

## РЕГУЛЮВАННЯ ТЕРМІНІВ ДЕСТРУКЦІЇ ЕКСТРУЗИВНОГО КРОХМАЛЮ

О.С.Бейзик, М.І.Оринчак

ІФНТУНГ, 76019, м. Івано-Франківськ, вул. Карпатська, 15, тел. (03422) 42153

e-mail: drill@nuing.edu.ua

*Для регулювання і управління процесом деструкції колоїдного розчину крохмалю у процесі буріння свердловин, розширення області застосування екструзивного крохмального реагента (ЕКР), як понижувача фільтрації, а у ході випробувань продуктивних горизонтів штучного прискорення деструкції крохмалю, руйнування кольматційного екрану і покращення проникності продуктивних горизонтів, проведено комплекс лабораторних досліджень впливу різних хімічних речовин на деструкцію та ферментацію ЕКР*

Ключові слова: екструзивний крохмаль, ферментація, деструкція

*Для регулирования и управления процессом деструкции коллоидного раствора крахмала в процессе бурения скважин, расширения области применения экструзивного крахмального реагента (ЭКР), как понизителя фильтрации, а при испытании продуктивных горизонтов искусственного ускорения деструкции крахмала, разрушения кольматационного экрана и улучшения проницаемости продуктивных горизонтов, проведен комплекс лабораторных исследований влияния различных химических веществ на деструкцию и ферментацию ЭКР*

Ключевые слова: экструзионный крахмал, ферментация, деструкция

*For adjusting and process control of destruction of colloid solution of starch in the process of well-drilling, expansion of application of Extrusive Starch Reagent (ESR) domain, as lover of filtration, and at the test of productive horizons artificially to accelerate destruction of starch, prang a kolmatation faucet and improve permeability of productive horizons the conducted complex of laboratory researches of influence of different chemical matters on destruction and fermentation of ESR.*

Keywords: extrusive starch, fermentation, destruction

Одним із способів зниження кольматції продуктивного горизонту є зменшення кількості фільтрату, який під дією перепаду тиску проникає у його пори і відтісняє пластовий флюїд від вибою до свердловини. Для зменшення фільтрації у буровий розчин вводять хімічні реагенти, здебільшого полімери. Під час проникнення у гірські породи полімер адсорбується на поверхні пор, викликаючи їх звуження, що призводить до зменшення проникності продуктивного горизонту. З іншого боку, полімери запобігають і сповільнюють гідратацію та набухання материнських глин. Після достатнього накопичення полімеру у пласті можливе закупорювання пор.

Тому, з метою підвищення якості розкриття продуктивних горизонтів слід застосовувати такі полімери для обробки бурових розчинів, структура яких після виконання ними основного призначення могла б бути зруйнована у процесі випробування пластів.

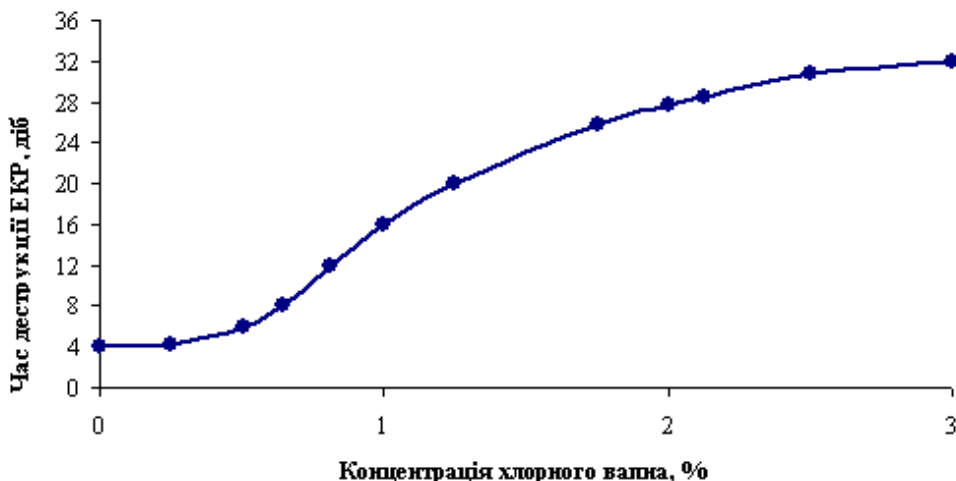
З цією метою найбільш доцільно застосовувати крохмаль [1], до складу якого входять 20-25% амілози, 75-80% амілопектину із загальною хімічною формулою  $(C_6H_{10}O_5)_n$ . Молекула амілози складається переважно із лінійних слабкорозгалужених спіралеподібних ланцюжків. Амілопектин, навпаки, сильно розгалужений, володіє діхематомічною структурою, стійкий у розчині, не схильний до ретроградації.

