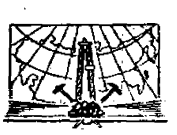
Э. Г. КИСТЕР

ХИМИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА БУРОВЫХ РАСТВОРОВ



ИЗДАТЕЛЬСТВО «НЕДРА»
МОСКВА 1972

6П1.6
К44
УДК 622.245.002.4 : 541.8

Кистер Э. Г. Химическая обработка буровых растворов. М., «Недра», 1972, 392 стр.

Книга посвящена проблеме физико-химического воздействия на глинистые суспензии и регулирования их свойств. Рассмотрены функции буровых растворов, технико-экономические аспекты и перспективы их применения, влияние состава и характера твердой фазы растворов, физико-химические процессы, протекающие в них под влиянием тех или иных воздействий.

Основное внимание уделено характеристике различных реагентов, методам их получения и применения, механизмам действия. Отдельно освещаются вопросы реологии буровых растворов, их фильтрации, коркообразования, смазочных и теплофизических свойств и методов их регулирования.

В заключение приведены различные виды и рецептуры буровых растворов, их свойства и область применения.

Книга предназначена для инженерно-технических работников буровых предприятий нефтяной и газовой промышленности, а также для научных сотрудников нефтегазовых научно-исследовательских институтов.

Таблиц 40, иллюстраций 87, список литературы — 530 названий.

3—8—2
214—72

6П1.

ОТ АВТОРА

В кругу проблем нефтепромысловой химии одно из первых мест принадлежит буровым растворам. Это обусловлено их значением как среды, в которой происходит разрушение горных пород, и тем, что они несут ряд ответственных технологических функций, в большой мере определяющих успех бурения. Современные буровые растворы представляют собой сложные многокомпонентные системы, приготовление и регулирование свойств которых все более выделяется в самостоятельную отрасль буровой техники, имеющую свои специфические проблемы и особенности. Придание буровым растворам заданных свойств и показателей и поддержание их на определенном уровне в период углубления скважины является весьма сложной технической задачей, которая разрешается средствами и методами химической обработки, под которой следует понимать весь комплекс физико-химических воздействий на раствор.

Расширение возможностей химической обработки и выявление обусловливающих ее закономерностей составило основное содержание работ лаборатории, а впоследствии отдела буровых растворов Всесоюзного научно-исследовательского института буровой техники (ВНИИБТ) в период 1945—1970 гг.

В настоящей книге имелось в виду обобщить как собственные результаты, полученные за это время, так и данные отечественных и зарубежных исследователей. Автор надеется, что сложившиеся на этой основе представления и рабочие концепции смогут быть полезны в качестве предпосылок дальнейшего

развития техники химической обработки буровых растворов, а также смежных отраслей, использующих глинистые дисперсии.

Чтобы не перегружать книгу библиографическими данными, в частности патентными, в ней приводится лишь ограниченное число ссылок.

Автор приносит глубокую благодарность сотрудникам ВНИИБТ и других научных учреждений, совместно с которыми был проведен ряд исследований, получивших отражение в настоящей книге.

УСЛОВНЫЕ ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ

СПВ-5 — стандартный полевой вискозиметр с диаметром трубки 5 мм.

T — условная вязкость — время истечения 500 мл бурового раствора из СПВ-5, заполненного 700 мл раствора, с.

T_{100} — то же, при истечении 100 мл бурового раствора из СПВ-5, заполненного 200 мл раствора, с.

$\eta_{эф}$ — эффективная вязкость, пз (спз).

$\eta_{пл} = \eta_B$ — пластическая (бингамовская) вязкость, пз (спз).

η_0 — условно-постоянная вязкость практически неразрушенной структуры, пз.

η_m — наименьшая постоянная вязкость практически предельно разрушенной структуры, пз (спз).

η_1 — вязкость ползучести, пз.

η_2 — вязкость упругого последействия, пз.

$\tau_к$ — истинный предел упругости, дин/см^2 (или мгс/см^2).

$\tau_к = P_m = \theta_{ст}$ — предельное статическое напряжение сдвига (условный статический предел текучести), дин/см^2 (или мгс/см^2).

θ_1 и θ_{10} — то же, после 1 или 10 мин. покоя.

$\tau_B = \tau_r = \theta_д$ — предельное динамическое (бингамовское) напряжение сдвига, дин/см^2 (или мгс/см^2).

γ — относительная деформация сдвига, %.

G_1 — условно-мгновенный модуль упругости сдвига, дин/см^2 (или мгс/см^2).

G_2 — модуль упругости медленной эластической деформации сдвига, дин/см^2 (или мгс/см^2).

$G = G_m$ — равновесный модуль полной упругой деформации сдвига, дин/см^2 (или мгс/см^2).

$\dot{\varepsilon}$, $\dot{\gamma}$ — скорости деформации, с$^{-1}$.

$T_{рел}$ — период релаксации упругих напряжений, с.

$T_{рет}$ — период ретардации, с.

$\lambda_э$ — коэффициент эластичности.

γ — удельный вес, гс/см^3.

Φ — фильтрация, мл.

B — водоотдача, мл.

$B_{ст}$ — статическая водоотдача, мл.

$B_д$ — динамическая водоотдача, мл.

δ — толщина фильтрационной корки, мм.

Δp — перепад давления, кгс/см^2.

$\mu_т$ — коэффициент трения скольжения.

$\mu_п$ — коэффициент трения покоя.
$\mu_д$ — коэффициент трения движения.
A — адгезия, гс/см^2.
$П$ — длительность износа до питтинга, мин.
$И$ — диаметр пятна износа, мм.
C — удельная теплоемкость, ккал/кг·град.
λ — коэффициент теплопроводности, ккал/м·ч·град.
$K_т$ — коэффициент температуропроводности, м^2/ч.
УЩР — углещелочной реагент.
КМЦ — карбоксиметилцеллюлоза.
ПФЛХ — полифенольный лесохимический реагент.
ССБ — сульфит-спиртовая барда.
КССБ — конденсированная сульфит-спиртовая барда.
СЖК — синтетические жирные кислоты.
ОКП — окисленный петролатум.
ПАВ — поверхностно-активное вещество.
РВ — редуцирующие вещества.

Другие условные обозначения и сокращения расшифровываются в тексте.

ГЛАВА I

БУРОВЫЕ РАСТВОРЫ И ОСНОВНЫЕ ЭТАПЫ ИХ РАЗВИТИЯ

Промывка скважин и применяемые для этого агенты во многом определяют технический эффект процесса бурения. Основными функциями буровых растворов являются: очистка забоя от выбуренной породы; активизация процесса разрушения; удаление выбуренной породы из скважины и удержание ее во взвешенном состоянии при остановках циркуляции; создание противодавления на проходимые пласты; создание изолирующей фильтрационной корки; смазочно-охлаждающее действие; вращение турбобура.

Кроме того, буровые растворы являются той средой, в которой осуществляются процесс бурения, геофизические измерения и которая служит для вызова притока нефти, в качестве гидравлического тракта для получения забойной информации, как пакирующая жидкость и т. д. Столь многообразное использование выдвигает перед буровыми растворами ряд требований, зачастую противоречивых, для согласования которых приходится идти по пути оптимальных решений.

Понятие «буровые растворы» охватывает широкий круг жидких, суспензионных и аэрированных сред, имеющих различные составы и свойства, но не включает аэрозоли (бурение с продувкой воздухом или газом). Термин «буровой раствор» стали применять сравнительно недавно вместо менее точных его синонимов — «глинистый раствор», «промывочный раствор», «промывочная жидкость» и т. п.

Регулирование свойств буровых растворов производится путем их химической обработки, включающей в себя не только введение тех или иных реагентов, но и весь комплекс физико-химических воздействий, обеспечивающих получение буровых растворов с заданной характеристикой. Такая обработка является специфической областью физико-химической механики. Современный уровень ее позволяет придавать необходимые свойства любым глинистым суспензиям, независимо от их природы и состава.

Главным требованием, предъявляемым к буровым растворам, является поддержание и регулирование агрегативной и кинетической устойчивости системы, в значительной мере определяющей ее технически важные показатели: удельный вес, реологические, фильтрационные, смазочные, антикоррозионные и другие свойства. Определенные требования предъявляются к составу раствора, его инертности к проходимым породам, щелочности, электропроводности и т. п. Некоторые важные свойства, например влияние

на буримость, еще не нормируются из-за недостаточной изученности, а такие функции, как охлаждающая или энергетическая, выполняются сами собой в процессе циркуляции.

Буровые растворы прошли долгий путь развития от «буровой грязи» до современных сложных, многокомпонентных систем с заранее заданными и регулируемыми физико-химическими и технологическими свойствами. Совершенствование буровых растворов шло по пути их усложнения и придания им новых функций. Более 2 тыс. лет назад в Китае применялось смачивание водой забоя скважин ударного бурения главным образом для удаления желонками илистой выбуренной массы. До начала 20 в. буровые жидкости практически не изменялись. Однако за это время было сделано много ценных наблюдений и предложений, способствовавших быстрому усовершенствованию буровых растворов в последующие 50 лет. К их числу следует отнести факты глинизации стволов, в частности проходимых в плывунах, и предотвращения водонефтепроявлений гидростатическим давлением жидкости, заполняющей скважину.

Революционный этап в истории буровых растворов начался одновременно с развитием и распространением вращательного бурения. Еще в 1833 г. французский инженер М. Фовиль выдвинул идею промывки скважин непрерывной циркуляцией воды по трубам и затрубному пространству [13]. Однако практическое воплощение эта идея смогла получить лишь при вращательном бурении, предопределив успех нового способа проходки скважин. Если первые патенты на буровые растворы были получены в 1887 г. А. Краузе и М. Чепменом, то первые исследования в этой области были опубликованы А. Хеггманом и Д. Поллардом лишь в 1914 г. и А. Льюисом и В. Мак-Мюрреем в 1916 г. [9]. Их работы были посвящены созданию рецептур растворов, предотвращающих газопроявления и улучшающих устойчивость ствола. Но на реальную почву этот вопрос мог быть поставлен лишь через 10 лет, после того как Б. Строуд предложил различные утяжелители и методы утяжеления. К этому времени уже был накоплен некоторый опыт химической обработки. Стали известны методы улучшения глин, действие кальцинированной соды, фосфатов, жидкого стекла, различных электролитов, а также наполнителей для борьбы с поглощениями.

Новый этап развития буровых растворов начался в 30-е годы, когда К. А. Царевич и Р. И. Шищенко с сотрудниками, а также П. Эванс и А. Рейд начали изучение реологических свойств растворов, показав приложимость уравнения Шведова — Бингама и заложив основы буровой гидравлики. В. С. Баранов [1] и другие исследователи (П. Джонс, М. Вильямс и Г. Кеннон) указали на значение водоотдачи и коркообразования растворов. Были предложены новые средства химической обработки — природные танниды (квебрахо), щелочные гуматы (УЩР) (В. С. Баранов [2], Г. Лаутон и др.), лигносульфонаты [11], щелочной крахмал (Г. Грей с сотрудниками), солестойкая глина (Р. и М. Кросс) и т. п.

Одновременно П. А. Ребиндер с сотрудниками заложили основы

физико-химического изучения буровых растворов и их влияния на разрушение горных пород. Ими были созданы представления об адсорбционном понижении прочности, исследованы процессы диспергирования и пептизации, перехода в суспензию глины и выбуренной породы [7, 8]. Значительный вклад в изучение системы глина — вода и устойчивости пород, слагающих стенки скважин, был внесен В. С. Шаровым [10].

Физико-химические исследования буровых растворов проводились также в США В. Льюисом с сотрудниками, А. Лумисом и др.

Главной чертой последующего периода развития буровых растворов явилось широкое внедрение средств и методов химической обработки. Из множества новых реагентов большое значение приобрели защитные коллоиды — карбоксиметилцеллюлоза, акриловые полимеры, модифицированный крахмал, конденсированная сульфит-спиртовая барда, понизители вязкости — синтаны, кортаны, окисленный лигнин, хромлигносульфонаты, хроматы и ряд специальных реагентов — смазочных добавок, эмульгаторов, пеногасителей, бактерицидов и др. В ассортименте современного бурения находится около 50 основных реагентов и сотни их разновидностей, выпускаемых в ряде стран [4].

С помощью этих реагентов стало возможным придавать буровым растворам способность преодолевать температурную агрессию и создавать специализированные растворы для различных геолого-технических условий. В ряде случаев удалось значительно расширить возможности бурения и получить результаты, во многом определившие его технический прогресс за последние 25 лет.

К числу таких достижений следует отнести применение ингибированных растворов (известковых, хлоркальциевых, гипсовых и др.), обладающих высокой глиноемкостью и соответственно длительное время сохраняющих в норме реологические свойства, а также облегчающих проходку неустойчивых пород. Начавшееся в 1945—1946 гг. широкое внедрение известковых растворов ознаменовало новую эпоху в области химической обработки буровых растворов и дальнейшее развитие методов ингибирования.

Столь же быстрыми темпами шло внедрение эмульсионных растворов, вызвавших уменьшение осложнений и аварий, общее улучшение качества растворов и показателей бурения. Через 10 лет этот эффект был усилен применением смазочных и противоизносных добавок, позволивших, помимо профилактики затяжек и прихватов, значительноулучшить проходки на долото и механические скорости бурения. Ф. Ральхаузеном и С. Бишкиным еще в 1937 г. были успешно испытаны растворы на нефтяной основе, ставшие лучшей буровой жидкостью для вскрытия и освоения продуктивныхпластов. Эти растворы оказались эффективными и для проходки соляных и обваливающихся толщ, при высоких забойных температурах и т. п. Экономичность нефтяных растворов повысили появившиеся в 50-х годах инвертные эмульсии, особенно с высоким содержанием водной фазы.

Большой успех химической обработки был достигнут в результате применения хроматных и хромлигносульфонатных реагентов. Окисленно-замещенные лигносульфонаты сначала обеспечили внедрение гипсовых растворов, а впоследствии приобрели самостоятельное значение как эффективные понизители вязкости и средства общего улучшения растворов в широком диапазоне забойных температур.

Все возрастающее значение приобретают растворы с малым содержанием твердой фазы. Крайними представителями такого рода растворов являются вода и различного рода аэрированные жидкости. Основными преимуществами подобных буровых сред являются уменьшение гидростатического давления, большее проникновение в поры и трещины призабойной зоны и между обломками выбуренной породы, лучшая очистка забоя. В результате значительно возрастают механические скорости бурения и проходки на долото.

ТЕХНИКО-ЭКОНОМИЧЕСКИЕ ВОПРОСЫ ГЛИНОХОЗЯЙСТВА И БУРОВЫХ РАСТВОРОВ

Приготовление буровых растворов, регулирование их свойств и все связанное с этими операциями, обычно обобщаемое понятием глинохозяйства, имеет в Советском Союзе известное своеобразие, обусловленное исторически сложившимися условиями его развития. Первоначально основные районы бурения размещались в Азербайджане и на Северном Кавказе и характеризовались геологическим разрезом, в котором широко представлены мягкие глинистые породы, хорошо переходящие в раствор. В условиях интенсивного самозамеса с образованием больших количеств избыточного раствора проблема глинистого сырья перед отечественным бурением остро не стояла. В случае необходимости небольшие количества раствора готовились из местных комовых глин непосредственно на буровых или централизованными установками (глинозаводами) в механических мешалках производительностью 20—25 м^3/сутки.

С начала 50-х годов широко развернулись буровые работы в Урало-Волжских районах страны, в разрезе которых преобладают крепкие карбонатные породы. В этот период возникла настоятельная необходимость в порошкообразных материалах и началось строительство соответствующих предприятий. Однако широкое применение глинопорошков сдерживалось их низким качеством, недостаточным объемом производства, бездорожьем и значительной разбросанностью буровых, массовым переходом на промывку водой. В подобных условиях применение местных комовых глин и обусловленные этим длительные и трудоемкие методы их переработки в механических мешалках продолжали оставаться господствующими. В результате, несмотря на строительство заводов глинопорошков, наметилось отставание промыслового глинохозяйства от общего уровня техники бурения. Главные причины этого в применении

низкосортных материалов — местных комовых глин и недоброкачественных утяжелителей, недостаточном ассортименте химических реагентов и малом объеме их производства, несовершенных методах приготовления, обработки и очистки растворов [5].

В последние годы осуществлен ряд важных мероприятий, направленных на уменьшение этого отставания и перевооружение глинохозяйства.

Поскольку в ближайшем будущем предполагается использовать только порошкообразные материалы, для резкого снижения удельных расходов глин доля бентонитов в них должна составлять не менее 60—70% при выходе раствора 12—16 м³/т. Техническими мероприятиями, призванными обеспечить эти изменения, являются: форсирование разработки месторождений высокосортных бентонитов, снабжение ими заводов, работающих на местных глинах, и внедрение методов химической обработки глинопорошков, позволяющих резко увеличить выход раствора.

Важной тенденцией является повышение доли растворов в стоимости бурения по мере роста глубин и осложнений. Основные причины этого — увеличение объемов растворов, повышение роли химической обработки и количеств применяемых материалов и реагентов.

