	–	2,7	32	171	9,7
10	1817	1100	105	4	20	22	0,07	1,45	14,9	–	2,6	30	157	9,6
11	1825	1080	101	4	20	22	0,10	1,48	14,8	–	2,7	30	159	10,0
12	1875	1070	105	4	19	23	0,12	2,22	13,8	–	2,6	29	168	9,8
13	1875	1080	96	4	22	24	0,12	2,41	16,2	–	2,8	25	171	9,3
14	1880	1090	89	4	22	24	0,12	2,48	17,2	–	2,7	25	172	9,7
15	1920	1100	75	4	24	29	0,12	2,90	19,0	–	3,1	24	165	9,1
16	1920	1100	69	4	22	28	0,09	2,88	18,1	–	3,0	25	150	9,4
17	1920	1120	90	4	27	34	0,13	2,90	23,7	–	2,9	28	180	8,9
18	1927	1130	105	3,5	28	34	0,13	2,92	23,9	–	2,8	29	186	9,6
19	1930	1130	95	3,5	26	32	0,13	3,01	22,7	–	2,9	28	172	9,5
20	1938	1130	102	4	26	30	0,12	3,1	24,3	–	2,8	34	180	9,3
21	1941	1140	105	4	30	33	0,12	3,9	25,3	–	3,0	29	186	9,2
22	1944	1150	103	4	31	33	0,12	4,1	26,4	–	3,0	29	186	9,3
23	1950	1150	96	3,5	33	37	0,13	4,3	27,0	–	3,0	31	168	9,1
24	1961	1150	94	4	32	36	0,13	4,4	27,2	–	2,9	32	176	9,2
25	1967	1150	94	4	33	38	0,13	4,4	27,9	–	2,9	32	188	9,2
26	1974	1150	93	4	35	42	0,12	4,4	28,6	–	2,8	33	201	9,0

виявлення початку біологічного розкладу полісахаридних реагентів шляхом контролю концентрації карбонатних та бікарбонатних іонів;

своєчасне вживання запобіжних антиферментативних заходів, що забезпечать пригнічення мікробіологічних процесів та підтримування належних технологічних параметрів промивальної рідини протягом подальшого періоду буріння свердловини.

Ферментативну стабільність промивальної рідини оцінювали за наведеною вище модифікованою методикою. Зміну в часі співвідношення карбонатних та бікарбонатних іонів, їх сумарної концентрації, рН і вмісту бактерициду наведено на рис. 3.



Процес ферментативної деструкції полісахаридних реагентів було ініційовано шляхом зменшення вмісту бактерициду [10]. Таким чином у промивальній рідині штучно створено сприятливі умови для інтенсивного розвитку мікроорганізмів. Відмічено на цьому фоні зростання суми карбонатних і бікарбонатних іонів та зменшення рівня рН було визначено нами як початок ферментативного процесу.

На певному етапі експерименту (після зниження рН до 8,5) в умовах подальшого зменшення вмісту бактерициду промивальну рідину оброблено лужними реагентами, що призвело до тимчасового підвищення рівня рН, зміни співвідношення між карбонатними і бікарбонатними іонами та припинення процесу зростання їх сумарної концентрації. Але вже через дві доби тенденція до падіння рН та збільшення сумарної концентрації іонів відновилися. Даний факт однозначно підтвердив наявність причини надходження карбонатів у систему, якою є процес біологічного розкладу полісахаридних реагентів.

Для запобігання подальшому розвитку ферментативного процесу промивальну рідину було оброблено підвищеною дозою бактерициду. Внаслідок цього зростання карбонатів у системі було зупинено. Поступово їх кількість стабілізувалася на певному рівні, що вказувало на пригнічення активності мікроорганізмів. Кількість бактерициду в

системі з часом зменшили до рівня, який підтримувався до початку експерименту. У подальшому ніяких ознак ферментативної нестабільності промивальної рідини не виявлено. Свердловину успішно пробурено до проектної глибини.

Слід зазначити, що в процесі проведення експерименту технологічні параметри промивальної рідини відповідали вимогам проекту, а їх поточні коливання не викликали підозри про загрозу біологічного розкладу системи (табл. 2). При цьому проби промивальної рідини, які відбирали перед введенням підвищеної дози бактерициду, вже через тиждень були повністю зруйновані і мали усі ознаки протікання інтенсивного ферментативного процесу. Тобто, орієнтуючись лише на традиційні технологічні параметри, неможливо своєчасно виявити небезпеку ферментативної деструкції системи, що несе в собі загрозу серйозних ускладнень або навіть втрати свердловини [11].

