



Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 24. I. 1966 (P 112 626)

Pierwszeństwo: _____

Opublikowano: 10. V. 1967

Kl. 89 k, 2

MKP C 13 I

1/08

UKD

Współtwórcy wynalazku: mgr inż. Bogusław Nowicki, mgr Aleksander Szymankiewicz, mgr Leonard Mężyński, mgr inż. Edmund Rydzewski

Właściciel patentu: Centralne Laboratorium Przemysłu Ziemniaczanego, Poznań (Polska)

Sposób wytwarzania modyfikowanej skrobi do płuczek wiertniczych

1

2

Niniejszy wynalazek dotyczy nowego sposobu wytwarzania preparatu krochmalowego na potrzeby wiertnictwa, odpornego na działanie wyższych temperatur. Modyfikowane preparaty skrobiowe mają szerokie zastosowanie jako dodatki do płuczek wiertniczych, poprawiające ich własności koloidowe, zmniejszając tym samym filtrację płuczek. W większości surowcem do wytwarzania takich preparatów jest skrobia kukurydziana lub ziemniaczana, poddana odpowiedniej obróbce chemicznej. Można je otrzymać traktując zawieszinę skrobi w wodzie (mleczko krochmalowe) roztworami fosforanów, polifosforanów, węglanów, bądź też wodorotlenkami alkali. Wodną zawieszinę skrobi z dodatkiem chemikalii, głównie wodorotlenku sodu ogrzewa się w zbiorniku z mieszadłem na miejscu wierceń geologicznych.

Korzystniejsze jest stosowanie gotowych preparatów otrzymanych fabrycznie, które można stosować jako bezpośrednie dodatki do płuczki wiertniczej, ponieważ dyspergują w zimnej wodzie.

W praktyce okazało się, że preparaty te obniżają początkowo wielkość filtracji, w miarę wzrostu temperatur na otworze wiertniczym (powyżej 100°C) tracą swe właściwości, ulegając rozkładowi, a filtracja wzrasta od kilkunastu do kilkudziesięciu ml/30 minut).

Dobre preparaty skrobiowe stosowane do płuczki wiertniczej powinny obniżać filtrację początkową do ok. 6 ml/30 minut oraz powinny wykazywać

odporność na wysokie temperatury do około 160°C co tym samym pozwala je stosować przy prowadzeniu wierceń do głębokości 4 tys. metrów.

Stwierdzono, że termoodporność preparatów krochmalowych można zwiększyć stosując obróbkę skrobi w zawiesinie wodnej przy pomocy formaliny.

Najlepsze wyniki uzyskano działając na wodną zawieszinę skrobi (stosunek skrobi do wody 1:4), formalinę w ilości 18 części wagowych na 100 części skrobi, prowadząc reakcję w temperaturze 20—40°C. Po odwirowaniu suszy się w temperaturze pokojowej.

Tak otrzymane preparaty wykazują gorszą dyspersję i zdolności obniżania początkowej filtracji płuczki. Ponadto okazało się, że preparaty skrobiowe otrzymane przez obróbkę formaliną w sposób wyżej podany są nietrwałe podczas magazynowania. Uzyskane preparaty na bazie skrobi obrobionej formaliną mimo kilkakrotnego przemycia wodą zwiększyły tak zwaną filtrację płuczki do wartości 15 ml/30 minut i wyżej, już po 6-ciu tygodniach od chwili wytworzenia preparatu. Skrobia tworzy w reakcji z formaliną acetale i półacetale. Acetale powodują usieciowienie skrobi i wzrost termoodporności, podczas gdy półacetale reagując w dalszym ciągu z wysuszonym produktem powodują dalsze nadmierne usieciowienie, które wpływa niekorzystnie na dyspersję preparatu w wodzie powodując tym samym niekorzystny wzrost filtracji

płuczki. Przyczyną tego jest niemożliwość wymycia wodą związanej z skrobią w formie półacetalowej formaliny.

Przemywając wodą można usunąć jedynie formalinę w postaci wolnej, nieprzereagowanej. W wyniku takiej technologii otrzymuje się duże ilości szkodliwego ścieku. Również preparaty uzyskane na walcach z mlecza krochmalowego z dodatkiem alunu wykazały niedostateczną filtrację zarówno początkową, jak również końcową po ogrzaniu do temp. 165°C/4 godz.

Celem niniejszego wynalazku jest wytworzenie preparatu skrobiowego odpornego na działanie wysokich temperatur (do 170°C) nadającego się do zastosowania przy głębokich wierceniach (4—5 tys. m.) stabilnego przy dłuższym magazynowaniu nawet w temperaturze 35°C, co ma bardzo istotne znaczenie. Preparat według wynalazku otrzymuje się przy niewielkim zużyciu formaliny, oraz pozostałych chemikaliów, dzięki czemu unika się szkodliwego ścieku i tym samym obniża koszty tak wytwarzania jak również nakładów inwestycyjnych. Zaletą preparatu jest łatwość stosowania na otworach wiertniczych z uwagi na jego szczególnie dobre własności dyspersyjne. Preparat łatwo tworzy w zimnej wodzie koloidalną zawiesinę i dzięki temu są zbędne specjalne urządzenia do jego rozpuszczenia. Preparat ten można dodawać bezpośrednio do płuczki wiertniczej. Wytwarzanie preparatu według wynalazku polega na obróbce skrobi formaliną (roztwór 40% formaldehydu) w ilości od 0,6—1,0% w stosunku do suchej substancji skrobi przy prowadzeniu obróbki skrobi o zawartości około 20% wody (krochmal handlowy), a w przypadku obróbki skrobi w zawieszynie o zawartości około 60% wody w ilości od 2—5%.