Крохмаль слабкорозчинний у воді. Для підвищення його розчинності воду нагрівають і зерна крохмалю руйнуються, утворюючи клейстер. Клейстеризація – це складний процес, що відбувається поетапно у три стадії. Спочатку зерна крохмалю набухають, приєднуючи до себе незначну кількість води, а з підвищенням температури - приєднують велику кількість води, дуже набухають, збільшуються в об'ємі у сотні разів, призводять до підвищення в'язкості розчину. Набухання крохмалю відбувається внаслідок розриву водневих зв'язків та гідратації макромолекул полісахаридів. Цей процес незворотний. На останній стадії зерна крохмалю втрачають форму і, взаємодіючи з водою, перетворюються у дрібні частинки, що утворюють з водою колоїдний розчин.

У процесі буріння свердловини колоїдний розчин крохмалю піддається фізичній, хімічній та біологічній деструкціям. Процес деструкції<sup>1</sup> здійснюється внаслідок руйнування хімічних зв'язків у головному ланцюгу макромолекули, утворюючи макрорадикали. Вільні макрорадикали можуть за певних обставин ініціювати реакцію деструкції.

Мета роботи – уможливити управління деструкцією колоїдного розчину крохмалю у процесі буріння свердловини, розширити область застосування ЕКР, як понижувача фільтрації, а у ході випробувань продуктивних гори-

<sup>1</sup> Деструкція – процес руйнування макромолекул високомолекулярних сполук, який супроводжується зміною їх структури, зменшенням молекулярної маси, що зумовлюють зміну фізико-хімічних, механічних, електричних та інших властивостей.



Рисунки 1 – Вплив хлорного вапна на деструкцію 10% водного розчину ЕКР

зонти штучно спричинити деструкцію крохмалю, зруйнувати кольматційний екран і покращити проникність продуктивного горизонту.

Для досягнення поставленої мети проведення дослідження впливу різних хімічних речовин на процес деструкції колоїдного розчину крохмалю. Умовно ці хімічні речовини були поділені на дві групи:

1) інгібітори деструкції колоїдного розчину крохмалю, або, як їх ще по-іншому називають, антиферментатори чи антисептики;

2) ініціатори ферментації<sup>2</sup> колоїдного крохмального розчину або ферментатори.

Для проведення всіх лабораторних досліджень було взято за основу 10% водний розчин кукурудзяного екструзивного крохмалю (ЕКР). Така концентрація кукурудзяного ЕКР найширше застосовується у практиці буріння свердловин для обробки бурових розчинів.

Для вивчення впливу інгібіторів деструкції та ініціаторів ферментації у дві групи скляних пробірок по 4 штуки в кожній наливали по 10 мл 10% водного розчину ЕКР. Потім вводили хімічні речовини різної концентрації, причому однаково дозу в пробірці першої та другої групи. Після перемішування першу групу пробірок поміщали у штатив і за температури 20±2°C визначали час деструкції, а другу групу пробірок поміщали у сушильну шафу і визначали межу термостійкості кожної проби.

Час деструкції у лабораторних умовах визначали як період від початку змішування компонентів до моменту, коли візуально фіксували розділення крохмальної суміші на рідку і тверду фази.

Як інгібітори деструкції ЕКР використовували хлорне вапно, Кристал-1000, пергідрат сечовини та формалін, а як ферментатори – пекарські дріжджі та амілокс [2].