Затраты, связанные с растворами, не ограничиваются только их стоимостью [6].

Приближенные расчеты показывают, что за время, затрачиваемое на приготовление буровых растворов (по фактическим данным более 1 млн. ч, или до 7% календарного времени бурения) и на ликвидацию прихватов и осложнений, вызванных низким качеством растворов (2,37 млн. ч), можно было бы пройти дополнительно 2,8 млн. м стоимостью более 300 млн. руб. Вместе со стоимостью раствора (свыше 112 млн. руб.) это составляет более 420 млн. руб. Столь внушительная, но далеко не полная сумма показывает, что вопрос о реконструкции глинохозяйства давно перерос рамки частной проблемы данной отрасли и приобрел большое государственное значение. Все это определяет основные контуры технической политики в области реконструкции глинохозяйства, призванной обеспечить его всеми необходимыми материалами, реагентами, средствами механизации и создать условия для организационного укрепления. Основные трудности заключаются в создании новых производств баритового утяжелителя, разнохарактерных химических реагентов, оборудования для приготовления, обработки, очистки и регенерации растворов, в строительстве механизированных складов. Эти мероприятия являются основой технического перевооружения глинохозяйства и облегчают характерный для мировой практики бурения процесс превращения глинохозяйства во вспомогательную отрасль буровых работ со своими карьерами, промышленными предприятиями, специализированными транспортом, складами, лабораториями, широкой кооперацией со смежными отраслями промышленности и известной организационной автономией.

НАПРАВЛЕНИЯ РАЗВИТИЯ БУРОВЫХ РАСТВОРОВ И ГЛИНОХОЗЯЙСТВА

Сейчас трудно оценить буровые растворы ближайшего будущего. Вряд ли оправдаются предсказания, встречающиеся в зарубежной литературе [12, 14]. Попытки универсального решения многообразных проблем бурения заранее обречены на неудачу, но могут и должны быть сделаны определенные прогнозы развития техники промывки скважин, исходя из существующих тенденций и задач бурения. Целесообразно остановиться на нескольких аспектах такого рода прогнозов.

Наиболее существенным является все растущая роль и значение химической обработки как основного метода получения буровых растворов с заданными свойствами. Это направление интенсивно развивается уже сейчас как в части создания новых реагентов, так и разработки новых буровых сред — взрывобезопасных газовых агентов, растворов углеводородов, солей и полимеров и т. п. В области химических реагентов отчетливо вырисовывается тенденция получения добавок, эффективных уже в минимальных количествах. Задача создания новых реагентов обусловлена необходимостью усилить действие существующих средств химической обработки в условиях, когда их эффективность снижается или когда буровым растворам необходимо придать новые свойства. В наше время такими реагентами оказались хроматы, сотые доли которых обеспечивают разжижающее действие при температурах 200° С и более, или антиоксиданты, предотвращающие термоокислительную деструкцию реагентов.

Наряду с расширением применения хромлигносульфонатов и современных защитных реагентов важной задачей является разработка реагентов, эффективных при температурах выше 200° С, особенно при совместной тепловой и электролитной агрессии. Повсеместно ведутся интенсивные поиски реагентов специального назначения — смазочных, антикоррозионных, эмульгаторов, пеногасителей и т. п.

Обычные растворы ближайшего будущего — это суспензии и эмульсии, которым с помощью большого ассортимента реагентов могут быть приданы желаемые свойства, устойчивые в широком диапазоне геолого-технических условий. Среди них, видимо, еще длительное время главенствующую роль будут занимать буровые растворы на глинистой основе.

Особое внимание уделяется растворам для массового бурения, задачей которых является не только безаварийная проходка скважин, но и повышение буримости. Предпосылками этого являются улучшение очистки забоя, предотвращающее повторное измельчение породы, снижение гидростатического давления на забой, максимальные технологически допустимые водоотдачи, адсорбционная активность на вновь открывающихся поверхностях раздела (понижение прочности по П. А. Ребиндеру).

Многие авторы считают наиболее перспективными для этой цели эмульсионные буровые растворы с малым содержанием твердой

фазы, особенно при внедрении технологии бурения с уравновешенным давлением на забой [16, 17]. Возникающие при этом проблемы относятся к обеспечению достаточной структуры растворов, их утяжелению, повышению термостойкости и очистке.

Совершенствование буровых растворов сдерживается слабой изученностью процесса разрушения горных пород. По мере появления новых концепций существенно изменяются требования к буровой среде, как это было в недавнем прошлом, когда в корне были пересмотрены взгляды на роль фильтрации и перепадов давления в забойных процессах.

Все усиливающейся тенденцией современного бурения является специализация буровых растворов. Наряду с отмиранием отдельных видов растворов следует ждать появления ряда новых. Уже сейчас выделились в особый класс и приобрели большое значение растворы для заканчивания и освоения скважин. Возросла роль нефтяных растворов и особенно инвертных эмульсий. Это относится и к аэрированным растворам, и к продувке воздухом или газом. В последние 10—15 лет появились термостойкие растворы, а в настоящее время стоит задача создания сверхтермостойких буровых сред для температур, близких к критической (374,2° С), которые должны обеспечить выход на глубины порядка 15 тыс. м. В основных нефтедобывающих странах большое внимание уделяется созданию специализированных сред для разбуривания галогенных отложений, а также растворов, обладающих крепящим действием. Значительные перспективы в этом отношении открывает применение некоторых полимеров.

Специфические задачи возникают и в связи с разработкой новых методов бурения. В книге В. Маурера [15] рассмотрены возможности около 25 новых методов: расплавление и испарение породы, термическое разрушение, механические воздействия различного происхождения — взрывные, электроимпульсные, ультразвуковые, эрозионные и др., а также химические методы. В этом случае используются фтор, плавиковая кислота и другие высокоактивные растворители. Наиболее перспективными В. Маурер считает эрозионное разрушение, способы, основанные на электрогидравлическом эффекте, взрывной и вызывающий термическое разрушение в результате применения для форсирования горения азотной кислоты. Р. Бобо [12], рассмотревший около 20 новых методов бурения, также считает наиболее перспективным эрозионный метод, при котором жидкая струя имеет средние скорости, но содержит абразив, или высокоскоростной, использующий воду без абразива, но создающий при истечении давление, способное разрушить породу даже в условиях гидростатического давления жидкости, гасящего кинетическую энергию струи. В большинстве новых методов значительную роль играет среда, заполняющая скважину, которая является переносчиком прилагаемой энергии, источником разрушающих пульсаций (при электрогидравлическом эффекте, электрическом пробое, ультразвуковых кавитациях и т. п.) или непосредственно разрушающим агентом (например, при растворении или эрозии).

В стадии разработки находятся двухрастворные схемы промывки, когда в призабойной зоне находится жидкость, обеспечивающая максимальную буримость или эффективное вскрытие пласта, а ствол заполнен раствором, предотвращающим разрушение стенок и создающим необходимое противодавление.

Будущее буровых растворов неразрывно связано с техникой их применения, механизацией и автоматизацией длительных и трудоемких процессов приготовления, утяжеления, обработки, очистки и регенерации. Прогресс в этой области за последние 25 лет в общем невелик. В то же время есть необходимость в высокопроизводительных агрегатах, обеспечивающих высокий уровень диспергирования и пептизации твердой фазы, особенно для малоглинистых, эмульсионных и солестойких растворов. В ряде случаев целесообразна ультразвуковая обработка.

Чрезвычайно актуальны вопросы очистки буровых растворов. Уже сейчас начинает внедряться многоступенчатая очистка, позволяющая избавляться от мелких фракций и регулировать дисперсионный состав раствора. Такая очистка особенно важна для растворов с малым содержанием твердой фазы и для вскрытия продуктивных пластов, поскольку эффективность освоения их связывают с закупоривающим действием твердой фазы.

Механизация глинохозяйства предусматривает решение комплексной проблемы транспортировки, хранения и переработки больших масс сыпучих материалов на различных стадиях от заводов-изготовителей до буровой. Наиболее рациональные пути для этого, видимо, в контейнеризации грузопотоков, строительстве механизированных складов, оснащении буровых дополнительными подъемно-транспортными агрегатами, вспомогательными насосами и компрессорами.

Своевременна и постановка вопроса о программировании процессов приготовления и обработки буровых растворов как шага, необходимого для их полной автоматизации.

Характеризуя общее направление развития глинохозяйства, необходимо отметить все большую специализацию его и превращение в кооперированное с буровой производство химико-технологического профиля, перерабатывающее природное сырье и выпускающее продукцию — буровой раствор, существенно отличающуюся от исходных материалов. Поддержание качества растворов, меняющихся в процессе бурения, и придание им новых свойств также является своего рода переработкой их физико-химическими методами.

В отличие от обычного производства, выпускающего стандартную продукцию, глинохозяйство имеет весьма гибкую технологию, обусловленную непрерывными изменениями циркулирующего раствора. Поэтому обязательным является большой ассортимент различных химических добавок, позволяющих быстро производить необходимые изменения. Важной особенностью промыслового глинохозяйства является также большой объем перерабатываемых масс — глины, утяжелителя, выбуриваемой породы, циркулирующего раствора. Все это делает задачу специалистов в области буровых рас-

творов значительно более сложной, чем у работающих на стационарных химических производствах, и требует помимо специальных знаний известного опыта и способности принимать быстрые решения, вытекающие из меняющейся в ходе бурения обстановки.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Баранов В. С. О качестве циркуляционной жидкости в бурении. В кн.: Техника нефти. Грозный, 1934.

2. Баранов В. С., Букс З. П. Химическая обработка глинистых растворов при бурении в зонах обвалов. — «Азербайджанское нефтяное хозяйство», 1936, № 4.

3. Кистер Э. Г. Основные вопросы реконструкции глинохозяйства. — «Нефтяное хозяйство», 1959, № 8.

4. Кистер Э. Г. Глинистые растворы и глинохозяйство за рубежом. М., ГОСИНТИ, 1960.

5. Кистер Э. Г. и др. Обзор современного состояния глинохозяйства и пути его развития. М., ГОСИНТИ, 1959.

6. Кистер Э. Г., Першина Е. Н. Некоторые вопросы экономики буровых растворов. В кн.: Химическая обработка буровых и цементных растворов. М., «Недра», 1971.

7. Ребиндер П. А. Влияние среды и адсорбирующихся веществ на свойства глинистых растворов. В кн.: Новое о глинах и глинистых растворах. М., Гостоптехиздат, 1940.

8. Ребиндер П. А. и др. Понизители твердости в бурении. М. — Л., Изд-во АН СССР, 1944.

9. Роджерс В. Ф. Состав и свойства промывочных жидкостей для бурения нефтяных скважин. Изд. 3-е. (Пер. с англ.). М., «Недра», 1967.

10. Шаров В. С. Приготовление и свойства глинистого раствора для бурения в свете коллоидной химии глины. В кн.: Новое о глинах и глинистых растворах, применяемых в бурении на нефть и газ. М., Гостоптехиздат, 1940.

11. Швейцер П. З., Яишникова Е. А. К вопросу о борьбе с обвалами при бурении. — «Азербайджанское нефтяное хозяйство», 1937, № 7.

12. Bobo R. A. Drilling-three decades back, one ahead. Paper SPE, 1967, No. 1843, Houston.

13. Frederick R. O. Drilling fluids: ting particles with long names solve big problems down hole. «Drilling», 1959, No. 5.

14. Honey B. Drilling fluids of the future taking shape in pits of today. «Drilling», 1959, vol. 20, No. 7.

15. Maurer W. C. Novel drilling techniques .Pergamon Press, Oxford, 1968.

16. Rogers L. C. Better muds can cuts costs. «Oil and Gas», 1967, vol. 65, No 45.

17. Stewart J. T. Balanced pressure drilling. «Drilling». 1967, vol. 28, No. 12.

ГЛАВА II

ГЛИНИСТЫЕ МАТЕРИАЛЫ И УТЯЖЕЛИТЕЛИ ДЛЯ БУРОВЫХ РАСТВОРОВ

ГЛИНИСТЫЕ МИНЕРАЛЫ, ИХ СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА

«Глинистый раствор» — общеупотребительный синоним терминов «буровой раствор», «промывочный раствор», «промывочная жидкость», подчеркивающий значение глины в этой многокомпонентной системе. Вопреки распространенному мнению, глина далеко не всегда является главной составной частью бурового раствора, но она, как правило, наиболее активная его часть. Поэтому глина может применяться не только в качестве основы раствора, но и как улучшающая добавка.

Действие глинистого компонента объясняется особенностями его физико-химической природы, взаимодействием с дисперсионной средой с образованием в ней устойчивых коллоидных систем. Глина должна рассматриваться как смесь природных полиэлектролитов — алюмосиликатов различного строения, образовавшихся из горных пород в результате длительных геохимических процессов: физико-химического выветривания, гидротермальных превращений и переосаждения.

Основной структурной единицей глин является кремнекислородный тетраэдр $[SiO_4]^{4-}$ (рис. 1, *а*), образующий с помощью ковалентных связей более сложные комплексные анионы в виде линейных (ленточных), плоскостных или объемных структур. Более слабыми ионными силами эти структуры скрепляются со слоями $Mg(OH)_2$ или $Al(OH)_3$, компенсирующими отрицательный заряд комплексного аниона. Отдельные пакеты или волокна связываются еще более слабыми молекулярными силами.

В соответствии с теорией плотных упаковок Н. В. Белова, атом кремния размещается между атомами кислорода и прикрыт ими. Расстояние Si—O около 1,6 Å. Некомпенсированные валентности кислорода делают возможным дальнейшее усложнение молекулы. Объединение двух тетраэдров дает димер в виде комплексного радикала $[Si_2O_7]^{6-}$, в котором общий кислород уже электронейтрален (рис. 1, *б*). Этот димер является начальным звеном линейной, пироксеновой структуры. Тример существует уже в двух изомерных формах — цепочечной (линейной) и кольцевой (циклической) (рис. 1, *в*, *г*).

В цепочечных структурах каждый ион кремния безраздельно обладает лишь двумя ионами кислорода, имеющими по одной свобод-

ной валентности. Два других кислородных иона находятся в коллективном обладании с соседними ионами кремния. Таким образом, для пироксеновой цепи характерно многократное повторение комплексного радикала $[SiO_3]^{2-}$. Общая формула для каждого гомолога этого ряда, учитывающая концевые ионы и их заряды, — $[Si_nO_{3n+1}]^{(2n+2)-}$.

В пироксеновых цепях, как видно из рис. 1, один из активных кислородных ионов расположен попеременно над ионом Si или под ним, образуя своеобразный геометрический узор. Условной единицей протяженности цепи является длина цепочки одного периода (5,25 Å), соответствующая комплексному аниону $[Si_2O_6]$. Внутри полостей,

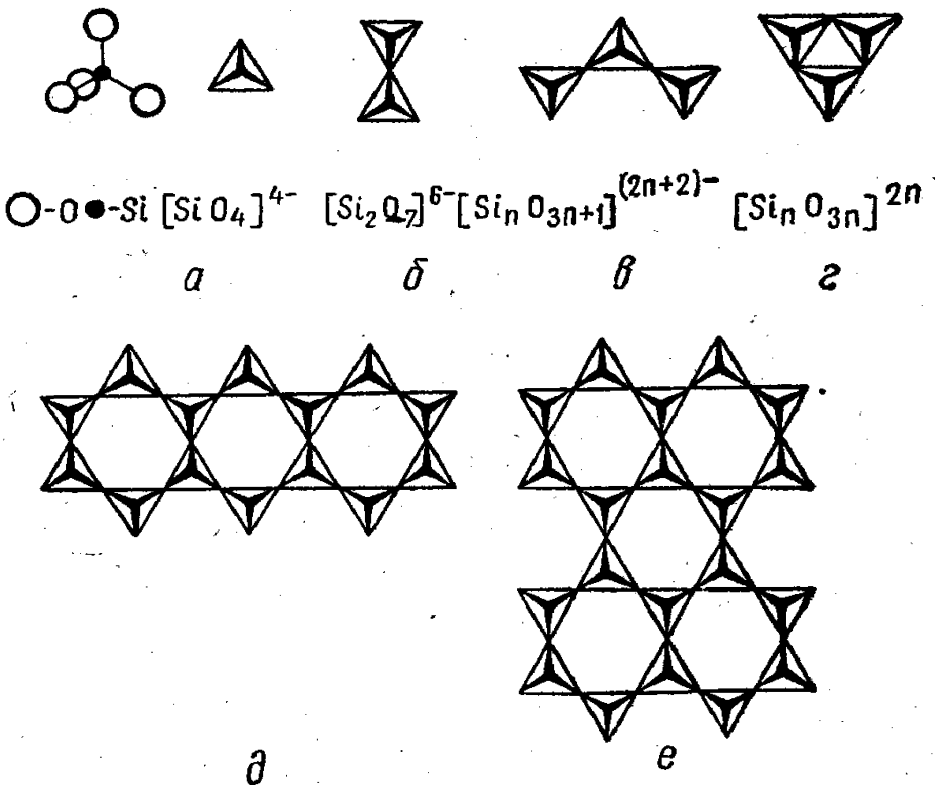


Рис. 1. Типы силикатных структур.
а — кремнекислородный тетраэдр; *б* — кремнекислородный димер; *в* — звено линейной пироксеновой структуры; *г* — звено циклической (кольцевой) структуры; *д* — фрагмент структуры со сдвоенными пироксеновыми цепями (гексагональными циклами); *е* — двумерные плоские слои (структура слюды).