Po zakończonej obróbce formaliną dodaje się do wodnej zawiesiny skrobi amoniak, względnie wodorotlenki alkali lub sole alkaliczne, a następnie skrobię przemywa wodą. Przez działanie amoniaku, lub dodanie innych alkalicznie reagujących chemikaliów uzyskuje się uwolnienie związanej półacetalowo formaliny, którą można następnie łatwo wypłukać wodą przez co uzyskuje się preparat stabilny przy magazynowaniu.

Do wodnej zawiesiny tak spreparowanej skrobi dodaje się następnie środki poprawiające dyspersję preparatu w zimnej wodzie takie jak: borany, wodorotlenki metali alkalicznych, polifosforany i krzemiany, mocznik i amoniak oddzielnie, lub w kombinacji, tak aby pH preparatu wynosiło 8—10.

Tak przygotowaną wodną zawiesinę skrobi z chemikaliami poddaje się skleikowaniu i wysuszeniu na walcach suszarniczych.

Przykład 1. Skrobię w postaci zawiesiny wodnej składającej się z 100 części wagowych skrobi i 100 części wagowych wody obrabia się w odpowiednim zbiorniku zaopatrzonym w mieszadło mechaniczne z formaliną (40% roztwór formaldehydu) w ilości 3% w przeliczeniu na suchą masę skrobi. Czas obróbki skrobi formaliną wynosi około 24 godzin w temp. 15—20°C (czas reakcji można skrócić stosując podwyższoną temperaturę nie

przekraczając jednak 45°C). Po zakończonej obróbce dodaje się do mieszaniny 1 część wagową 25% roztworu amoniaku mieszając przez 1 godzinę, odsącza skrobię i przemywa wodą.

Krochmal odwodniony przenosi się do zbiornika z mieszadłem, dodaje się wody w takiej ilości by stosunek skrobi do wody wynosił 1 : 3 oraz w przeliczeniu na 100 kg skrobi: 0,3 kg boraksu, 0,3 kg mocznika i 0,3 kg wodorotlenku sodu (w 3% roztworze).

Wodną zawiesinę skrobi z chemikaliami miesza się około 2 godz. w temp. 15—20°C lub w wyższej nie przekraczającej 45°C po czym suszy się na walcach suszarniczych, w temp. około 150°C. Wysuszony produkt poddaje się rozdrobnieniu tak, by wielkość płatków wynosiła 0,2—0,4 mm.

Preparat o zbliżonych cechach można również otrzymać stosując tak małe ilości formaliny do obróbki skrobi w postaci suchej, że nawet postępujące usieciowienie w czasie magazynowania nie pogorszy w zasadniczy sposób jego dyspersji i zdolności obniżania filtracji początkowej.

Przykład 2. Do 100 części wagowych skrobi o zawartości wody około 20% dodaje się 20 części wody zakwaszonej kwasem solnym do pH = 2,0 i zawierającej 0,625 części formaliny (40% roztwór formaldehydu) w stosunku do wprowadzonej skrobi. Całość należy dokładnie wymieszać w celu ujednolicenia i poddać sezonowaniu na 24 godziny. Dłuższy czas sezonowania jest dopuszczalny.

Następnie dodaje się 100 części wody dokładnie miesza i do wodnej zawiesiny skrobi dodaje się węglanu sodu w takiej ilości by uzyskać pH ok. 9,6 następnie dwie części wagowe mocznika. Mieszaninę obrabia się około 1 godziny i dodaje w końcu 0,3 części wagowe boraksu, 1 część wagową hexametrafosforanu sodu i 2 części amoniaku (25% roztwór). Tak przygotowaną wodną zawiesinę skrobi względnie wstępnie skleikowaną masę suszy się na walcach suszarniczych w temp. około 150°C i poddaje rozdrobnieniu tak by wielkość płatków wynosiła 0,2—0,4 mm.

W przypadku wymaganej mniejszej wiskozji można stosować skrobię częściowo odbudowaną (chlorynem, podchlorynem sodu, wodą utlenioną lub kwasami). Obok wyżej podanych chemikaliów można również dodać inne związki chemiczne poprawiające dyspersję skrobi jak: węglany, fosforany, krzemiany, polifosforany w takiej ilości, by pH wodnej zawiesiny skrobi podawanej na walce suszarnicze wynosiło od 8,5—9,5.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania modyfikowanej skrobi do płuczek wiertniczych, odpornej na działanie wyższych temperatur i nie zmieniającej swoich własności przy dłuższym magazynowaniu, przez obróbkę skrobi formaliną, **znamienny tym**, że stosuje się formalinę (40% roztwór formaldehydu) w ilościach od 2—5% w odniesieniu do suchej substancji skrobi w przypadku obróbki

skrobi w zawiesinie o zawartości 60% wody i w ilościach 0,6—1,0% w przypadku obróbki skrobi o zawartości 10—20% wody, traktuje następnie wodną zawiesiną skrobi amoniakiem i (lub wodorotlenkami metali alkalicznych i lub solami metali alkalicznych, przemywa wodą i dodaje związki chemiczne poprawiające dyspersję, po czym suszy na walcach suszarniczych.

2. Sposób wytwarzania modyfikowanej skrobi do płuczek wiertniczych według zastrz. 1 **znamienny tym**, że jako środki poprawiające dyspersję preparatu w wodzie stosuje się: borany, wodorotlenki metali alkalicznych, węglany, polifosforany, krzemiany, mocznik i wodorotlenek amonu oddzielnie lub w kombinacji tychże w takiej ilości, aby pH preparatu wynosiło 8—10.