Хлорне вапно – порошок білого кольору, розчинний у воді, застосовують для хлорування води, відбілювання паперу, целюлози, дезінфе-

кції, для виробництва хлороформу, хлорпікрину тощо, є сумішшю гіпохлориту та хлориду кальцію, яка утворюється при взаємодії хлору з гашеним вапном:



Вплив хлорного вапна на сповільнення деструкції 10% водного розчину кукурудзяного ЕКР наведена на рисунку 1.

Як бачимо, час деструкції крохмалю зі збільшенням концентрації хлорного вапна збільшується. Після досягнення концентрації хлорного вапна понад 3% стійкість 10% водного розчину крохмалю до деструкції зростає незначно.

Оцінку термостійкості хлорного вапна проводили на другій групі проб, розміщених у сушильній шафі. Через кожних 15 хвилин підвищували температуру на 20°C і спостерігали за деструкцією крохмалю. Після досягнення температури 110°C проби залишали у шафі ще на 3 години, періодично спостерігаючи за структурою крохмального розчину. У нашому випадку деструкції не спостерігалось. Оскільки t=110°C є граничною для ЕКР, то подальше збільшення температури недоцільне, тому що встановити причину деструкції (хімічний вплив хлорного вапна чи висока температура) неможливо.

Кристал-1000 – прозора рідина, розчинна у воді, широко застосовується в народному господарстві як антисептик при зберіганні продуктів.

Вплив Кристалу-1000 на деструкцію 10% водного розчину кукурудзяного крохмалю наведено на рисунку 2.

Як видно із рисунка 2 ефективність Кристалу-1000 незначна і за максимальної дози 0,2% час деструкції становить 16 діб. Межа термостійкості його низька і коливається в межах 60-70°C.

<sup>2</sup> Ферментація – це реакція розпаду між вихідним продуктом і ферментом з утворенням продуктів реакції і регенерації ферменту.