образованных этими анионами, размещаются компенсирующие их катионы металлов.

Циклический тример также является родоначальником гомологического ряда, представители которого образуют плоские кольца. Общая формула для этого ряда $[Si_nO_{3n}]^{2n-}$.

Линейные структуры, начиная с тетрамера, могут развиваться и дальше как пироксеновые цепи или в свою очередь циклизироваться путем сдваивания этих цепей и образования гексагональных колец (рис. 1, *д*). Гексагональный цикл представляет собой комплексный анион $[Si_4O_{11}]^{6-}$ и является первым представителем амфиболовых структур, имеющих ленточное строение и образующихся путем линейного сращивания гексагональных колец. Полимеризация силикатов амфиболового типа также может идти в результате линейного роста ленточной структуры или образования циклов из амфиболовых колец. Последние дают новый тип кристаллических структур — двумерные плоские слои (структура слюды) с комплексными

анионами $[Si_2O_5]^{2-}$ (рис. 1, *е*). Эта стадия связана с потерей свободной валентности у третьего иона кислорода кремнекислородных тетраэдров (кроме внешних). Дальнейшая полимеризация приводит к образованию пространственных трехмерных каркасов (структуры кварца или полевого шпата) за счет свободной валентности последнего активного кислородного иона.

У силикатов слоистого строения, к которым относятся глины, наряду с полимеризацией, идет поликонденсация с алюмокислородными или магниевокислородными структурными элементами, представляющими собой октаэдры с центральным катионом металла, ковалентно связанным с гидроксилами у вершин. Они чаще всего формируются в плоские слои — «гидраргиллитовые» в случае $Al(OH)_3$ или «бруситовые» в случае $Mg(OH)_2$. Слои эти располагаются между гексагонально-сетчатыми кремнекислородными слоями. Активные атомы кислорода каждого из слоев обращены навстречу друг другу. Общий отрицательный заряд этих слоев нейтрализуется положительным зарядом катионного «гидраргиллитового» (или «бруситового») слоя, возникающим при вхождении его в структуру, из-за потери части гидроксилов, места которых занимают кислородные ионы тетраэдрических слоев. Образование такого рода слоистых пакетов может быть выражено типичным уравнением поликонденсации:

$$2[Si_2O_5] + 2Al(OH)_3 \xrightarrow{-4(OH)} \underbrace{Al_2[Si_4O_{10}][OH]_2}_{\text{пирофиллит}}.$$

Октаэдрические слои через кислородные мостики скрепляют образующиеся плоские пакеты. Связь между слоями носит полярный характер. Она слабее, чем внутри слоев, но значительно прочнее, чем между пакетами, которые скрепляются ван-дер-ваальсовыми связями. Выделившиеся при поликонденсации гидроксилы обычно остаются в структуре в виде цеолитной или кристаллизационной воды, дефицит которой покрывается из дисперсионной среды.

Важную роль играют замещения в структуре алюмосиликатов, вызывающие в ней напряжения и деформации, а также изменяющие энергетический баланс системы и ее заряд. Так, Al из-за своей амфотерности может в «гидраргиллитовом» слое выступать как катион, а в кремнекислородном как анион, замещающий кремний. В некоторых случаях на подобное замещение способен и Ti. Как правило, эти замещения происходят при компенсирующем участии катионов Na^+, K^+, Ca^{2+}, Ba^{2+} и др. В октаэдрических слоях также имеют место изо- и гетеровалентные замещения Al, Fe^{III}, Fe^{II}, Mg, Ca и т. п. Возникающий избыточный отрицательный заряд может компенсироваться дополнительными анионами O^{2-}, $(OH)^-$, Cl^-, F^-, $(CO_3)^{2-}$ и некоторыми другими. В ряде случаев допускают, что кислород и в комплексном анионе (но не кремнекислородном) может замещаться на $(OH)^-$ или F^- [3]. Во всех видах замещений большую, а зачастую и решающую роль играют стерические факторы, в частности размеры ионов.

Такая точка зрения на глинистые минералы как природные неорганические полимеры представляется весьма плодотворной. Общность принципов построения силикатных и органических соединений отмечалась еще В. И. Вернадским, создавшим гипотетические алюмосиликатные циклы. Как и у органических полимеров, строение макромолекул, их связи, активные функциональные группы, степень полимеризации определяют свойства глинистых минералов. Подобно тому как интенсивность взаимодействия органических полимеров со средой, в частности растворимость, падает с увеличением степени полимеризации и переходом от линейных структур к разветвленным или сшитым, также и у алюмосиликатов по мере их усложнения падает способность к пептизации, особенно при «сшивке» пакетов атомами кислорода. Полностью пропадает это свойство у силикатов с жестким трехмерным каркасом (полевых шпатов, кварца и т. п.). Наличие функциональных групп определяет физико-химическую активность как органических полимеров, так и алюмосиликатов и взаимодействие между их цепями или слоями.

Наряду с аналогичными чертами органических и неорганических полимеров необходимо указать и на существенные различия. К их числу относится жесткость даже наиболее простых макромолекул алюмосиликатов, пространственно структурированных («сшитых») в каждом элементарном звене в различных направлениях. Существен и фактор генезиса. Органические полимеры получают из мономеров путем полимеризации и поликонденсации. Современные методы синтеза силикатов, как показали В. Нолл и И. Д. Седлецкий, также позволяют получать искусственные глинистые минералы из «мономеров» — кремнегеля и алюмогеля.

В природе, однако, имеет место обратное. Глины являются продуктами деструкции, т. е. реакций, протекающих с разрывом химических связей, более сложных полимерных образований, которые обычно лишь после этого между собой взаимодействуют. Таким образом, приведенное описание механизма образования различных минералогических форм должно рассматриваться лишь как схема.

Для техники бурения наибольшее значение имеют четыре группы глинистых минералов: монтмориллонит, каолинит — галлуазит, гидрослюдистые минералы и палыгорскит.

Монтмориллониту присуща структура пирофиллита. Каждый пакет его состоит из двух тетраэдрических слоев, скрепленных средним октаэдрическим слоем (рис. 2, *а*). На наружных обкладках пакетов находятся атомы кислорода. Связь между одноименными поверхностями соседних пакетов поэтому очень слаба, что объясняет подвижность решетки по оси *с* и хорошую спайность минерала. Структура эта была предложена У. Гофманом, К. Энделлом и Д. Вилмом почти 40 лет назад и в основе своей сохранилась и в настоящее время. Дальнейшие коррективы имели в виду выявить большее соответствие между особенностями строения монтмориллонита и его физико-химическим характером. Э. Мегдефрау и У. Гофман отказались от строгой периодичности размещения слоев, как это имеет

место у пирофиллита, чтобы дать объяснение повышенной способности к набуханию. Ч. Маршалл, а позднее С. Хендрикс подчеркнули значение изоморфных замещений в решетке, вызывающих ее нарушения, увеличение некомпенсированных зарядов и усиление физико-химической активности. Эти исследователи установили различные варианты и пределы замещений в октаэдрических и тетраэдрических слоях. Ими, а в особенности Д. Мак-Конеллом, была показана вероятность нарушения регулярности размещения кремния с образова-

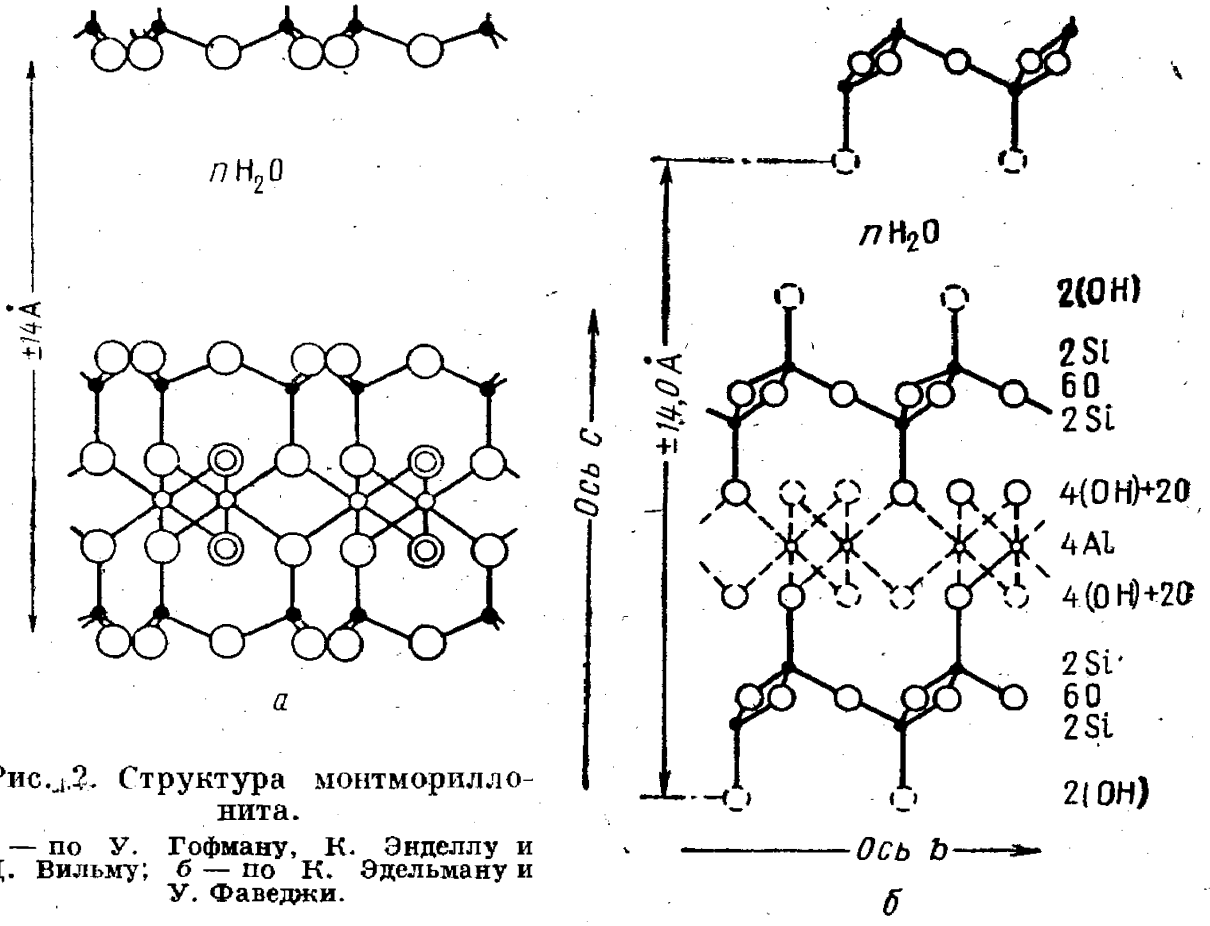


Рис. 2. Структура монтмориллонита.

а — по У. Гофману, К. Энделлу и Д. Вильму; *б* — по К. Эдельману и У. Фаведжи.

нием пустот или замещением тетраэдрами $(OH)_4$. На рис. 2, *б* показана структура монтмориллонита в модификации К. Эдельмана и У. Фаведжи. Схема пирофиллита была при этом реконструирована, чтобы объяснить повышенную способность к ионному обмену и отчетливее выявить различия между этими близкими по структуре, но сильно разнящимися по свойствам минералами. У этих авторов монтмориллонит является гидратированным пирофиллитом, на наружных обкладках пакетов которого вместо ионов кислорода находятся гидроксилы. Для сохранения энергетического баланса в октаэдрических слоях также приходится некоторые атомы кислорода замещать гидроксилами. Изменениям подверглась и конфигурация кремнекислородных слоев. В каждой паре сдвоенных тетраэдров один из них авторы поворачивают в противоположную сторону, подобно тому как это делается в пироксеновой цепи. Замещения на гидроксилы происходят именно в этих перевернутых тетраэдрах.

Таким образом, вместо семи атомных уровней У. Гофмана у К. Эдельмана и У. Фаведжи одиннадцать уровней. Наличие экспонированных гидроксилов позволяет не прибегать к гипотезе К. Росса и С. Хендрикса, связывающих обменную емкость и повышенную гидрофильность с ростом некомпенсированности зарядов вследствие изоморфных замещений. Гидроксилы на поверхности пакетов являются функциональными группами, способными силами водородной связи или замещениями водорода к различного рода взаимодействиям. Так как расчеты показывают в этой структуре избыточные количества гидроксилов, К. Эдельман впоследствии несколько изменил ее, предположив, что перевернуты лишь 20% тетраэдров.

Схема К. Эдельмана и У. Фаведжи удобна для интерпретации поведения монтмориллонита. Об этом свидетельствуют также исследования органических замещений, приведенные в главе III. Однако по рентгенометрическим данным, для перевернутых тетраэдрических групп в структуре не хватает места. Об отсутствии экспонированных гидроксилов на базальных поверхностях свидетельствуют также исследованные А. Н. Терениным инфракрасные спектры.

Замещения в октаэдрических слоях монтмориллонита дают его минералогические разновидности. Так, замена алюминия магнием дает β-керолит (по И. И. Гинзбургу), сапонит и гекторит, замена железом — нонтронит, цинком — соконит, хромом — волконскоит. К существенным различиям приводят и замещения в обменном комплексе. В зависимости от преобладания в нем катионов натрия, кальция, магния и других получают Na-монтмориллонит, Ca-монтмориллонит и т. п.

Монтмориллонитовые или бентонитовые глины являются сырьем для производства глинопорошком с большими выходами раствора. В СССР и за рубежом известны крупные месторождения бентонитов, из которых наиболее ценны содержащие Na-бентонит. Большое значение имеет широкое распространение монтмориллонитовых минералов в виде примесей к другим глинам. Из 800 образцов различных пород и почв у 600 И. Д. Седлецкий нашел монтмориллонит. Даже небольшие примеси монтмориллонита сильно отражаются на технологических свойствах бурового раствора. Г. Фрейндлих показал, что добавка 2% бентонита делает даже кварцевый песок отчетливо тиксотропным.

Каолинитовые и галлуазитовые глины, в отличие от бентонитов, не применяются для приготовления буровых растворов, за исключением случаев, когда необходимы повышенные удельные веса (до 1,35—1,45 гс/см³). Однако, в связи со значительным распространением их как составной части других глин, они являются важным компонентом твердой фазы буровых растворов.

Строение каолинита в соответствии с работами Л. Полинга, И. Грунера и Г. Бриндли [5] показано на рис. 3. Он представляет собой сочетание двух наложенных друг на друга слоев — кремнекислородного и алюмокислородного. Последний гидратирован, вследствие чего бо́льшая часть атомов кислорода в нем замещена

гидроксилами. Таким образом, пакеты контактируются разноименными поверхностями, что, в отличие от монтмориллонита, обеспечивает прочную связь между ними по оси *c*. Другие минералы каолинитовой группы отличаются лишь смещением тетраэдрических и октаэдрических слоев (диккит и накрит) или образованием двойного (сросшегося) тетраэдрического слоя (аноксит), который характерен также и для слоисто-смешанных структур.

Галлуазит обладает своеобразным трубчатым строением, хорошо различимым электронномикроскопически. Однако структура его образована теми же слоистыми плоскостями. Сворачивание их в трубку объясняется беспорядочными смещениями слоев и их искривлениями из-за разной длины периодов кислородных и гидроксильных слоев и интенсивной гидратации [2, 5]. Слоевая вода ослабляет связь между пакетами. При дегидратации (образовании мета-галлуазита) трубки соответственно развертываются. Для галлуазита характерна высокая емкость анионного обмена, обусловленная особой склонностью к замещению ОН-групп как внешних, так и внутренних [63].

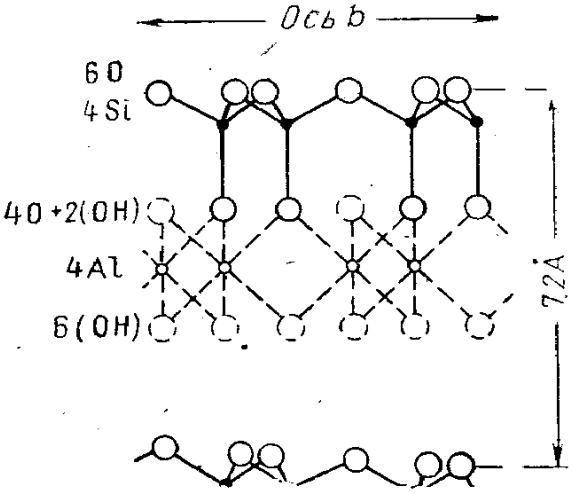


Рис. 3. Структура каолинита.