Таким чином, модифікована методика дає можливість оперативно виявляти початок ферментативного процесу, своєчасно вживати необхідні заходи щодо припинення біологічного розкладу та проконтролювати їх дієвість, відстежити стан системи після усунення небезпечної ситуації з метою попередження можливих рецидивів. Крім того, постійний контроль ферментативної стійкості промивальних рідин допомагає оптимізувати введення бактерицидів, що призводить до зменшення негативного впливу на довкілля. На нашу думку, дану методику потрібно внести до обов'язкового переліку лабораторних аналізів, що проводяться із застосуванням промивальних рідин на основі полісахаридних реагентів.

Список літератури

1. «БІОКАР» – безглиниста промивальна рідина для буріння похило-скерованих і горизонтальних свердловин та розкриття продуктивних горизонтів / [Ю.В. Лубан, Я.В. Кунцяк, С.В. Лубан, О.А.Білека та ін.] // Нафт. і газова пром-сть. – 2008. – № 4. – С. 18–21.
2. Применение биополимерных растворов для проводки горизонтальных скважин / [Сихьюлт М., Гриб Л., Троуик Дж. Э., Дадли М.] // Нефть, газ и нефтехимия за рубежом. – 1990. – № 1. – С. 16–20.
3. Предотвращение микробиологической деструкции химических реагентов, применяемых в бурении / [Р.К. Андресон, Л.А. Пропадушая, У.М. Джемилев, В.Ш. Шайхразиева и др.] // Нефть. хозяйство. – 1982. – № 7. – С. 17–19.
4. Вильк С. Влияние бактерий на технологические свойства буровых растворов, модифицированных натуральными и синтетическими высокомолекулярными соединениями / С. Вильк, З. Чеплик // Розвідка і розробка нафтових і газових родовищ. – 2001. – № 38 (Т. 2). – С. 85–107.
5. Линник Н.В. Практические рекомендации по защите буровых растворов от микробной деструкции / Н.В. Линник, Л.А. Ли, Э.В. Карасева // Сб. научн. тр. по результатам НИОКР за 2002 г. – М.: ОАО «ЦНИИТЭнефтехим», 2003. – С. 174–180.
6. Колесникова Т.И. Модифицирование крахмалов для глинистых растворов: труды ВНИИБТ / Т.И. Колесникова, Е.К. Максимчик //

Глинистіе раствори в бурении (Вопросы химической обработки) – М.: Гостоптехиздат, 1963. – Вып. 8. – С. 63–79.

7. **Справочник** по свойствам, методам анализа и очистке воды / [Кульский Л.А., Горонковский И.Т., Когановский А.М., Шевченко М.А.]. – К: «Наукова думка», 1980. – Ч. 1. – 680 с.

8. **Шептала Н.Е.** Руководство по физико-химическому анализу глинистых растворов, глин, утяжелителей и реагентов / Н.Е. Шептала. – М.: Недра, 1974. – 152 с.

9. **Учебник** по буровым растворам компании Baker Hughes Drilling Fluids (Fluid Facts Engineering Handbook). – 1998. – С. 86–89.

10. **Наконечна Г.А.** Бактерицидный захист промивних рідин / Г.А. Наконечна, Ю.В. Лубан // Нафт. і газова пром-сть. – 2006. – № 6. – С. 12–15.

11. **Магун М.Я.** Шляхи запобігання біологічній деструкції полімерних компонентів промивальних рідин / М.Я. Магун, Р.В. Зіньков, С.А. Гурський // Нафт. і газова пром-сть. – 2007. – № 2. – С. 50–52.

Автори статті



Лубан Юрій Володимирович, канд. техн. наук. Завідувач НДЛ промивальних рідин. Освіта: Інститут нафти та газу ім. Губкіна (Москва). Діяльність:

1. Науково-дослідна робота з розробки рецептури бурових систем для буріння нафтових та газових свердловин у різноманітних

гірничо-геологічних умовах, для буріння горизонтальних і бокових стовбурів, спеціальних рідин для розкриття продуктивних горизонтів, завершення і ремонту свердловин та розчинів для інтенсифікації притоку. 2. Впровадження та авторське супроводження бурових розчинів протягом усього процесу буріння свердловин.



Наконечна Галина Анатоліївна, провідний інженер НДЛ промивальних рідин. Освіта: Чернівецький державний університет, хімічний факультет. Діяльність:

1. Науково-дослідна робота з розробки рецептури бурових систем для буріння нафтових та газових свердловин у різноманітних гірничо-геологічних умовах, для буріння горизонтальних і бокових стовбурів, спеціальних рідин для розкриття продуктивних горизонтів, завершення і ремонту свердловин та розчинів для інтенсифікації притоку. 2. Впровадження та авторське супроводження бурових розчинів протягом усього процесу буріння свердловин.