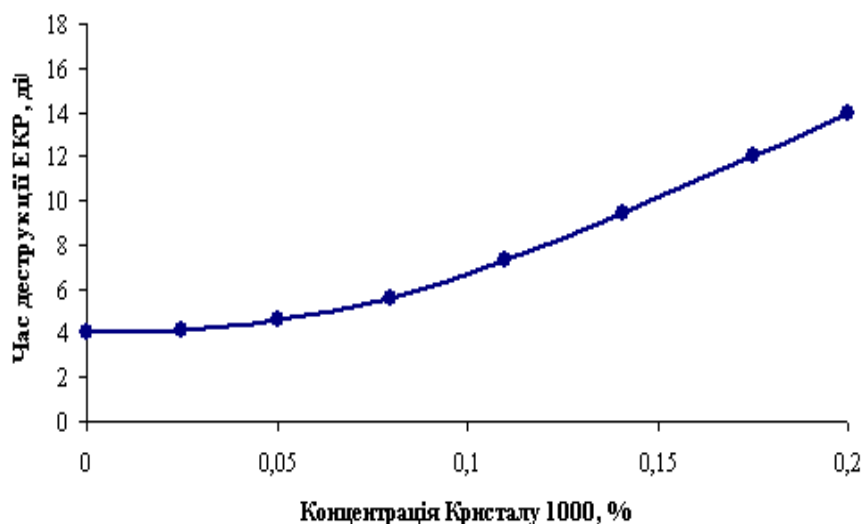


Рисунок 2 – Вплив Кристалу 1000 на деструкцію 10% водного розчину ЕКР

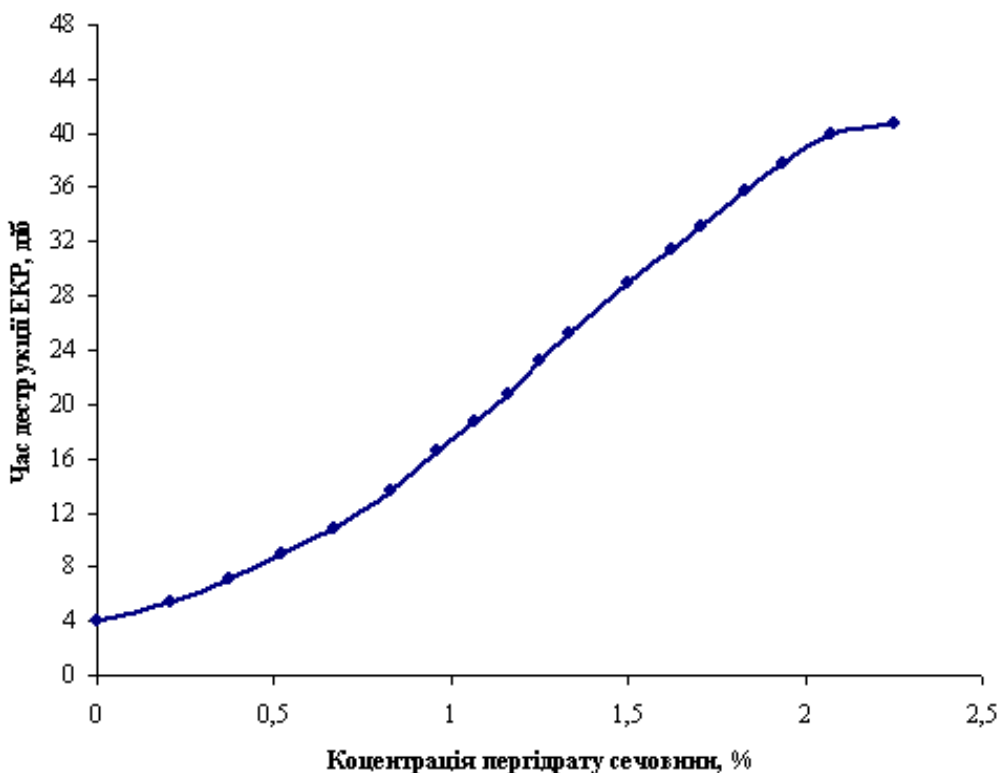


Рисунок 3 – Вплив пергідрату сечовини на деструкцію 10% водного розчину ЕКР

Пергідрат сечовини – це сполука, яку отримуємо внаслідок хімічної взаємодії перекису водню і сечовини:



Сечовина (карбамід)  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$  – прозорі кристали без запаху і смаку, добре розчинні у воді, широко застосовується у сільському господарстві як азотне добриво з вмістом азоту  $(\text{N}_2)$  46,5%.

Перекис водню  $(\text{H}_2\text{O}_2)$  – прозора в'язка рідина з металевим присмаком, температура кипіння –  $150,2^\circ\text{C}$ , добре розчинна у воді, володіє окисно-відновлювальними властивостями. У народному господарстві перекис водню широко

застосовують як відбілювач різних речовин, ініціатор реакції полімеризації, консерватор продуктів харчування тощо. Промисловістю  $\text{H}_2\text{O}_2$  у більшості випадків випускається у вигляді 30% водного розчину, який ще називають пергідроль.

Пергідрат сечовини ефективно захищає крохмаль від деструкції (рис. 3).

Як видно із рисунка 3, при збільшенні концентрації пергідрату сечовини час деструкції ЕКР зростає. Так, після досягнення концентрації  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$  2% у 10% водному розчині ЕКР, час його деструкції становить 39 діб, що повністю задовольняє умовам буріння. Термостійкість пергідрату сечовини аналогічна, як і