Гидрослюдистые минералы представляют собой большую и широко распространенную группу минералов. Они преобладают во многих полиминеральных глинах, широко применяющихся как местные материалы для буровых растворов. Минералы эти носят промежуточный характер, охватывая серию переходов, возникших при генезисе монтмориллонита и каолинита из различных горных пород. Стадийный характер этих переходов в зависимости от условий и среды был рассмотрен И. И. Гинзбургом, показавшим значение pH и окислительно-восстановительного потенциала (εh) при их генезисе. Образованию каолинита присуща кислая среда (pH 5—6), более щелочная для галлуазита (pH 7—8,5). Образование гидрослюд происходит как в щелочной, так и в нейтральной и слабокислой среде в присутствии достаточных количеств иона калия.

Гидрослюдистые минералы построены из тетраэдрических и октаэдрических слоев с элементарными ячейками, распространяющимися на один, два или три кремнеалюмокислородных слоя [11]. Для них характерно повышение отрицательного заряда в 2—2,5 раза по сравнению с монтмориллонитом. Это объясняется интенсивными изоморфными замещениями в тетраэдрическом слое, вследствие чего заряд локализован преимущественно в нем, вблизи поверхности пакета, тогда как у монтмориллонита заряд размещен в основном в глубине пакета, в октаэдрическом слое. Отрицательный заряд компенсирован главным образом калием, располагающимся между

слоями в пустотах на поверхности кислородных слоев. Эта унаследованная от слюд особенность обусловливает прочную связь между слоями, затрудняющую проникновение в решетку полярных ионов и ее деформацию. Межслоевые катионы калия необменны, но могут изоморфно замещаться H^+, Ca^{2+}, Mg^{2+}.

Подобная устойчивая и жесткая структура должна была бы обусловить незначительную физико-химическую активность гидрослюдистых минералов, что, однако, не наблюдается. Для них характерны высокая коллоидальность, сравнительно большие значения емкости обмена, хорошие адсорбционные свойства. Это несоответствие объясняется образованием смешанно-слоистых структур. В последних алюмосиликатные пакеты одного глинистого минерала переслаиваются с пакетами других. Для гидрослюдистых глин типично нерегулярное чередование прослоев.

Весьма распространены смешанные структуры различных гидрослюд (иллита, хлорита и др.) с монтмориллонитом или каолинитом [43, 51]. К их числу принадлежат многие минералогические разновидности, известные под самостоятельными наименованиями. Смешанно-слоистым минералом является, видимо, монотермит, характерный для часовъярских и дружковских глинопорошков, а также бейделлит [23]. Полагают, что эти минералы являются членами одного ряда, в котором монтмориллонит постепенно замещается каолинитом [43]. Таким образом, свойства гидрослюдистых глин определяются составляющими их структурами. По мере увеличения в них компонентов с подвижной решеткой растут емкость ионного обмена, коллоидно-химическая активность, набухание и т. п.

Особое место в ряду применяемых в бурении глинистых минералов занимает палыгорскит, известный за рубежом под названием аттапульгит. Другие синонимы его — «горная кожа», «горное дерево», «горная пробка». Это распространенный, но рассеянный минерал. В мире известны лишь два-три месторождения его, имеющие промышленное значение (Флорида и Джорджия в США, Таодени в Северной Африке, Черкасское — УССР). Палыгорскит характеризует способность почти одинаково хорошо набухать в пресной и соленой воде. Поэтому он может быть структурообразующим компонентом буровых растворов, насыщенных солью.

Палыгорскит отличается волокнистым строением. Структура его, по В. Бредли, образована сдвоенными цепями кремнекислородных тетраэдров (амфиболовые ленты) (рис. 4). Вершины тетраэдров попеременно обращены в противоположные стороны и образуют двойные зубчатые слои, скрепленные с октаэдрическими цепями, также тянущимися вдоль оси c и включающими в себя гидроксилы. Хорошая спайность вдоль оси волокна обусловлена слабой связью кремнекислородных цепей кислородными мостиками. Промежутки между амфиболовыми цепями образуют каналы диаметром 3,7—6 Å, вмещающие до четырех молекул воды. Параметры решетки $a \sin \beta = 12{,}9$ Å, $b_4 = 18{,}0$ Å, $c = 5{,}2$ Å. Расстояние между кислородными цепями — 6,45 Å. На элементарную ячейку приходится по две

молекулы. Структура уравновешена и выражается формулой: $(OH_2)_4(OH)_2Mg_5Si_8O_{20}\cdot 4H_2O$, где часть атомов Mg и Si замещена Al. Эти замещения сильно ослабляют структуру.

По А. Е. Ферсману, палыгорскиты имеют переменный состав, являясь переходом от чисто магнезиального силиката — сепиолита к алюмосиликату — парамонтмориллониту. Богатые алюминием минералы называют α- и β-палыгорскитами, богатые магнием α- и β-пилолитами. Изучая Черкасское месторождение, Ф. Д. Овчаренко с сотрудниками [40] обнаружили «монтмориллонизацию» палыгорскита и образование естественной смеси его с монтмориллонитом. Находят применение и искусственные смеси палыгорскита, сепиолита или асбеста с другими материалами. «Солтмад» — порошок для солестойких буровых растворов — состоит из 88% уайомингского бентонита и 12% асбеста.

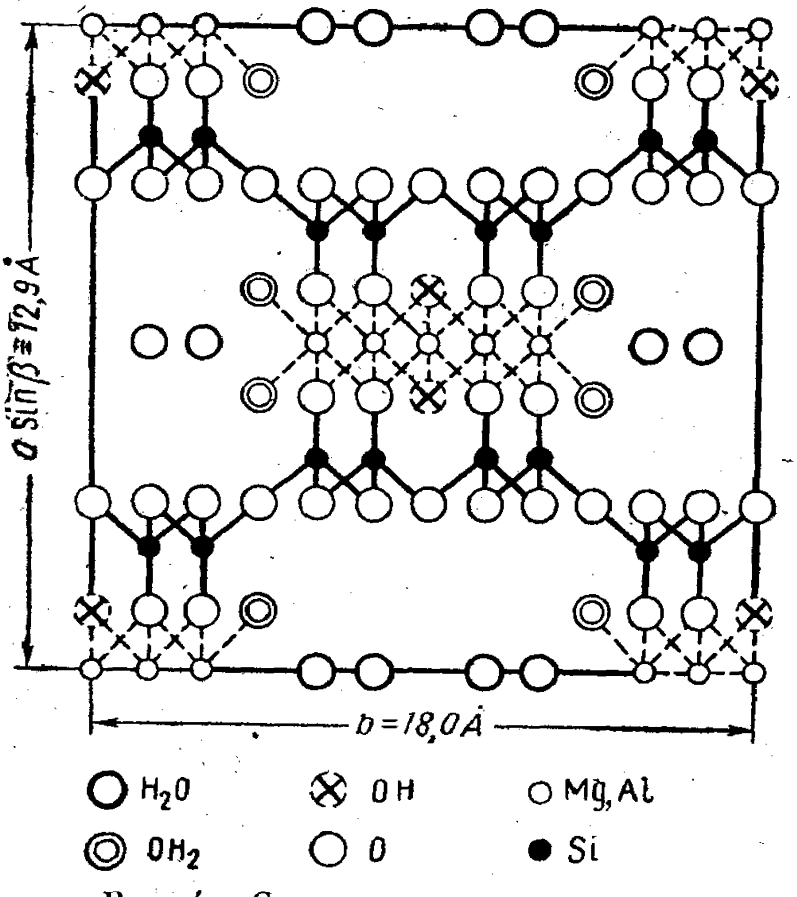


Рис. 4. Структура палыгорскита.

Особая устойчивость суспензий палыгорскита к коагулирующему действию соли была объяснена его волокнистой структурой, высокой гидрофильностью и размещением основного количества адсорбционных позиций во внутрикристаллических каналах [30].

Последнее основано на том, что обменная емкость палыгорскита, порядка 30—40 мг-экв/100 г глины, является результатом изоморфных замещений Al на Mg и Si на Al. Компенсация избыточных зарядов осуществляется путем адсорбции ионов на внутренних поверхностях в каналах кристаллической структуры. Число обменных мест в них во много раз больше, чем на поверхности волокна. При помощи радиоактивных изотопов было найдено, что ионнообменные процессы проходят во внутренних полостях, где Al и Mg в октаэдрическом положении зачастую оказываются обменными [62]. Это обусловливает существенную разницу механизмов адсорбции палыгорскита и монтмориллонита. У последнего адсорбция происходит на весьма подвижных межпакетных плоскостях и на внешней поверхности пакетов, что легко объясняет его гидрофильность и коагуляционную уязвимость. У палыгорскита адсорбирующиеся ионы, в том числе

и агрессивные, локализованы внутри жестких каналов. Вследствие изолированного положения участков коагуляции палыгорскит при контактировании адсорбционно инертными внешними поверхностями не коагулирует.

Таким образом, при стабилизации палыгорскита действует своеобразный геометрический фактор, обусловливающий локализацию коагуляции. Внутриструктурная адсорбция коагулирующих ионов практически не сказывается на общей гидрофильности системы и обусловливает ее агрегативную и кинетическую устойчивость.

Водоотдача палыгорскитовых суспензий высока, что обусловлено рыхлым строением их фильтрационных корок, но при засолении, в отличие от других глин, водоотдача уже не возрастает. В необработанных, насыщенных солью растворах палыгорскит обеспечивает высокую прочность структур, но защитные реагенты, как и у обычных глинистых суспензий, вызывают стабилизационное разжижение.

Палыгорскит характеризуют замедленные пептизация и размокание. Попытки форсировать их механическим диспергированием приводят к повреждению волокон и кристаллической решетки. Поэтому более эффективно диспергирование в водной среде путем продолжительного перемешивания или более интенсивного воздействия, например, ультразвуком. По Н. Хортону, эффективно также приготовление высокодисперсных порошков палыгорскита в органических жидкостях типа четыреххлористого углерода.

Еще большая солестойкость у аналога палыгорскита — сепиолита [57]. В отличие от палыгорскита, он имеет трехцепочную пироксеновую структуру и каналы большего диаметра. Пироксеновые цепочки сшиваются одинарными кислородными связями [61, 45]. Идеализированная химическая формула сепиолита: $8MgO \times \times 12SiO_2 \cdot nH_2O$. Для объяснения солестойкости сепиолита приложимы соображения, высказанные нами применительно к палыгорскиту. Промышленные месторождения сепиолита расположены в Танзании (Амбоши), Кении, Мадагаскаре, Марокко, Турции (близ Эскишера), Испании, США — в штатах Нью-Мексико, Пенсильвания. Нефтяная промышленность Франции в значительных количествах потребляет сепиолит в бурении.

В качестве добавки к насыщенным солью буровым растворам известное применение находит асбест [32]. Он предотвращает стабилизационное разжижение при обработке защитными реагентами. Кристаллические структуры асбеста и палыгорскита близки, но асбест обладает большей волокнистостью и менее гидрофилен. Эффективность асбеста повышается с ростом длины волокна, но высшие его сорта являются ценным сырьем для других отраслей промышленности. Применение асбеста осложняется трудностью его диспергирования в суспензии. Недостаточное диспергирование может вызвать забивание турбобура и очистных устройств.

Система глина—вода

Все свойства, определяющие поведение буровых растворов, так или иначе связаны с физико-химическими закономерностями системы глина — вода. К этим свойствам относятся кинетическая и агрегативная устойчивость суспензий, их вязкость, дисперсность, набухание, структурообразование и тиксотропия, отношение к коагуляционным воздействиям и ряд других. Поэтому особое значение имеет рассмотрение форм и интенсивности физических и физико-химических изменений системы глина — вода, в большой мере определяемых кристаллохимическими свойствами глинистых минералов, составом среды и внешними условиями.

Вопрос о формах и закономерностях связи между водой и глиной весьма труден и имеет разноречивые трактовки. Различные исследователи связывают его с гидратацией обменных катионов (С. Матсон, П. Фагелер, С. Кюн) или гидратацией самой поверхности (А. А. Роде, С. Хендрикс, У. Гофман), образованием поверхностных коллоидных растворов (П. А. Ребиндер, Н. Я. Денисов, Д. Бриггс) или истинных растворов (В. С. Шаров), развитием водородных связей и комплексообразованием (А. В. Киселев, В. И. Лыгин, О. М. Мдивнишвили и др.).

Соответственно существуют различные подходы к классификации форм связи воды с глиной, описанные в монографии Ф. Д. Овчаренко [39]. Как показал П. А. Ребиндер, единственным обоснованным критерием является при этом энергия связи [46]. Однако в системе глина — вода применение его осложнено тем, что энергетически равноценные связи могут быть вызваны различными силами и локализованы на разных участках поверхности, иной раз трудно доступных. Поэтому гидратация и обезвоживание связаны со структурными факторами и топографией силовых полей.

Особенности поведения системы глина — вода зависят от соотношения свободной и «связанной» воды. На начальных стадиях гидратации возникают структуры, по прочности приближающиеся к конденсационным, но обратимые (псевдоконденсационные). На этих стадиях интенсифицируется набухание и проявляется пластичность глинистых паст. При последующем оводнении, по мере перехода от паст к суспензиям, усиливается пептизация, прочность коагуляционных структур падает, и система приобретает значительную подвижность. Дальнейшее разбавление сопровождается снижением роли твердой фазы и связанной с ней воды. Свойства системы при этом приближаются к свойствам дисперсионной среды.

Связывание воды в процессе образования системы глина — вода зависит от особенностей как твердой поверхности, так и жидкой фазы. Г. Стюарт указал на существование в капельно-жидкой воде элементов упорядоченности, носящей флуктуационный характер (циботаксические группы). Д. Бернал и А. Фаулер нашли, что эти комплексы имеют кристаллическую природу, обусловлены водородными связями между отдельными диполями и распространяются

на десятки и сотни молекул. Рентгенографически было показано, что такого рода скопления приближаются к коллоидным размерам. Номото обнаружил комплексы из 800 молекул воды. У поверхности глинистых частиц, в их силовом поле, дальний порядок сменяется ближним и структура воды приобретает кристаллический характер, образуя своеобразную «ледяную оболочку, строение которой в значительной мере определяется геометрическим распределением зарядов на поверхности.

Л. Полинг указал на возникновение водородных связей между молекулами воды и гидроксилами на поверхности глинистых частиц [42]. На различные пути образования подобных комплексов за счет частичной протонизации водорода поверхностных гидроксилов на примере кремнегеля указывали А. В. Киселев [24, 25] и С. П. Жданов [19]. Большое значение имеет и связывание воды атомами кислорода базальных плоскостей, отмеченное Д. Гизекингом. Таким образом, гидратация является универсальным механизмом компенсации силового поля частиц.

Вода, связанная с поверхностью, обладает рядом аномальных свойств, обусловленных своеобразием ее структуры и интенсивностью связей. К числу этих особенностей относятся:

Аномальная плотность. Ранние исследования приписывали связанной воде значительно большую плотность, чем капельно-жидкой. По А. В. Раковскому, она лежит в пределах 1,28—2,452 г/см^3. По М. В. Чапеку, у первых порций воды, адсорбированной почвами, плотность 1,7 г/см^3. Для воды, связанной с кремнегелем, указывается плотность 1,027 (Г. Торп) и 1,285 г/см^3 (Д. Ивинг). По К. Сазерленду, кристаллизационная вода сульфата лития имеет плотность 1,31 г/см^3. Слои, сложенные мономерными молекулами воды, при самой плотной упаковке, по расчету Д. Бернала и А. Фаулера, должны иметь плотность 1,84 г/см^3.

В настоящее время поверхностные гидратные слои рассматриваются как значительно более рыхлые образования.

По С. Хендриксу и М. Джефферсону, молекулы воды с тетраэдрически размещенными зарядами скрепляются водородными связями в гексагональные сетки, растянутые вдоль поверхности частиц, но лишь $^1/_4$ водородных атомов связывается поперечными мостиками с атомами кислорода на базальных поверхностях. У каолинита и галлуазита подобные связи осуществляются с гидроксильными слоями. Схема Г. Масея предполагает еще более рыхлое строение поверхностного гидратного слоя. Представления С. Хендрикса и М. Джефферсона и в меньшей степени Г. Масея подверглись критике из-за недооценки значения адсорбированных катионов и их гидратации, которым ряд авторов (Р. Маккензи, Г. Уокер и др.) приписывают ведущую роль в процессе связывания воды. Это было учтено Д. Мерингом, указавшим на примере Са-монтмориллонита, что в первую очередь адсорбированная вода образует октаэдрические слои вокруг обменных катионов. Существуют и другие концепции строения гидратных слоев (например Л. Баршад). Все они исходят

из предпосылок о кристаллохимической природе адсорбционного слоя, удерживаемого на поверхности частиц силами водородных связей, но расходятся в представлениях о его структуре. Ряд измерений показывает, что плотность гидратных слоев бентонита менее единицы или даже 0,73 г/см^3, что соответствует построениям Г. Масея.

