

Органические высокомолекулярные реагенты - это реагенты с глобулярной формой макромолекул - такая форма молекул придает способность разжижать растворы.

Частицы горной породы, глины - на них блокируются активные центры поверхности частиц за счет характерной способности этих химреагентов.

Это нарушение взаимодействия частиц фазы может быть таким сильным, что при хорошей стабилизации раствора по фильтрации и вязкости (стабилизирующее действие) в нем может полностью отсутствовать структура. Это есть - стабилизационное разжижение для устранения которого вводятся малые количества соли или специальные структурообразователи.

Группа высокомолекулярных органических реагентов с глобулярной формой макромолекул делят на подгруппы:

- на основе гуматов
- на основе фенолов
- на основе лигнина

Реагенты на основе гуматов - давно применяются с 1934-38гг. - реагенты на основе Na^+ соли и K^+ соли гуменовых кислот.

УЩР и ТЩР - обладают сильным пептизирующим действием на глинистые породы, хорошо снижает Φ_{30} и Т, повышают РН, также проявлялось эмульгирующее действие на углеводороды.

- в пресных глинистых растворах гуматные реагенты термостойки до 200°C
- при увеличении минерализации NaCl до 3% - снижается до 120°C
- Ca^{+2} и Mg^{+2} стабилизирующее действие ухудшают
- гуматно-силикатные растворы при содержании NaCl до 3% имеют термостойкость $160-180^{\circ}\text{C}$
- производство K^+ - реагентов расширяют область применения за счет улучшения термо- и солестойкости

Реагенты на основе фенолов - это понизители вязкости растительного и синтетического происхождения.

- квебрахо (южно-американское) и др. природные таннины
- 2 конденсированные фенолы и близкие к ним по природе и действию конденсированные нафтолы (кортаны).

Отечественные:

ПФЛХ - полифеноллесохимический - 5-10%-ый водный раствор продукта конденсации экстракта кислой воды

- отходы при очистке продуктов газификации древесины с формальдегидом, обработанного щелочью в соотношении от 10:1 до 10:5
- нетермостойкий реагент до 100⁰С
- для пресных глинистых растворов

На основе лигнина - реагенты на основе гидролизного лигнина и лигносульфонатов

- это отходы целлюлозно-бумажного и гидролизной промышленности
- лигнин - это инкрустирующий материал клеток древесины и веществ растительного происхождения.

На основе лигнина получают:

- окисленный лигнин
- лигносульфонаты (ФХЛС) и др.

На основе окисленного лигнина три вида:

- нитролигнин
- хлорлигнин
- сунил (сульфированный лигнин)

Сырьем служит гидролизный лигнин являющийся отходы при производстве спирта из древесины и различных растительных отходов.

Нитролигнин и хлорлигнин по свойствам и применению близк - снижают вязкость и ст.н.с. пресных и слабоминерализованных растворов (до 3% NaCl)

Термостойкость - 100⁰С

Хроматы повышают термостойкость вдвое.

Сунил - хороший разжижитель и снижает ст.н.с., регулирует на низком уровне фильтрации в условиях повышенной минерализации.

На основе лигносульфанатов:

ФХЛС - феррохромлигносульфонат, получают из ССБ путем ввода сернокислого железа ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$) и бихромата Na - $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ - единственный реагент, регулирующий свойтсва гипсовых растворов.

- термостойкость в пресных растворах 160⁰С

- в среднеминерализованных - 100⁰С.

Органические высокомолекулярные реагенты с волокнистой формой макромолекул

Волокнистая - цепеобразная форма макромолекул характерна для полимеров - органических соединений с большой молекулярной массой.

Макромолекулы этих полимеров построены в виде связанных в цепочку одинаковых атомов, молекул или звеньев - мономер.

Реагенты на основе полисахаридов:

- КМЦ и ее аналоги
- крахмальные реагенты
- микробные полисахариды - биополимеры

свет

Полисахариды - $(C_6H_{10}O_5)_n$ - естественные (природные) полимеры. Это растительные углеводы, образующиеся в растениях за счет фотосинтеза $nCO_2 + mH_2O \rightarrow C_n^*(H_2O)_m + nO_2$

где: n и m - не менее 4

Важнейшие полисахариды - целлюлоза и крахмал.

Целлюлоза - это клетчатка, содержащаяся в древесине (40-55%) и в волокнах хлопковых семян (95-98%). Целлюлоза - основа стенок растительных клеток - ее называют структурным полисахаридом.

Длина волокна - 15000Å , поперечное сечение - $8 \times 48\text{Å}$.

Элементарные звенья - ангидроглюкозидные, из которых состоит полимерная цепочка, имеет в структуре три гидроксильных (спиртовых) группы, придающих целлюлозе некоторые свойства спиртов:

$[\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2(\text{OH})_3]_n$ - ангидроглюкозидное звено

КМЦ - натриевая соль простого эфира целлюлозы и глиносолевой кислоты, получаемой при взаимодействии щелочной целлюлозы с монохлоруксусной кислотой или монохлорацетоном Na:

$[\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2(\text{OH})_3]_n + n\text{NaOH} + n\text{CH}_2\text{ClCOONa} \rightarrow [\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2(\text{OH})_2\text{OCH}_2\text{COONa}]_n$

КМЦ - Na-соль простого эфира целлюлозы и гликолевой кислоты:

Очевидно на одном из уровней реакций получают:

- щелочную целлюлозу (водный раствор): $[\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2(\text{OH})_{3-x} + \text{NaOH}]$
- путем добавления монохлоруксусной кислоты идет реакция до образования простого эфира целлюлозы: $[\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2(\text{OH})_{3-x} + \text{NaOH} + \text{CH}_2\text{ClCOONa}$
 $\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2(\text{OH})_{3-x} * (\text{OCH}_2)_x]_n$
- а при более глубоких реакциях получается сложный эфир:

$[\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2(\text{OH})_{3-x} * (\text{OCH}_2 * \text{COOH})_x]_n$

Целлюлоза - это клетчатка, основа стенок растительных клеток - это структурный полисахарид $[C_6H_7O_2(OH)_3]_n$ - ангидроглюкозидное элементарное звено.