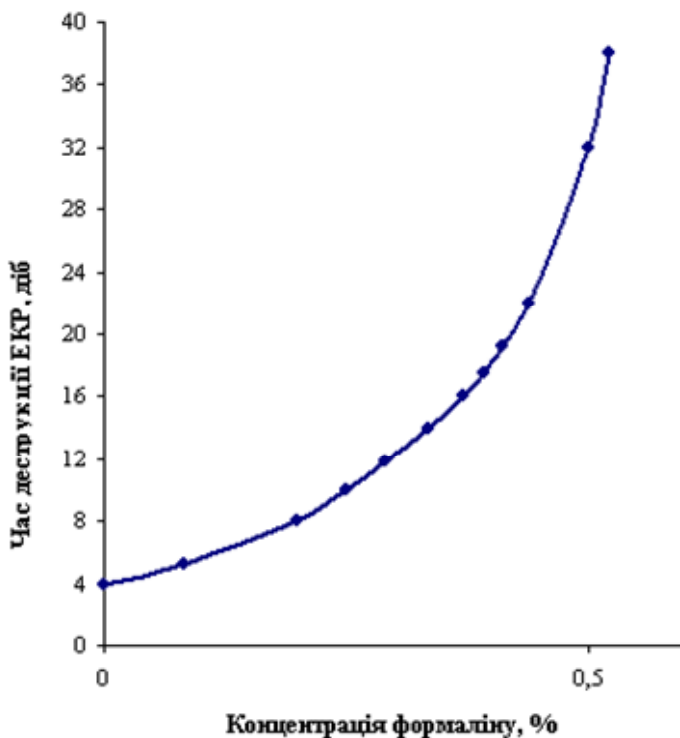


Рисунок 4 – Вплив формаліну на деструкцію 10% водного розчину ЕКР

для хлорного вапна, і становить 110°C. Якщо порівняти ефективність пергідрату сечовини з хлорним вапном, то видно, що  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$  (за концентрації 2%) у 1,3 рази ефективніше захищає ЕКР від деструкції, ніж  $\text{Ca}(\text{ClO})_2$  (за концентрації 3%). Висока ефективність пергідрату сечовини пов'язана, на нашу думку, з наявністю у ньому атомарного водню, який утворює додатковий зв'язок між вільними макромолекулами крохмалю і протидіє його деструкції.

Формалін. Стандартний водний розчин формаліну містить 37-37,3% формальдегіду, 6-15% метилового спирту, 0,02-0,04% мурашиної кислоти.

Формалін – прозора рідина, яка має запах формальдегіду, з часом мутніє через випадання в осад параформальдегіду. Формалін застосовують у медицині як дезінфікуючу речовину для зберігання анатомічних препаратів, а також у бальзамуючих розчинах.

Дуже ефективно захищає крохмаль від деструкції формалін (рис. 4).

Навіть за мінімальної концентрації формаліну (0,5%) крохмальний розчин протягом 40 днів зберігав свою однорідність. Тому формалін є добрим антисептиком для ЕКР. Термостійкість його становить 110°C.

Отже, аналізуючи ефективність наведених інгібіторів деструкції можна зробити висновок, що найефективнішим антисептиком крохмалю є формалін. Проте, якщо врахувати, що формалін дефіцитна речовина і містить приблизно 37% дуже отруйного формальдегіду, то застосування формаліну для обробки бурових розчинів є проблематичним. Враховуючи наведене вище, як антисептик крохмалю рекомендуємо застосовувати пергідрат сечовини, оптимальна концентрація якого становить 2%.

Під час проникнення у продуктивний горизонт крохмаль адсорбується на поверхні пор, викликає їх звуження, а за великої концентрації – кольматацию продуктивного горизонту. У цьому випадку для відновлення первинної проникності ми пропонуємо не боротися з деструкцією, а, навпаки, штучно ініціювати її та зруйнувати полімерну плівку в порах продуктивного горизонту. Ініціатором деструкції крохмалю може слугувати світло, ультразвук, тепло, хімічні речовини, бактерії тощо. У нашому випадку як ініціатори деструкції вибрали амілокс та пекарські дріжджі.

Амілокс – прозора рідина густиною 1060  $\text{kg/m}^3$ , не забруднює довкілля, застосовується у системах, що містять природні полімери з метою їх розкладання.

Амілокс ефективно впливає на деструкцію 10% водного розчину екструзивного крохмалю (рис. 5). Як бачимо, руйнування структури крохмалю настає уже через 1,5 доби за концентрації 1,0% амілоксу у ньому. Подальше збільшення концентрації амілоксу прискорює деструкцію крохмалю, але це прискорення повільне. Термостійкість амілоксу за даними лабораторних досліджень коливається в межах 90-100°C. Із економічних та практичних міркувань, вважаємо за доцільне прийняти оптимальну домішку амілоксу – 1%.