Прочная связь воды в пограничном слое. Неоднократно делались безуспешные попытки отжать из глины воду, применяя давление до 1200 кгс/см^2 (А. Вестман, Ф. Нортон). Еще большие давления (до 20 тыс. кгс/см^2) использовали П. А. Крюков и Н. А. Комаров [33], показавшие, что отжимание воды сначала идет по линейному закону, а затем резко замедляется, выходя на асимптоту, причем перегиб наступает тем раньше, чем выше гидрофильность материала. Считают, что силы притяжения, действующие в гидратных слоях, достигают сотен тысяч, а иногда даже 1 млн. кгс/см^2.

Механические свойства и работа пограничных слоев. Прочные связи воды с поверхностью, закономерно усиливающиеся по мере приближения к ней, обусловливают появление у пограничных слоев упруго-пластических свойств: модуля сдвига, пределов упругости и текучести и т. п. Б. В. Дерягин, а также С. Бастоу и Ф. Боуден нашли, что слой толщиной 0,075 мк имеет уже свойства твердого тела. Позднее Б. В. Дерягин значительно уменьшил толщину этого слоя.

Термодинамически поверхностный слой является нескомпенсированным и свободная энергия его расходуется главным образом на тепло смачивания и на работу по дальнейшему распространению. Последнюю усиливают механические свойства пограничного слоя. По П. А. Ребиндеру, наиболее значительно двумерное давление, развиваемое первыми молекулярными слоями при встрече препятствий (зазоров), куда доступ этих слоев по стерическим причинам затруднен. У полимолекулярных слоев, расклинивающее давление которых изучалось Б. В. Дерягиным и М. М. Кусаковым, это действие значительно слабее, но оно достаточно для разрушения рыхлых коагуляционных сцеплений. Б. В. Дерягин [16] связывает расклинивающее давление не с механическими свойствами пограничного слоя или его аномальной вязкостью, а с термодинамическим равновесием между гидростатическим давлением в слое и давлением в объеме окружающей газовой среды. Работа пограничных слоев — главная причина набухания и пептизации.

Термодинамические особенности связанной воды. Тепловой эффект смачивания используется для оценки гидрофильности глин и у бентонитов может составлять 20—25 кал/г. Калориметрические и адсорбционные измерения согласуются между собой, что характеризует общность их механизма и позволяет рассчитать некоторые термодинамические функции системы. Ф. Д. Овчаренко [39] и О. Д. Куриленко [34] показали, что переход воды из неупорядоченного состояния в объеме в ориентированное в адсорбционном слое сопровождается изменением термодинамических параметров, в ча-

стности энтропии. По мере роста адсорбции энтропия вновь увеличивается, что характеризует большую свободу молекул в полимолекулярных слоях. Максимумы энтропии и теплот адсорбции соответствуют гидратации незначительной части поверхности видимо наиболее энергетически активной, когда заполнение емкости монослоя, по С. Брунауэру, П. Эмету и О. Теллеру, еще не достигается. При этом правильнее говорить не о сплошных, а о дискретных слоях, как это и предусматривается кристаллохимическими схемами Джефферсона — Хендрикса, Масея, Баршада, Меринга и др.

Теплота смачивания характеризует различия гидрофильности глинистых минералов и значения ее расходятся в 10—20 раз (табл. 1). Наименее гидрофильны каолин и галлуазит, теплота смачивания которых 0,5—2,5 кал/г. Гидрослюдистые глины, палыгорскит и другие имеют промежуточные значения теплот смачивания между монтмориллонитом и каолинитом. Теплота смачивания зависит и от катиона, насыщающего обменный комплекс. Ф. Д. Овчаренко [39] показал, что у кальцийзамещенных бентонитов тепловой эффект на 6—10 кал/г больше, чем у натриевых бентонитов. Подобные величины были найдены и другими исследователями (Г. Янертом, В. Пейтом). Это дает Ф. Д. Овчаренко основания утверждать о большей гидрофильности кальциевых глин. Подобный вывод не противоречит распространенным представлениям, если иметь в виду, что метод теплот смачивания измеряет экзотермию гидратации первых, связывающихся поверхностью слоев. Р. Грим и Ф. Катберт показали, что частицы Ca-монтмориллонита окружены приблизительно четырьмя слоями связанной воды, в то время как частицы Na-монтмориллонита только тремя. Однако при избыточном оводнении более отдаленные слои адсорбированной воды Ca-глин связаны менее прочно и действие молекулярных сил прекращается скачком на расстоянии 15 Å, тогда как у Na-монтмориллонита ориентировка молекул наблюдается на расстоянии более 100 Å (около 40 молекулярных слоев). Суммарное оводнение натрийзамещенных глин за счет связанной и диффузноориентированной воды поэтому больше, чем у кальцийзамещенных. Это является причиной повышенного набухания и пластичности натриевых глин и склонности их к неограниченному диспергированию в воде, в то время как повышенная гидрофильность кальциевых глин проявляется при дефиците влаги.

Термодинамическим параметром является также упругость пара, которая у связанной воды ниже, чем у капельно-жидкой.

У связанной воды резко выражены криоскопический и эбулиоскопический эффекты. Согласно Г. Бойюкосу связанная вода не замерзает даже при —78° С и объем ее при охлаждении не изменяется. Аномалия свойств проявляется и в уменьшении теплоемкости связанной воды. По О. Д. Куриленко [34], она меньше единицы, по П. И. Андрианову, а также Ульриху, около 0,7. По нашим данным [35], это практически не сказывается на теплоемкости бурового раствора.

Таблица 1

Коллоидно-химические свойства различных глин

Глина	Структура	Емкость обмена, мг-экв/100 г		Максимальное набухание, %	Период набухания, сутки	Теплота смачивания, кал/г	pH суспензии	Выход раствора (при $T = 25$ °С), м³/т
		катионная	анионная					
Бентонит натриевый	Слоистая подвижная пирофиллитовая	60—150	5—30	>2000	30—40	10—15	8,0—9,5	18—10
Каолин	Слоистая	3—15	5—20	200—400	0,2	0,5—2,5	6,5—7,5	2—1,5
Галуазитовая	Слоистая, трубчатая	3—10	80—120	100—300	0,2	—	6,5—7,5	2—1,5
Гидрослюдистая	Слоистая смешанного типа	10—40	5—30	100—600	0,2—2	3—12	6,5—7,5	2—4
Палыгорскит	Волокнистая, амфиболовая	20—30	—	400—600	2—3	5—12	6,5—7,5	4—6

Аномалия растворимости. Связанная вода теряет растворяющую способность. Это используют для оценки гидрофильности и определения связанной воды путем измерения отрицательной адсорбции по увеличению концентрации индикатора — сахара, глюкозы [18], хлористого натрия, кальция или других солей [17]. На этом же основаны так называемый метод третьего компонента [15] и оценки по изменению растворимости сульфата натрия с радиоактивным изотопом S^{35}, предложенные М. П. Воларовичем.

Измерения отрицательной адсорбции производились нами при исследовании механизмов стабилизации и коллоидной защиты. Было установлено, что общее количество связанной воды (нерастворяющий объем) весьма значительно и составляет до $^1/_4$ водной фазы бентонитовых суспензий. Поэтому при адсорбционных измерениях необходимо учитывать количество связанной воды, что обычно игнорируется.

Уже небольшое засоление резко снижает гидрофильность. У 3%-ных суспензий аскангеля 0,1% соли снижает содержание связанной воды до 7,4%, а 0,5% соли — до 3,4%. При 10% соли в связанном виде находится лишь 1,72% всей воды системы. Снижение толщины гидратных слоев облегчает адсорбцию, существенно сказываясь на механизме защитного действия.

Диэлектрические свойства связанной воды. Связанная вода имеет меньшую диэлектрическую постоянную, которая при достаточно высоких частотах в среднем равна 2,2. По мере увеличения гигроскопичности, как показал С. И. Долгов, соответственно снижается и ее электропроводность. О. Д. Куриленко объясняет это тем, что

при высокой частоте в дипольной ориентации не принимают участия не только глинистые частицы и макромолекулы полимеров, но и связанная ими вода. Это позволяет оценивать гидрофильность глин и содержание связанной воды, получая значения, близкие к измеренным другими методами. В. Б. Ильин показал, что между теплотой смачивания и диэлектрической постоянной существует определенная зависимость.

В соответствии с потенциальной теорией адсорбции М. Поляни и работами С. Брунауэра, П. Эммета, О. Теллера и др. адсорбционные слои имеют полимолекулярный характер. Толщина их определяется равновесием между силами ориентации, затухающими по мере удаления от поверхности, и энергией теплового движения, господствующей в свободном объеме. Связывание воды при удалении от поверхности изменяется по экспоненциальному закону. Расстояние до того эквипотенциального уровня, на котором устанавливается это равновесие, является толщиной переходного (адсорбционного) слоя. Согласно М. Поляни, в этой области действуют закономерности гравитационного поля. Потенциал его в любой точке не зависит от температуры и присутствия посторонних молекул. Толщина адсорбционного слоя достаточна, чтобы приложить к нему уравнение состояния и термодинамические методы расчета.

Границы этого слоя имеют, однако, диффузный характер. Это обстоятельство, а также неопределенность самого термина «связанная вода» и методов ее измерения заставляют различать «твердую», или «ледяную», воду и «рыхлую» воду диффузных слоев. Это подтверждают и данные ИК-спектроскопии. «Твердая» вода первых слоев связана прочно и определяет величину теплоты смачивания. Рыхлосвязанная вода полимолекулярных слоев меньше отличается от капельно-жидкой, но также является «нерастворяющей» и оказывает влияние на физико-химическое поведение системы, определяя, в частности, объем воды, поглощаемой при набухании. Концепция о двух видах связанной воды позволяет избежать противоречивых трактовок различных эффектов, например о влиянии на гидрофильность обменных катионов.

Дегидратация глин также отличается рядом особенностей, что имеет большое технологическое значение, например для производства глинопорошков, а также как метод исследования глинистой фазы. Свободная вода удаляется высушиванием при 100° С, но связанная вода выделяется при этом лишь частично, удерживаясь до 300° С. Опыты Ф. Д. Овчаренко показали, что в интервале 110—300° С у монтмориллонита удаляется дополнительно около 2% связанной воды, у монотермита — 1%, у каолинита 0,6%. В интервале 60—75° С имеет место дегидратация галлуазита с сокращением межпакетных расстояний с 10,1 до 7,36—7,9 Å, что соответствует потере от 2,5 до 3,5 молекул воды, но окончательная дегидратация, характеризующаяся межпакетным расстоянием 7.2 Å, происходит лишь при 400° С.

Дифференциальный термический анализ обнаруживает эндотермические эффекты, характеризующие энергию удаления адсорбированной воды. У каолинита соответствующие кривые при низких температурах максимумов не имеют. Лишь при 400° С за счет ОН-групп решетки начинается дегидратация, заканчивающаяся в зависимости от степени окристаллизованности при 525—600° С. Последние 2—3% воды, по К. Россу и П. Керру, исчезают при 750—800° С.

На термограммах монтмориллонита С. Хендрикс с сотрудниками отмечают три эндоэффекта. Первый, при котором выделяется значительное количество воды, соответствует дегидратации поверхности и удалению влаги из межпакетных промежутков, уменьшающихся до 9,4Å. Кривые дегидратации имеют S-образный вид и зависят от природы адсорбированных ионов, характера сушки, относительной влажности и других факторов. Отсутствует четкая граница между окончанием выделения межслоевой воды и началом потери гидроксилов, соответствующим второму эндотермическому пику, приблизительно при 300° С. Третий эндоэффект при 800—900° С Р. Грим и В. Бредли объясняют разрушением кристаллической решетки, Г. Пейдж — потерей гидроксилов, связанных с магнием, находящимся в октаэдрической координации, а Д. Мак-Конелл — потерей гидроксилов тетраэдрических слоев.

Минералы, подвергшиеся подобной термической обработке, способны в той или иной мере к регидратации. Бентониты, у которых удалена вся межслоевая вода, регидратируются с большим трудом. Этот факт имеет большое значение при производстве глинопорошков.

Увеличение влажности глин происходит путем всасывания воды и развития набухания. Это сопровождается разрастанием полимолекулярных слоев и ослаблением внутриструктурных связей. Набухание является основной причиной пептизации глинистых агрегатов, подготавливающей переход их в суспендированное состояние при избытке воды.

Всасывание является капиллярным механизмом, обеспечивающим проникновение дисперсионной среды, вытеснение воздуха из пор, смачивание внутренних поверхностей раздела, размягчение контактов между частицами. В открытых порах всасывание определяется капиллярными силами, в закрытых — развивается адгезионное давление. Как и обычное смачивание, всасывание осложнено гистерезисными явлениями, влиянием дисперсности и пористости, полярностью поверхностей, их загрязненностью, кинетическими факторами и т. п. Результатом этого является растягивание процесса во времени и трудность достижения равновесных состояний.

Всасывание следует рассматривать не как самостоятельный процесс, не зависимый от набухания и конкурирующий с ним, а как первую его стадию, тем более длительную, чем выше лиофильность. По мере развития набухания происходит перестройка структуры, разрушение пор и переукладка частиц, сопровождающаяся усадкой. У тощих, дилатантных материалов это проявляется достаточно отчет-

ливо. У более пластичных объектов первоначальная усадка маскируется, а затем в результате гидратации с избытком перекрывается увеличением объема. При этом возникает новая структура, близкая к той, которая имеет место в суспензии, и отличающаяся от нее лишь частотой контактов. К такой системе понятие пористости уже не приложимо. Присутствующая в ней иммобилизованная вода служит источником дальнейшей гидратации глубинных зон глинистых частиц. Система эта является термодинамически равновесной. Возникающий в результате развития гидратации дефицит воды в ней

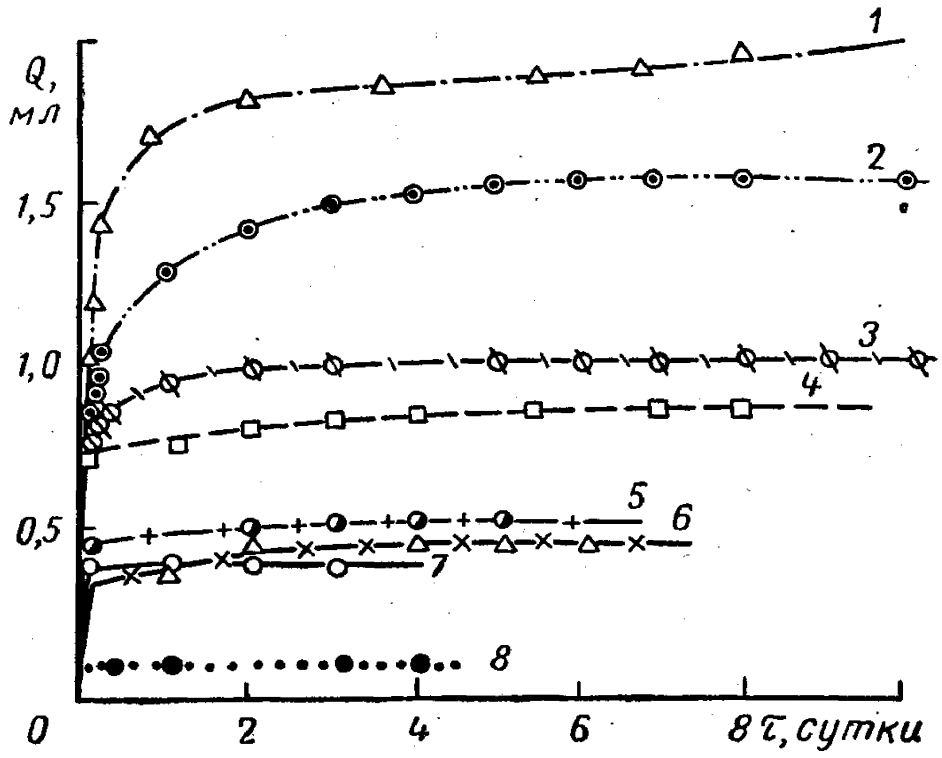


Рис. 5. Изотермы набухания глин.

1 — джебелит; *2* — джебелит (верхний слой); *3* — муслюмкинский суббентонит на растворе пирофосфата натрия; *4* — джебелит диализованный; *5* — муслюмкинский суббентонит; *6* — джебелит на 5%-ном растворе соли; *7* — каолин; *8* — кварц.

восполняется из окружающей среды осмотическими силами. Такой механизм типичен для лиофильных объектов и принципиально подобен у бентонита, набухающего в воде, и у каучука, набухающего в бензоле. Это наглядно иллюстрируют кинетики набухания различных глин (рис. 5 и 6) [26, 30].

Каждая из кривых имеет две отчетливо выраженные области: крутой участок водопоглощения, определяющегося всасыванием, и пологий, выходящий на асимптоту, — собственно набухание. Всасывание заканчивается практически в первые 20—30 с, лишь у весьма гидрофильных глин растягиваясь на более длительный срок. При этом уменьшаются угол восходящего участка и абсолютные значения первоначального водопоглощения. Причина этого в образовании водонепроницаемых набухших слоев на частицах, тормозящих дальнейшее оводнение, проходящее путем отсасывания жидкости

менее набухшими внутренними слоями от более набухших внешних слоев. Подобные затруднения искажают и пологие участки кривых изменяя их углы наклона и затягивая наступление равновесного состояния предельного набухания.