Формула КМЦ в общем виде

$[R(OCH_2COONa)_x]_n$, где $R=C_6H_7O_2(OH)_3$ - ангидроглюкозидное звено - R

x - степень замещения

n - степень полимеризации

Переход монохлоруксусной кислоты в глиноколевую



КМЦ отличается от целлюлозы появлением в ангидроглюкозидных звеньях

функциональной натрий карбоксиметильной группы $(OCH_2COONa)_x$,
заместившей атом водорода H в гидроксильной группе $(OH)_3$

Процесс замещения H+ характеризуется степенью этерификации (СЭ) или степенью замещения СЗ.

За СЗ принимают количество заместителей $(OCH_2COONa)_x$ - функциональных групп (X), приходящихся на 100 ангидроглюкозидных звеньях.

Чем выше СЗ, тем лучше КМЦ растворяется в воде.

теоретически - СЗ=300 - max

Min - СЗ =60

С точки зрения растворимости в воде актуально СЗ=80-90

СП - степень полимеризации - количество ангидроглюкозидных звеньев в молекуле КМЦ.

При увеличении СП возрастает эффективность КМЦ как понизителя фильтрации. В РФ производят КМЦ с СП=400-1200, СЗ=60-100, зарубежные: СП=470-1300, СЗ=77-136.

Средневязкие марки КМЦ (с СП=400) применяют для снижения фильтрации пресных и слабоминерализованных растворов - до 5% NaCl с большим содержанием твердой фазы при $t=80^{\circ}\text{C}$. Реологические параметры изменяются незначительно.

Высоковязкие марки (СП>400) и ее модификации применяют в любых растворах при полной минерализации по NaCl, при $t=180^{\circ}\text{C}$ при концентрации 0,5 до 2.

Чем выше СП, тем меньше должно быть в растворе твердой фазы, иначе сильно возрастает условная вязкость.

При температуре свыше 80°C - идет термоокислительная деструкция КМЦ, и марки более высоких СП. переходят в более низкие. Уменьшить деструкцию и повысить термостойкость КМЦ на $30-60^{\circ}\text{C}$ можно путем удаления кислорода с помощью добавок в раствор антиоксидантов:

- малотоксичных моно-, ди- и триэтаноламинов (1,2-2,0%)
- Na_2SO_3 - сульфит натрия
- сульфид - Na_2S (0,05-1,5%)
- тетрабората Na-бура - $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ (0,1-0,3%)
- НТФ (нитрилотриметилэтиленфосфановая кислота) (0,1-0,3%)
- АМ-5 (0,1-0,3%)
- МАС-200 (0,1-0,3%)

Термостойкость:

КМЦ-500 -140⁰С (в пресных водах 120⁰С)

КМЦ-600 -160⁰С (в пресных водах 130⁰С)

КМЦ-700 -180⁰С (в пресных водах 150⁰С)

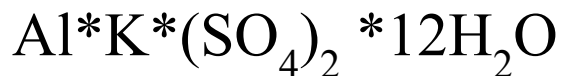
Крахмальные реагенты (C₆H₁₀O₅)_n получают на основе полисахаридов (крахмалов).

Элементы крахмала:

- линейный полисахарид - амилоза
- разветвленный - амилопектин, состоящий, как и целлюлоза, из ангидроглюкозидных звеньев (у целлюлозы связи в молекулах более устойчивы к бактериальному разложению).

Клейстеризация - получение крахмального клейстера (коллоидного раствора) для получения водорастворимой формы крахмала:

- за счет нагрева - АКК (алюмокалиевой квасцы) –



- обработка щелочью

МК - модифицированный крахмал химически и термически обработанный при добавлении АКК и Na_2CO_3 .

ЭКР - экструзионный крахмальный реагент

КМК - карбоксиметилированный крахмал - получают за счет химической реакции этерификации КМЦ и крахмала с предварительным биоразложением крахмала - не подвержен ферментативному разложению.

Этерификация - замещение.

Реагенты на основе микробных полисахаридов (экзополисахариды) - это биополимеры, продуцируемые бактериями *Xantomonas campestris*. Это спиралевидные молекулы с большим содержанием функциональных ОН-групп, благодаря чему развита водородная связь.

Технологии микробиологического синтеза, позволяют получить реагенты с общими свойствами:

- при малых концентрациях в растворах увеличивают вязкость
- создают структуру даже в растворах без твердой фазы
- активно воздействуют на псевдопластичные свойства растворов
- эффективные в условиях высокой минерализации и хуже - температур
- совместимы с другими химическими реагентами
- улучшают качество вскрытия продуктивных пластов
- экологически безопасные

Применяют биополимеры:

РФ - БП-92, Робус КК и др.

Зарубежные - Flo-ris, Duo-vis, Rhodopol-23P и др.