Дріжджі – група одноклітинних грибів, широко розповсюджена у природі (в ґрунті, воді, рослинних і тваринних організмах), особливо там, де є цукристі речовини (ягоди, фрукти, молочні продукти тощо).

Дріжджі мають здатність спричиняти спиртове бродіння. Їх використовують для випікання хліба, у виноробстві, пивоварінні, спиртовому та гліцериновому виробництві, мо-

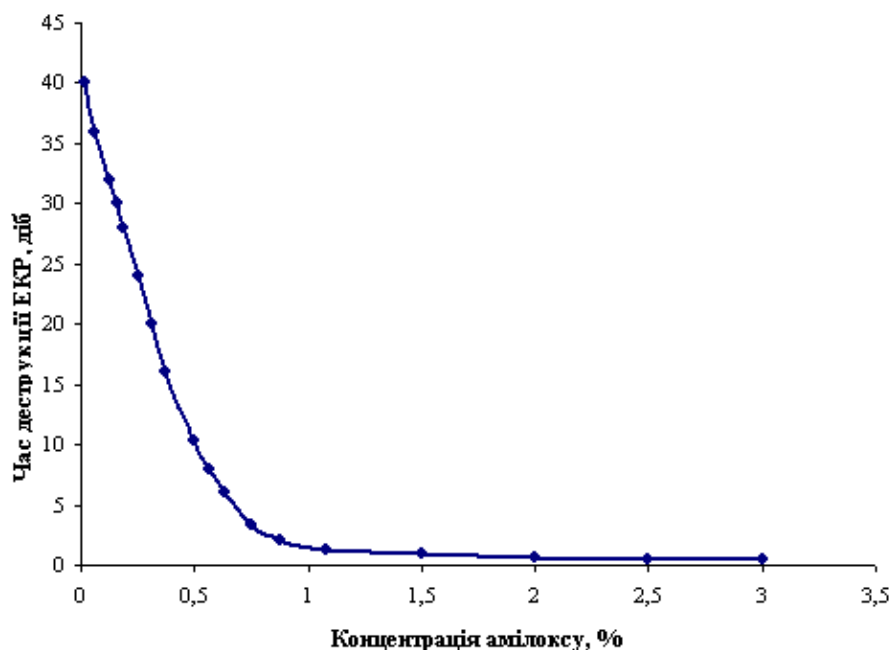
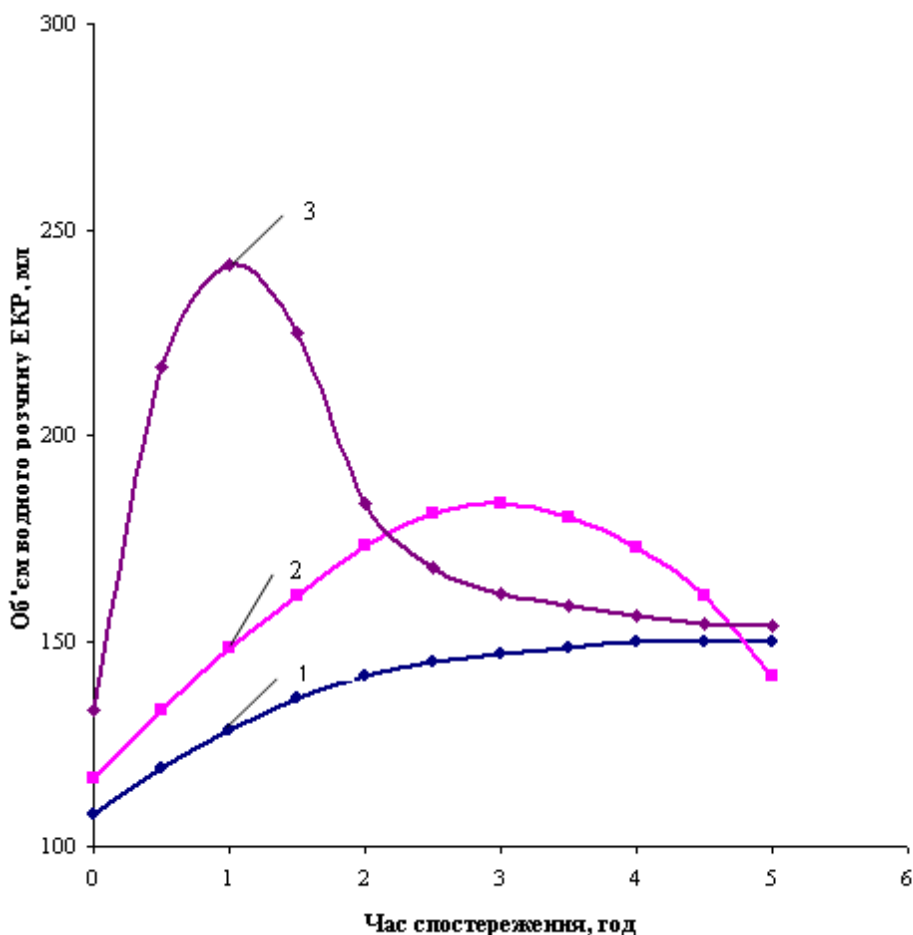