Измельченный кварцевый песок не набухает и водопоглощение его ограничивается начальной стадией — капиллярным всасыванием, заканчивающимся уже в первые 5 с. Сходна с ним кинетика набухания малогидрофильных глин, например, каолина у которого процесс фактически заканчивается через 30—40 с. За последующий час водопоглощение возрастает менее чем на 10%, но из-за высокой дисперсности каолина и интракристаллического набухания его абсолютные значения поглощения воды у каолина приблизительно в 3—4 раза выше, чем у кварца.

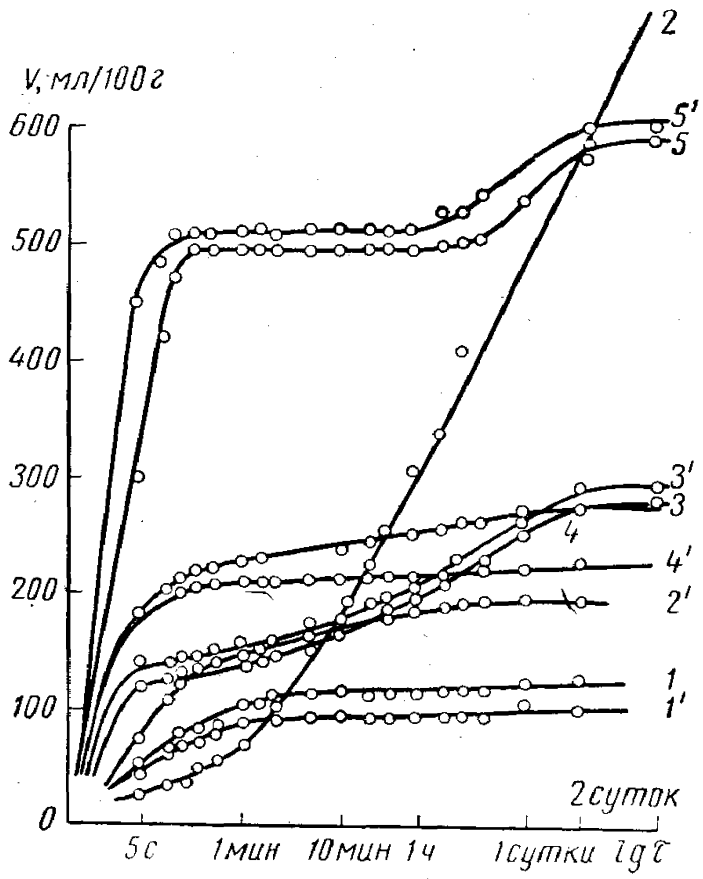


Рис. 6. Изотермы набухания глин в дистиллированной и соленой воде.

1—5 — в дистиллированной воде: *1* — кудиновская глина; *2* — аскангель; *3* — аттапульгит (США); *4* — «горная кожа» (Зеравшанский хребет); *5* — палыгорскит («горное дерево» — Горьковская область); *1'*, *2'*, *3'*, *4'*, *5'* — то же при набухании в 10%-ном растворе соли.

Резко отличается кинетика набухания минералов с подвижной кристаллической решеткой. Максимумы набухания бентонитов могут превышать 2000% объемн., но в начальные сроки набухание бентонитов по описанным выше причинам отстает от набухания малогидрофильных глин. Лишь через 2—4 недели кривые приобретают асимптотический характер. Если у минералов с неподвижной кристаллической решеткой основную роль играет проникновение воды в межкристаллическое пространство (интракристаллическое набухание), то у монтмориллонита преимущественное значение имеет проникновение воды в межпакетные промежутки (интеркристаллическое набухание). Распространение в них полимолекулярных слоев и расширение решетки хорошо фиксируются рентгенографически. В результате ослабляются силы, скрепляющие пакеты, и создаются предпосылки для пептизации отдельных пачек — самопроизвольно, под влиянием теплового движения, или от внешних механических усилий (растирания, перемешивания).

Фактором, стимулирующим набухание, является нагревание, облегчающее проникновение воды, тем более что при этом

ослабляются внутрикристаллические контакты. Пептизация материала при нагреве происходит значительно полнее и быстрее.

Помимо кинетических и кристаллохимических факторов большое значение имеет состав обменного комплекса. У кальциевого муслюмкинского суббентонита максимум водопоглощения 540% объемн., а при замене натрия кальцием — 1045% объемн. [26]. Рост набухания свидетельствует о разрастании полимолекулярных периферийных слоев.

Отрицательно сказываются на набухании снижение pH и солевая агрессия. Максимум набухания аскангеля в пресной воде 1770%, а в солевой в 10 раз меньше. Меняется и кинетика процесса. Исключением является палыгорскит, одинаково хорошо набухающий в пресной и соленой воде (см. рис. 6). Изотермы набухания его носят своеобразный ступенчатый характер, что, видимо, объясняется чередованием двух эффектов: заполнения межагрегатных промежутков и заполнения внутрикристаллических каналов. Как видно из графика, второй эффект затруднен и наступает, лишь когда весь материал пропитан водой и межкристаллические связи ослабли. Различия максимумов набухания в соленых и пресных средах могут служить мерой чувствительности глин к солевой агрессии [30].

К. Ф. Жигач с сотрудниками [21, 22] и В. Д. Городнов [8, 9, 10], используя модифицированную методику А. М. Васильева, показали пропорциональность между пористостью и набуханием глин и усиление набухания при повышенных температурах и давлениях. В соответствии с принципом Ле-Шателье, этот вывод справедлив при всестороннем сжатии, поскольку набухание сопровождается уменьшением суммарного объема (контракцией), но он не оправдывается, если сохраняется возможность передвижения воды. В этом более типичном для условий скважины случае, как показал в свое время Р. Позняк, давление уменьшает набухание.

Постепенное оводнение глин, переход их от твердых и хрупких тел через пластичные пасты к жидко-текучей консистенции характеризуется изменениями физико-механических свойств системы и широким диапазоном градаций каждого из переходных состояний. Так, область пластичных паст охватывается известными критериями Аттерберга (нижние и верхние пределы пластичности, пределы усадки, липкости, текучести). Эти критерии, как и ряд других: влажность размокания, число пластичности, максимальная молекулярная влагоемкость, — являются эмпирическими, зависящими от развития структурообразования в системе.

Коагуляционные структуры, носящие у сухой глины псевдоконденсационный характер, приближают ее по прочности к бетону (150—180 кгс/см^2). При гидратации по мере размягчения контактов между частицами прочность резко падает. У суспензий она на 8—9 порядков меньше, чем у сухой глины. В то же время, если у паст понятие тиксотропии теряет смысл, у суспензий тиксотропия в значительной мере определяет их поведение. П. А. Ребиндер показал, что прямые измерения прочности структур позволяют устранить

ту путаницу, которая возникла в грунтоведении и смежных с ним отраслях в результате использования эмпирических показателей.

Большим своеобразием обладают оптические свойства глинистых суспензий — двойное лучепреломление, электрооптический и магнитооптический эффекты. Эти свойства обусловлены сильно выраженной анизодиаметричностью частиц твердой фазы, установлением между ними связей и некоторой упорядоченности под влиянием течения, а также электрического или магнитного поля.

Способность глинистых частиц к двойному лучепреломлению усиливается по мере проникновения воды (или органической жидкости) между слоями кристаллической решетки. Этот эффект, по Г. Амброну и А. Фрею, тем интенсивнее, чем больше интеркристаллическое набухание и чем больше разница коэффициентов преломления среды и дисперсной фазы. В глинистых суспензиях двоякое лучепреломление между скрещенными николями отсутствует. Молекулярное движение и отсутствие ориентации частиц делает эту систему статистически изотропной. Однако при течении вследствие ориентации вытянутых плоских или нитеобразных частиц наблюдается поляризация проходящего света. И. Лэнгмюр на этом основании сделал заключение о форме частиц в суспензии бентонита. Е. Гаузер с сотрудниками показал наличие отчетливого двойного преломления уже при крайне малой скорости течения суспензии высокодисперсного бентонита, совершенно прозрачной и практически не отличающейся от воды по вязкости и поверхностному натяжению. Этот эффект был предложен для гидравлических и аэродинамических исследований обтекания.

Еще больше ориентирующее действие электрического поля. Возникающая при этом поляризация света — эффект Керра, практически безынерционна, т. е. способна следовать за очень быстрыми переменами внешнего поля. Время ориентации (или дезориентации) частиц среды при наложении внешних влияний составляет всего около 10^{-10} с, а иногда даже меньше. Замечателен тот факт, что постоянная Керра, которая может рассматриваться как мера анизотропности среды, обеспечивающей сдвиг фаз поляризованного света, у бентонитовых суспензий на 10^7—10^8 порядков больше, чем у всех других жидкостей, в том числе нитробензола, у которого эта величина максимальна ($B = 2 \cdot 10^{-5}$ CGSE) [58]. Постоянная Керра увеличивается с уменьшением длины волны и сильно уменьшается от дезориентирующего влияния нагревания. Большую перспективность электрооптических методов исследования показали Ч. Маршалл, Г. Муллер, Ф. Нортон и некоторые другие авторы.

Аналогично эффекту Керра двойное лучепреломление в магнитном поле — явление Коттон — Мутона. Если анизотропные частицы обладают постоянным магнитным моментом, наложение достаточно сильного магнитного поля обеспечивает создание искусственной макроанизотропии. Однако постоянная C и смещение фаз поляризованного света в этом случае значительно меньше, чем в эффекте Керра.

Производство и применение глинопорошков

Исходными материалами для буровых растворов являются глины — комовые или порошкообразные, перерабатываемые непосредственно на буровых или централизованными установками — глинозаводами. Около 50% всего объема буровых растворов получают за счет перехода в суспензию выбуренной породы (самозамес), но и в этом случае для приготовления исходного раствора используют, как правило, привозные глиноматериалы. Наиболее эффективны для этой цели бентонитовые порошки. Технико-экономическими преимуществами их являются: облегчение и ускорение приготовления растворов, поскольку этот процесс может быть легко механизирован; устранение необходимости иметь собственные карьеры. Использование стандартного и высококачественного сырья позволяет снизить расходы материалов в 5—9 раз, получать растворы заданных свойств и легко их регулировать. Эти преимущества особенно возрастают при использовании бентонитовых порошков с высокими выходами раствора, до 18 м³/т, в то время как у обычных глин выход раствора 2—3 м³/т.

Недостатком бентонитовых порошков является то, что они дают суспензии малого удельного веса, весьма чувствительные к агрессивным воздействиям. В значительной мере это устраняется правильным нормированием удельных весов буровых растворов, естественным утяжелением за счет самозамеса и применением, в случае необходимости, порошков низкоколлоидальных глин с малыми выходами раствора. В США, наряду с бентонитом, производится некоторое количество такого рода порошков. Так, глинопорошок «Р-95» имеет при нормальной вязкости выход раствора 1,5 м³/т с удельным весом 1,45 гс/см³. Близкие показатели дают глинопорошки Охинского завода (Сахалин) и Нефтеабадского завода (Узбекская ССР). Повышенная чувствительность бентонитовых растворов к агрессивным влияниям пластовых вод и выбуренных пород устраняется защитными реагентами, без которых вообще нельзя обойтись в современном бурении.

В табл. 2 приведены разработанные ВНИИБТ технические условия на глинопорошки, а на рис. 7 показана зависимость между расходом глины, выходом раствора и удельным весом его. В качестве высшего сорта нормируется бентонит с выходом раствора 10 м³/т, что вызывает увеличенные расходы его по сравнению с американским акважелем (выход раствора 16 и даже 18 м³/т) и обусловливает необходимость дальнейшего повышения качества глинистого сырья. Применение низкосортных глинопорошков в 3—4 раза удорожает буровые растворы по сравнению с растворами из местных комовых глин. Опыт показал неэкономичность ряда заводов, построенных на низкокачественном сырье (Горбского, Волгоградского, Городищенского, Альметьевского).

В США сложился такой баланс производства глинопорошков: 70—75% высокосортные бентониты и 25—30% порошки из менее

Таблица 2

Технические условия на глинопорошки (ТУ-1964)

Сорт	Удельный вес бурового раствора (при вязкости 25 с по СПВ-5), гс/см³	Выход раствора из 1 т глинопорошка, м³	Остаток на сите (мокрый просев), %		Влажность, %	Содержание песка в глинистом растворе, %	
			№ 05	№ 0075		общее	в том числе отмытого
I	До 1,06	⩾10	0	До 10	5,0—8,0	До 0,8	До 0,5
II	Свыше 1,06 до 1,08	10—8,0	0	До 10	5,0—8,0	До 1,5	До 0,8
III	Свыше 1,08 до 1,15	8,0—4,0	0	До 10	5,0—8,0	До 3,0	До 1,5
IV	Свыше 1,15	<4	0	До 10	5,0—8,0	До 4,0	До 3,0

коллоидальных глин и глин специального назначения. К последним относится около 7% солеустойчивых порошков из аттапульгита. Высокие выходы раствора позволяют существенно уменьшить расходы глин на 1 м проходки.

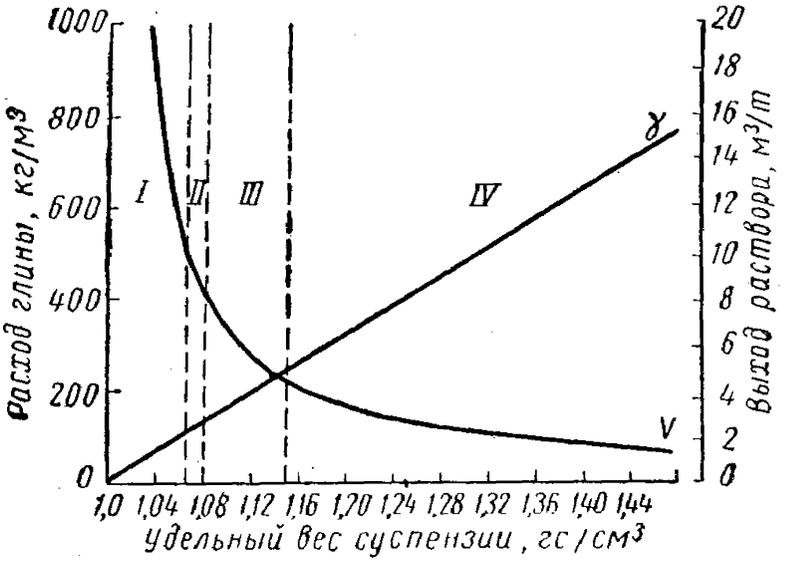


Рис. 7. Зависимость между расходом глины, выходом раствора и его удельным весом.

I, II, III, IV — сорта глинопорошков по ТУ-1964.

Месторождения бентонитов, расположенные в различных районах страны, описаны А. Л. Твалчрелидзе и Е. С. Филатовым, Ф. Д. Овчаренко, В. Т. Быковым, З. Г. Зульфугаровым, Н. В. Кирсановым. Обзор отечественных месторождений бентонитового сырья дан в работах М. С. Мерабишвили [37, 38]. Наибольший интерес представляют крупные залежи щелочных бентонитов в Закавказье — Асканское (Грузинская ССР) и Иджеванское (Армянская ССР) и на востоке Казахстана — Таганское. Другие месторождения Казахстана, Средней Азии и Закавказья (Заломенское, Келесское, Азкамарское, Джебелское, Ханларское, Гумбрийское) уступают им по качеству сырья, его загрязненности или мощности залежей. Перспективно бентонито-палыгорскитовое Черкасское месторождение УССР. Плиоценовые акчагыльские глины Прикамья и Поволжья (чистополь-

ские, нурлатские, смышляевские и др.) представляют собой кальциевые суббентониты с малыми выходами раствора, однако улучшающиеся при щелочной обработке. Практическое значение имеют вахрушевские бентониты (Сахалин), подсинские бентониты Хакассии и таль-юрахские бентониты Магаданской области.

Из зарубежных месторождений наиболее известны залежи в штате Вайоминг (США), бентонит которых, наряду с высокими выходами раствора, дает малые водоотдачи. Еще более коллоидальна магниевая разновидность бентонитов — гекторит из Калифорнии [13]. Высокими качествами обладает итальянский бентонит из Изола-ди-Понца, мосганемский бентонит (Алжир), бентонит из Квинсленда (Австралия).

В нашей стране первые труды о производстве глинопорошков относятся к 30-м годам (В. М. Николаев, 1932, П. И. Рожен, 1934), но лишь в 1946 г. была создана технология, положенная в основу действующих заводов. Производство глинопорошков сводится к сушке и измельчению глины. Несмотря на столь простую технологию, длительное время не было ясно, как проводить эти операции. Ухудшение качества растворов из глинопорошков даже после очень мягкой сушки при 70—80° С по сравнению с растворами, приготовленными из комовой глины, заставило пересмотреть утверждения о полной обратимости высушивания и увлажнения вплоть до температуры выделения кристаллизационной воды [36]. М. М. Гурвич и А. К. Мискарли [14] высказались поэтому вообще против производства глинопорошков. Однако имелись и противоположные мнения, что сушка и помол не ухудшают коллоидных свойств глин [41].

В связи с подобными противоречиями вопрос этот был специально исследован [28]. Было установлено, что критерием регидратации является не температура или длительность термообработки, а остаточная влажность. Существует предел обезвоживания, ниже которого качество растворов резко ухудшается. Чем гидрофильнее глина, тем ниже этот предел. Однако влияние остаточной влажности исчезает при достаточно интенсивном диспергировании в водной среде, например при растирании по Квирикашвили — Цуринову. Противоречивые выводы о влиянии сушки на качество глинопорошков объясняется различиями методов приготовления суспензий.

Трудности регидратации высушенных глин следует связывать с энергетической неравноценностью воды, удаляемой высушиванием. Вода, удерживающаяся на поверхности, удаляется легко. Более затруднено удаление межслоевой воды монтмориллонита или воды из внутренних каналов палыгорскита. При полном удалении межслоевой воды межпакетные промежутки сокращаются и аттракционные силы превалируют над дезагрегирующим действием воды регидратации. Это может быть устранено приложением внешних усилий либо действием реагентов, поверхностно-активных на границах раздела с глиной. Если эти факторы отсутствуют, регидратация проходит без затруднений лишь в том случае, когда в межслоевых

промежутках сохранилось некоторое количество воды, предотвращающей полное их смыкание [12].

Деформации кристаллической решетки при обезвоживании исследовались С. М. Юсуповой, установившей переход монтмориллонита в галлуазит при чередовании нагреваний и охлаждений. Р. Грим [12] указывает, что регидратацию затрудняет также продвижение в процессе сушки иона алюминия из решетки на обменные позиции. Вследствие ингибирующего действия его резко снижаются размокание, пластичность и т. п. Немалую роль играет и гидрофобизация адсорбирующимся воздухом поверхностей, оголяющихся при высушивании. А. В. Думанский [18] экспериментально показал значительное уменьшение теплот смачивания адсорбентов (торфа, силикагеля, почв) в присутствии адсорбированного воздуха. По данным Ф. Д. Овчаренко [39], у глин теплота смачивания в этом случае уменьшается от 5 до 15%.

Отсюда следует практически важный вывод поддерживать остаточную влажность глинопорошков как можно дальше от нижнего предела — влажности, при которой начинается заметное снижение выхода раствора, и как можно ближе к верхнему пределу — наибольшей влажности, при которой глину можно перемалывать без налипания. Такой оптимум остаточной влажности лежит в пределах 4—8% [28]. У палыгорскита оптимум влажности выше, что обусловлено особенностями его строения.

Существуют противоречия и по вопросу об измельчении высушенной глины. Различные инструкции и технические условия предусматривают максимальную дисперсность. В то же время наши опыты показали, что увеличение тонкости помола не только не улучшает качество растворов, но зачастую даже снижает его. К такому выводу пришли и другие исследователи (Н. Н. Беллер, Г. Н. Хангильдин). Это связано с уменьшением гидрофильности порошков адсорбирующимся воздухом и частичным разрушением кристаллической решетки минералов (глава III). Подобные эффекты преобладают над фактором повышения удельной поверхности, улучшающим размокание порошка. Сторонники тонкого измельчения аргументируют свои требования ссылками на зарубежные нормы. Действительно, по кондициям американских фирм «Бароид» и «Магкобар» высшие сорта глинопорошков на 90—99% проходят через сито 200 меш, что соответствует величине частиц не более 75 мк. Достижение такой дисперсности вызывает значительные технологические и производственные трудности. Однако столь высокие требования относятся к мокрому просеву, характеризующему дисперсность свежеприготовленной суспензии, резко отличающейся по своему дисперсионному составу от исходного порошка. Ситовой анализ глинопорошка Константиновского завода при сухом просеве дает на сите № 0075 (200 меш) остаток 88,73%. При мокром просеве остаток на том же сите 1,1—1,5%. В первом случае порошок должен быть признан совершенно неудовлетворительным, во втором — отвечаем самым строгим требованиям.

Поэтому в технических условиях (ТУ-1964) было введено измерение дисперсности глинопорошков путем мокрого просева, более отвечающего практике применения буровых растворов. Это позволяет поддерживать качество глинопорошков на требуемом уровне, резко увеличить производительность помольного парка и снизить его энергоемкость.

На стадии помола осуществляется химическая обработка глинопорошков, имеющая большое значение для повышения их эффективности. Обычно это осуществляется добавками в мельницу 2—4% кальцинированной соды, особенно полезной для глин с преимущественным содержанием кальция в обменном комплексе. Обработка кальциевых бентонитов (асканглины) позволяет повысить выход раствора с 6—8 до 9—10 м³/т.

На многие глины, в частности на суббентонит Прикамья и Поволжья, едкий натр действует эффективнее соды. На этом было основано предложение готовить, используя кирпичеделательное оборудование, щелочные глинистые препараты в виде брикетов [20, 27]. Выход раствора из них, по сравнению с комовой глиной, повышался с 3—4 до 6—7 м³/т. Производство брикетов было прекращено из-за трудностей переработки глины в пластичном состоянии и последующей подсушки.

Введение соды или щелочи дает все же сравнительно ограниченный эффект, особенно в случае натриевых бентонитов. Существуют и другие методы повышения выхода раствора путем добавления в бентонитовые порошки силиката натрия (Р. Кросс), алюмината кальция (В. Гиршман), окиси магния (Р. Кросс), перманганата (Г. Ратклиф), виниловых (или бутиленовых) сополимеров с малеиновым ангидридом (Ф. Турнер и Э. Диллон), этих же сополимеров с диаллиловым эфиром (В. Джонсон). Комбинированные обработки глинопорошков небольшими количествами окиси магния и защитных коллоидов типа КМЦ, гипана, метаса позволяют повысить выход раствора бентонитов от 7—10 до 15—18 м³/т и снизить их чувствительность к агрессивным воздействиям электролитов.

На рис. 8 приведена технологическая схема производства глинопорошков, применяемая на существующих заводах, хотя на каждом из них имеются свои особенности. В первую очередь это относится к линиям химической обработки. На некоторых заводах вызывает затруднения организация сырьевого хозяйства, связанная с поставками недоброкачественного сырья, перебоями в снабжении, особенно при отрыве завода от карьера, трудностями переработки смерзшейся глины, неравномерной влажностью сырья, дезорганизующей процесс сушки. Для упорядочения сырьевого хозяйства необходимы тщательный отбор и сортировка добываемой глины непосредственно на карьере, создание 4—6-месячных запасов глины на заводе в крытых механизированных складах. Это обеспечивает бесперебойную работу завода в зимний период и во время бездорожья и облегчает выравнивание влажности сырья. Распространенным недостатком является плохая подготовка сырой глины к сушке. Практика

показала необходимость установки перед стругачами (тонгобелями) зубчатых вальцодробилок. Качество измельчения и производительность помольных цехов улучшаются при введении стадии

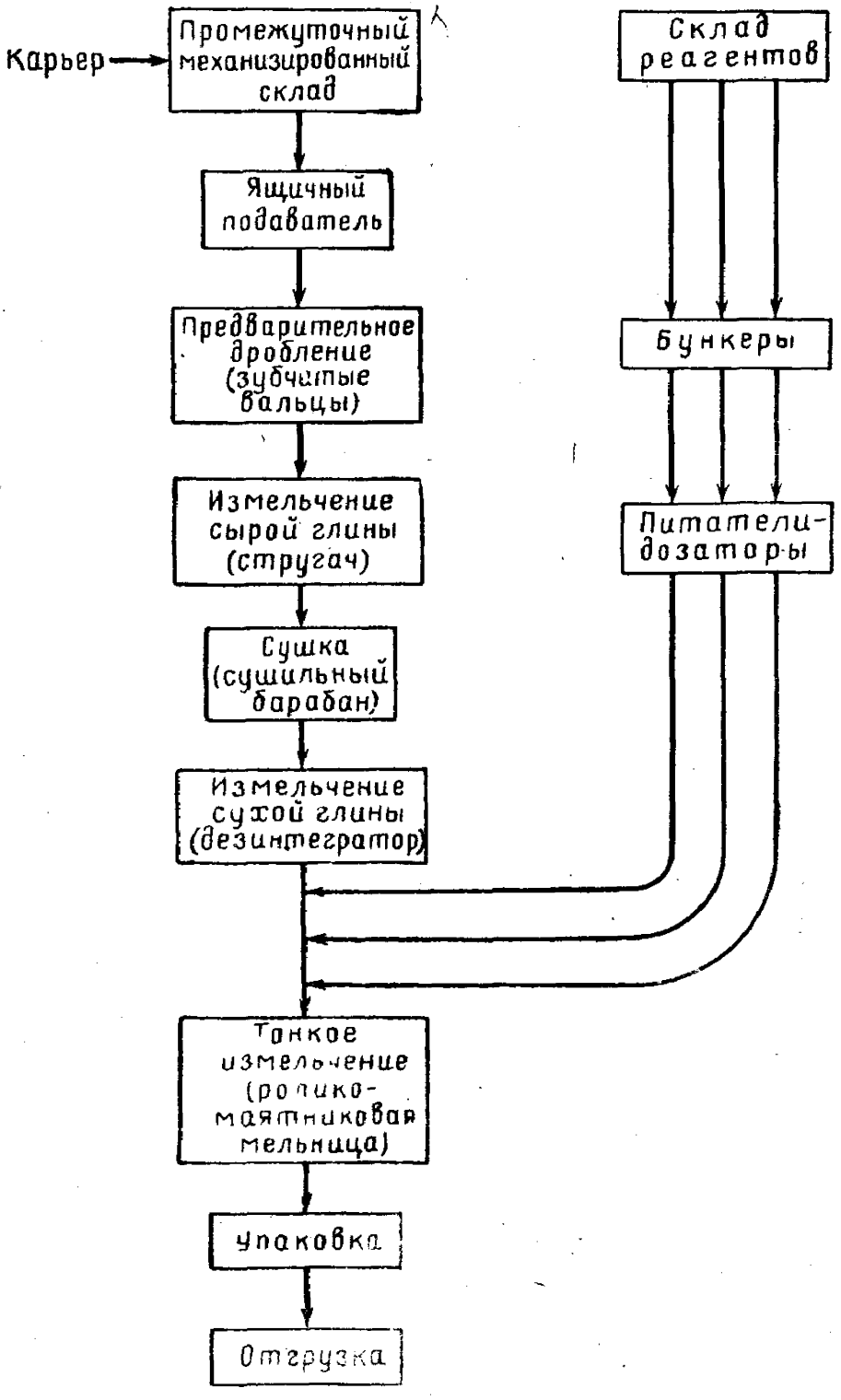


Рис. 8. Технологическая схема производства глинопорошков.

промежуточного измельчения высушенной глины перед ролико-маятниковыми мельницами. Существенное значение имеет также, особенно при химической обработке, надежная аспирация.

УТЯЖЕЛИТЕЛИ БУРОВЫХ РАСТВОРОВ

Аномально высокие пластовые давления, встречающиеся при бурении в осложненных геологических условиях, зачастую значительно превышают гидростатическое давление бурового раствора. Поэтому для предотвращения водо-газо-нефтепроявлений раствор необходимо утяжелять, чтобы, в соответствии с действующими правилами по бурению, иметь превышение гидростатического давления над пластовым не менее 10%. Значительное утяжеление бывает необходимо и при бурении в соляных толщах для подавления пластического течения соли.

Удельный вес обычно применяемых растворов, с учетом их естественного утяжеления выбуриваемой породой, чаще всего колеблется в пределах 1,2—1,3 гс/см^3. Применение реагентов-понизителей вязкости, малоколлоидальных глин и ингибированных растворов позволяет повышать глиноемкость и удельный вес до 1,4, а в отдельных случаях даже больше. Однако, как правило, начиная с удельного веса 1,35 гс/см^3, а иногда и раньше, необходимо уже применять утяжеляющие добавки — барит, железные руды и их концентраты.

Практически достигаемое утяжеление не превышает 2,3 гс/см^3, хотя в лаборатории могут быть получены буровые растворы удельного веса 2,5—2,8 гс/см^3. Гидростатические давления бурового раствора удельного веса 1,1—2,3 гс/см^3 достаточны для преобладающего большинства скважин. Лишь в очень редких случаях в районах интенсивного вулканизма и высоких газовых факторов, а также для получения пакирующих или «задавочных» жидкостей требуется повышение их удельного веса до 2,8—3,0 гс/см^3 и более.

Расходы утяжелителей весьма значительны и порой достигают 5—10 тыс. т на одну скважину. Потребность в утяжелителях в СССР в 1970 г. составила 1,7 млн. т. Более $^1/_3$ этого количества приходится на Азербайджан. В США на побережье Мексиканского залива 60—80% стоимости растворов составляют расходы на утяжелители [29]. Опыт, однако, показывает, что значительную экономию утяжелителя обеспечивает повышение его качества, строгое нормирование удельных весов буровых растворов, борьба с потерями и высокий уровень химической обработки. Последний фактор имеет большое значение в связи с существенным изменением свойств и поведения утяжеленных буровых растворов из-за появления больших количеств новых компонентов. Весовое содержание твердой фазы (утяжелителя и глины) может доходить до 75%, а заполнение ею объема раствора превышает 20%. Растворы должны при этом, сохраняя хорошую подвижность, обладать настолько прочной структурой, чтобы удержать во взвешенном состоянии частицы утяжелителя с удельным весом более 4 гс/см^3. Совместить эти требования можно лишь путем химической обработки. Основной задачей ее является обеспечение максимальной глиноемкости, с тем чтобы суспензия разбавлялась как можно меньшими добавками жидкости.

Повышение качества утяжелителя позволяет с минимальными добавками его получать растворы заданных удельных весов. Однако одним только повышением удельного веса утяжелителя этого достичь, зачастую, нельзя. Ряд минералов и руд имеет большой удельный вес, но непригоден для утяжеления. Это определяется физико-химическими свойствами материала, в частности его гидрофильностью. Повышение ее превращает утяжелитель из наполнителя в активный компонент, усиливает структурообразование и загущение. Снижение гидрофильности также сказывается на утяжеляющей способности, вызывая кинетическую неустойчивость, разделение фаз и выпадение осадков. Для удержания такого утяжелителя необходимо, чтобы суспензия имела более прочную структуру.

Для оценки утяжеляющей способности наиболее пригоден практический критерий предела утяжеления, т. е. того максимального удельного веса, при котором, несмотря на введенный утяжелитель, еще сохраняется заданная консистенция бурового раствора. Этот технологический показатель позволяет сравнивать потенциальные возможности различных утяжелителей.

Упрощенно утяжеляющая способность определяется по максимально возможной добавке утяжелителя, но она зависит от свойств и концентрации глины в исходном растворе. По методике ВНИИБТ, предел утяжеления определяют путем чередующихся утяжелений и разжижений до требуемой вязкости, рассчитывая при этом изменения состава раствора. Обычно уже на третьей-четвертой стадии устанавливаются равновесные концентрации глины, реагентов, утяжелителя. Измеренный при этом удельный вес характеризует предел утяжеления, зависящий от химической обработки и свойств глины, но уже не связанный с ее концентрацией в исходном растворе.

Количество утяжелителя, соответствующее пределу утяжеления, отличается от рассчитанного по формулам, таблицам и номограммам, приведенным в различных руководствах, исходящих из удельного веса утяжелителя. Расхождения между рассчитанными количествами и определенными по методу равновесных концентраций или по фактическим данным характеризуют физико-химическую активность материала.

Применяемые в бурении утяжелители можно разделить на три группы в зависимости от удельного веса: 1) $\gamma =$ до 3 гс/см^3; 2) $\gamma = 3{,}8$—$5{,}0$ гс/см^3 и 3) $\gamma = 6$—7 гс/см^3 и более. К первой группе относятся материалы низкого удельного веса (2,6—2,9 гс/см^3) со сравнительно небольшой гидрофильностью. Это малоколлоидальные глины, мергели, мел, известняк, трепел и др. Вследствие их инертности они могут быть введены в раствор в значительно больших количествах, чем обычная глина. Утяжелители этого типа имеют низкий предел утяжеления, обычно до 1,7 гс/см^3, и расходуются в больших количествах. Это обусловливает чрезмерно высокое содержание твердой фазы, что отрицательно сказывается на эффективности бурения. Обычно выгоднее даже при малом утяжелении добавлять небольшие количества высококачественного утяжелителя,

чем большие количества низкосортного. Это показал, например, опыт применения так называемых «тяжелых» глин в Краснодарнефти или комбинированных известняково-железистых утяжелителей в Азербайджане. Применение утяжелителей этого типа допустимо лишь при малых степенях утяжеления, нехватке более эффективных утяжелителей и снабжении буровых очень дешевыми материалами, как, например, на востоке УССР, где применяют белгородский порошкообразный мел. Но и в этом случае отмечается перерасход химических реагентов.