Рисунок 5 – Вплив амілоксу на деструкцію 10% водного розчину ЕКР



1, 2, 3 – концентрація дріжджів і цукру у розчині ЕКР відповідно 5:2,5%; 10:5%; 20:10%

Рисунок 6 – Зміна об'єму 10% водного розчину ЕКР в часі під дією дріжджів і цукру

лочній промисловості тощо. Розрізняють пекарські та кормові дріжджі. У наших дослідках застосовували пекарські дріжджі у комбінації з цукром.

Співвідношення дріжджів і цукру прийняли 2:1. У три мірних циліндри місткістю 500 мл наливали по 100 мл 10% крохмального розчину. До першої проби розчину додавали 5 г дрі-

жджів і 2,5 г цукру, до другої – 10 г дріжджів і 5 г цукру, до третьої – 20 г дріжджів і 10 г цукру. Перемішування суміші продовжували до повного розчинення дріжджів та цукру. Потім проби залишали у спокої і спостерігали за реакцією бродіння, яка супроводжувалась виділенням газу і збільшенням у об'ємі кожної проби. Результати замірів лабораторних досліджень наведені на рисунку 6. Як бачимо, зі збільшенням концентрації дріжджів і цукру зростає об'єм водного розчину ЕКР. Так за концентрації дріжджів 5% максимальний об'єм проби зріс у 1,5 рази через 5 год., а за концентрації дріжджів 10% і 20% максимальний об'єм зріс відповідно у 1,85 рази через 3 год. та 2,4 рази через 1 годину.

Терmostійкість дріжджів низька і максимальне значення становить 60°C.

Отже, на основі проведених лабораторних досліджень встановлено:

1. Для збільшення часу деструкції найбільший ефект досягається при застосуванні формаліну та пергідрату сечовини. Однак, враховуючи отруйні властивості, дефіцитність і високу відносну вартість формаліну пропонуємо для обробки бурових розчинів, в яких є крохмаль, застосовувати пергідрат сечовини, який за концентрації 2% від маси ЕКР пригнічує його деструкцію протягом 39 діб.

2. Для прискорення часу деструкції ефект отримано від застосування дріжджів та амлоксу, проте через низьку терmostійкість дріжджів рекомендується застосовувати амлокс, який за концентрації 1% від маси ЕКР призводить до його деструкції вже через 2 доби після введення у розчин.

### Література

1 Грей Дж. Р. Состав и свойства буровых агентов (промывочных жидкостей) [Текст] : [пер. с англ. Д.Е. Столярова] / Дж. Р. Грей, Г.С.Г. Дарли – М.: Недра. – 1985. – 510 с.

2 Гончаров А.И. Справочник по химии [Текст] / А.И. Гончаров, М.Ю. Корнилов – К.: Вища школа. – 1977. – 304 с.

*Стаття надійшла до редакційної колегії  
17.02.10*

*Рекомендована до друку професором  
Коцкуlichem Я.С.*