Большее значение имеют добавки подобных утяжелителей в растворы на нефтяной основе. В отечественной практике для утяжеления их до 1,1—1,3 гс/см³ служат известь и цемент, за рубежом — карбонатные породы. Потребление для этой цели измельченных устричных ракушек составляет в США 2,5 тыс. т в год [24]. Средством утяжеления инвертных эмульсий и растворов с малым содержанием твердой фазы является также их засоление, позволяющее поднять удельный вес на 0,1—0,2 гс/см³.

Вторым и основным видом утяжелителей являются материалы с удельным весом 3,8—5,0 гс/см³. К их числу относятся железистые утяжелители и барит.

Первоначально поставлялись высокосортные железистые утяжелители из месторождений Криворожья (мартитовые руды — «синька», а также мартито-гидрогематитовые — «краска-синька» и гидрогематитовые — «краска») и Курской магнитной аномалии (магнетитовый концентрат Южно-Коробковской обогатительной фабрики и лебединские гематитовые руды). В настоящее время основным источником железистых утяжелителей являются концентраты бедных гематитовых и магнетитовых руд Криворожья. Меньшее значение имеют магнетитовые концентраты неоднородных дашкесанских руд (Азербайджанская ССР), содержащих примеси сульфидов и глин.

Характеристика железистых утяжелителей, применяемых в отечественном бурении, приведена в табл. 3, а технические условия на них в табл. 4.

В ряде случаев железистым сырьем для производства утяжелителей могут быть: карбонат железа — сидерит ($\gamma = 3{,}9$ гс/см³, содержание железа до 48%), после обжига дающий окисные формы большого удельного веса, и бурый железняк, содержащий гидраты окисного железа — гетит и в особенности лимонит. Последний содержит до 12—14% воды и имеет удельный вес 3,3—4,0 гс/см³; преимущество его в малой абразивности — твердость лимонита по Моосу, в зависимости от степени гидратации, от 4 до 1. Утяжеляющая способность лимонита невелика. Для малых степеней утяжеления УфНИИ предложил шлаки медеплавильных заводов. В ограниченных размерах для утяжеления цементных растворов применяется обогащенный супсинский магнетитовый песок (ГрузССР), имеющий удельный вес 3,8—3,9 гс/см³.

Все чаще применяется баритовый утяжелитель, являющийся за рубежом практически единственным материалом для этой цели.

Таблица 3

Утяжелители буровых растворов

Утяжелители	Основной минерал	Содержание, %	Примеси	Удельный вес, гс/см³
Железистые				
Концентрат Южно-Коробковской ф-ки комбината «КМА-руда»	Магнетит	58—62	Кварц	4,40—4,60
Руда Лебединского месторождения КМА	Гематит	54—57	Глина	4,1—4,3
Концентрат $А_3$ГОК (Дашкесан, АзербССР)	Магнетит	53—55	Сульфиды гранат, кальцит	4,2—4,35
Агломерат офлюсованный Камыш-Бурунского комбината (УССР)	Магнетит (с фаялитом, ферритом, гематитом)	45—48	Силикаты кальция, известь	4,0—4,1
Концентраты криворожские (СевГОК, ЦГОК, ЮГОК, НКГОК, ИНГОК)	Магнетит	61—65	Кварц, силикаты, карбонаты	4,6—4,75
Криворожские руды УССР	Мартит, мартито-магнетит, гидрогематит-мартит, гидрогематит, гематито-мартит	55—69	Кварц, хлориты, алюмосиликаты, доломит, кальцит, серицит	4,2—5,1
Баритовые				
Концентрат «Ачполиметалла» (КазССР)	Барит	80—85	Кальцит, доломит, пирит	4,1—4,15
Концентрат салаирский (Кемеровская обл.)	»	79—80	Пирит (до 2—4%), кальцит, доломит, кварц	4,0—4,1
Концентрат карагайлинский (КазССР)	»	83—86	Кварц	4,0—4,1
Концентрат майкаинский (КазССР)	»	75—77	Гидроокислы железа, серицитовые сланцы, пирит	3,8—3,9

Барит, или тяжелый шпат, представляет собой безводный сульфат бария, кристаллизующийся в той же ромбической сингонии, что и сульфат кальция (ангидрит), но отличающийся от него структурой и размером кристаллов. Как и железистые утяжелители, барит обладает кристаллической решеткой с прочной ионной связью и максимально плотной упаковкой (координационное число — 12). Устойчивость решетки, образованной крупным комплексным анионом $[SO_4]^{2-}$, обеспечивается лишь при сочетании его с крупным двухвалентным катионом. Наибольший атомный радиус у бария (2,24 Å). У других катионов — стронция и свинца, образующих безводные сульфаты (целестин и англезит), — размеры атомов меньше (2,15 и 1,74 Å).

Таблица 4

Технические условия на утяжелители

Показатели	Баритовые утяжелители					Железистые утяжелители из магнетитовых концентратов для нефтедобывающей промышленности (ТУ-1966)
	Сорта по МРТУ-14-15-4-65				Норма США	
	высший	1-й	2-й	3-й		
Удельный вес, гс/см³, не менее	4,25	4,20	4,10	4,00	4,25	4,50
Содержание сернокислого бария (железа) в пересчете на сухое вещество, %, не менее	90,0	Не нормируется			94,0	60
Содержание влаги, %, не более:						
в подсушенном	5,0	5,0	5,0	5,0	1,5—3,0	—
в неподсушенном	14,0	14,0	14,0	14,0		12,0
Содержание примесей, %, не более:						
водорастворимых солей	0,30	0,35	0,40	0,45	0,01	0,30
в том числе Ca^{2+}	0,05	0,05	0,05	0,06	—	0,05
нерастворимых карбонатов	Не нормируется				0,1	Не нормируется
глины	Не нормируется				1,0	Не нормируется
Тонкость помола, остаток на сите, %:						
170 меш (0,088 мм)	10	10	10	10	—	4,0
200 меш (0,074 мм)	Не нормируется				0,05	—
250 меш (0,062 мм)	Не нормируется				—	6,0
325 меш (0,044 мм)	—	—	—	—	5,0	—
Фракций минус 5 мк, %, не более	8	10	15	20	—	8,0
Растекаемость по конусу АзНИИ, не менее	14	—	—	—	—	—
Испытания на буровых растворах:						
эффективность утяжеления бурового раствора (удельный вес, гс/см³, после введения 300% утяжелителя) при Т=60 с, В=5—6 см³, не менее	—	—	—	—	—	2,30
Вязкость по Штормеру утяжеленной до 1,8 гс/см³ суспензии с 4% стандартного бентонита, спз, не более	—	—	—	—	40	—

Примечания:

1. В баритовом утяжелителе по МРТУ-14-15-4-65: точность определения удельного веса ±0,03 гс/см³; содержание нирита минимальное, по соглашению.
2. В нормах США допускается снижение удельного веса барита до 4,0 гс/см³ с введением пени за каждые 0,05 гс/см³ снижения.

Эти кристаллохимические особенности обусловливают прочность и компактность структуры, ее высокую устойчивость, нерастворимость и большой удельный вес (4,3—4,5 гс/см³).

В качестве баритового утяжелителя служат флотационные концентраты полиметаллических месторождений — Ачисайского, поставляющего до 60% всего идущего на бурение барита, Карагайлинского, Майкаинского (КазССР) и Салаирского (Кемеровская обл.). Флотационный барит является продуктом комплексной переработки руд после извлечения свинца и цинка. Качество его ниже, чем у жильного барита или получаемого при гравитационном обогащении чисто баритовых руд.

Ценным источником утяжелителей могут быть месторождения, руды которых содержат значительное количество барита, но бедны свинцом и цинком, и поэтому не находятся в промышленной эксплуатации. Такими месторождениями являются Джалаирское и Бес-Тюбинское (Карагандинская обл.), Беганское (Закарпатская обл.) и некоторые другие, отдельные участки которых могут рассматриваться как чисто баритовые.

Характеристика баритовых утяжелителей, поставляемых буровым предприятиям, приведена в табл. 3; технические условия на барит даны в табл. 4.

Влияние различных факторов на свойства утяжелителей и утяжеленных растворов исследовалось И. Д. Фридманом и Е. Д. Щеткиной. Они показали, что рыхлая, пористая структура с высокоразвитой поверхностью и значительной адсорбционной и каталитической активностью крайне нежелательна. Это, наряду с присутствием агрессивных компонентов и примесей, обусловило непригодность как утяжелителей колошниковой пыли и пиритовых огарков, несмотря на их высокий удельный вес. В свое время для их улучшения предлагался ряд методов, в частности спекание при 1200—1400° С, способствующее удалению водорастворимых солей, переходу железа в более устойчивую окисную форму и улучшение структуры материала [53, 54]. Подобный метод предлагался также для утяжелителя из керченского бурого железняка и улучшения дашкесанских магнетитовых концентратов путем получения неофлюсованных агломератов. Однако это связано с технологическими трудностями и значительным удорожанием.

Примесями утяжелителей являются водорастворимые соли, химически и термически нестойкие компоненты, пустая порода и флотореагенты. Е. Д. Щеткина пришла к выводу, что гидрофильные и адсорбционные свойства утяжелителей определяются не столько природой основного компонента, сколько примесями. Растворимые соли усиливают коагуляционное структурообразование и тем самым снижают предел утяжеления. Соли двух- и трехвалентного железа действуют уже в концентрациях 0,003—0,005%.

Вредное действие оказывают нестойкие компоненты утяжелителей, способные к окислению и разложению под действием влаги, кислорода воздуха, щелочной среды, а также повышенных темпе-

ратур. При этом образуются водорастворимые соли и вещества, коагулирующие глинистую суспензию. Сульфиды, например пирит, в щелочной среде окисляются до гидрата закиси, а затем и окиси, оказывая сильное коагулирующее действие. Подобным же образом ведет себя FeO и Fe. Карбонаты разлагаются при повышенных температурах и также коагулируют растворы. Загущение их усиливается и при минералогических переходах, что, видимо, связано с изменениями структуры, раскрытием и активированием внутренних поверхностей.

Сильно сказываются на гидрофильности примеси пустой породы. Повышенную адсорбцию метиленовой сини и гуматов у некоторых утяжелителей связывают с наличием высокодисперсной глинистой фазы, снижающей глиноемкость и предел утяжеления. Нормы США не допускают содержание глинистых примесей в барите более 1% [47].

Недостатки флотационного барита по сравнению с получаемым из баритовых руд объясняются в большой мере условиями переработки, в частности гидрофобизирующим и вспенивающим действием примесей. По Е. Д. Щеткиной, причина этого — адсорбция на барите олеиновой кислоты, применяющейся при флотации в качестве реагента-коллектора. На термограммах флотационных баритов при 310—320° С отмечается эндотермический эффект, видимо, связанный с удалением этой примеси, не обнаруживаемой при повторном нагревании. На этом основано улучшение флотоконцентратов термообработкой при 300—350° С, если только в них отсутствуют термически неустойчивые примеси [60]. Удаление флотореагентов может проводиться также отмыванием их растворами ПАВ, но этот метод не получил еще технологического решения. Наиболее рациональна замена олеиновой кислоты менее агрессивными флотационными реагентами.

От предшествующих стадий обогащения зависит и дисперсность утяжелителей, лежащая в пределах 200—0,05 мк. Для ее характеристики необходима дифференцированная классификация путем сочетания ситового и седиментационного анализов. Кумулятивные кривые распределения частиц по размерам имеют вогнутый характер, что свидетельствует о преобладании тонких фракций. И. Д. Фридман и Е. Д. Щеткина предложили оценивать дисперсность по удельной поверхности. Величина ее, однако, условна и зависит от того, какую удельную поверхность рассматривать — кинетическую (внешнюю) или статическую (полную), в которую входит поверхность пор, в том числе тупиковых. Условность этого показателя усугубляет отсутствие для тонких порошков прямых измерений. Результаты измерений поэтому существенно зависят от выбранного метода. Удельная поверхность криворожского гематита, измеренная Е. Д. Щеткиной путем просасывания воздуха на приборе Т-3, применяемом в цементной промышленности, составляет 0,324, по адсорбции метиленовой сини — 1,4, по теплотам смачивания — 7,20 м^2/г. Эти расхождения объясняются особенностями строения частиц,

характером их поверхности, наличием микротрещин, как это видно из их электронной микроскопии, особенно у самых дисперсных фракций, отличающихся наибольшей активностью. Поэтому подобные измерения, как и адсорбционные, пригодны лишь для сравнительных оценок.

Гидрофильность и адсорбционные свойства находятся в прямой зависимости от дисперсности. Р. Бредфилд показал, что тонкодисперсный барит, несмотря на крайне малую растворимость ($1 \times \times 10^{-5}$ моль/л), способен в суспензии натриевой глины замещать до $^1/_5$ обменных позиций. Интенсивное диспергирование приводит к деформации кристаллической решетки и аморфизации поверхности [56]. При увеличении удельной поверхности карагайлинского баритового концентрата с 3240 до 5400 $см^2/г$ теплота смачивания возрастает с 0,1 до 0,45 кал/г, а количество связанной воды с 0,1 до 0,4%. Аналогично возрастает адсорбция метиленовой сини и гуматов.

Обесцвечивание раствора гуматов, предложенное З. П. Букс [6] как критерий качества утяжелителей, связано с адсорбционными процессами на поверхности барита, плотная структура которого благоприятствует образованию полимолекулярных слоев, как это следует из полученных Е. Д. Щеткиной S-образных изотерм. При больших концентрациях утяжелителя концентрация гуматов в растворе может упасть на 20—25%.

Дисперсность утяжелителя влияет и на реологические свойства буровых растворов [52]. Высокодисперсный утяжелитель из инертного наполнителя становится активным компонентом, особенно если его частицы гидрофилизированы присутствующим реагентом. Появление новой кинетически активной фазы усиливает структурообразование и вызывает появление сопряженных структур, рассматриваемых в главе III. Этим загущающим эффектом аргументируется строгое нормирование содержания в утяжелителе фракций менее 5 мк [55]. Значение подобного ограничения, введенного даже в ТУ на утяжелитель (см. табл. 4), не следует, однако, преувеличивать, так как лишь при кратном возрастании содержания тончайших фракций они оказывают заметное действие. Как следует из данных Е. Д. Щеткиной, чтобы снизить предел утяжеления кутаисского барита с 2,2 до 2,02 $гс/см^3$, удельная поверхность его должна возрасти более чем втрое (с 1480 до 4750 $см^2/г$). У салаирского флотоконцентрата предел утяжеления уменьшается с 2,2 до 1,96 $гс/см^3$, если содержание фракций ниже 5 мк возрастает более чем в 5 раз (с 8,3 до 45%). У карагайлинского баритового концентрата также необходимо в 3 раза увеличить содержание этой фракции (с 19,8 до 61%), чтобы предел утяжеления упал с 2,26 до 2,04 $гс/см^3$.

При помоле наиболее интенсивно диспергируются крупные фракции, мелкие значительно отстают. Усиление измельчения означает выравнивание дисперсности за счет более крупного материала. Выход тончайших фракций возрастает при этом сравнительно немного. Чтобы увеличить его в 3—5 раз, необходимо очень интенсив-

ное переизмельчение, применение специальных приемов, резкое снижение производительности мельниц, большие расходы энергии и т. п. В свою очередь, чрезмерная боязнь тонкого измельчения приводит к укрупнению помола, не обеспечивающего седиментационной устойчивости суспензии, усиливающей абразивный износ бурового оборудования.

Оптимальным является тонкое и равномерное измельчение, даже если это сопряжено с некоторым увеличением выхода тончайших фракций. Видимо, исходя из этих предпосылок, в зарубежных кондициях, предусматривающих очень высокую степень измельчения, нет каких-либо норм для «микронных» фракций.

Повышение дисперсности утяжелителя не может быть признано полезным, лишь когда он содержит химически активные примеси (сульфиды, металлическое или закисное железо), а также глинистые минералы. Таким образом, увеличение дисперсности неразрывно связано с повышением требований к чистоте утяжелителя. В то же время присутствие таких минералов, как кварц, кальцит, доломит, не ухудшает качества утяжелителя при тонком измельчении.

Наиболее приемлемой оценкой дисперсности утяжелителя является число частиц в 1 г порошка. Число это колеблется у баритов различных фабрик и увеличивается при перемешивании иногда даже вдвое, видимо, из-за дезагрегации. Было установлено, что для барита оптимальное число частиц в 1 г лежит в пределах $350—400 \cdot 10^8$ [47]. Средний эквивалентный диаметр частиц при этом около 2,5 мк, что соответствует весьма высокой дисперсности.

Действующие технические условия на утяжелитель (см. табл. 4) носят в значительной мере компромиссный характер, поскольку они ограничены производственными возможностями обогатительных фабрик. Совершенствование технологии на этих предприятиях — основной путь дальнейшего улучшения качества утяжелителей.

Необходимо остановиться на все еще дискутируемом вопросе о предпочтительности железистых или баритовых утяжелителей. Б. Строудом в 1926 г. впервые в качестве утяжелителя была предложена окись железа. Утяжелитель на этой основе, так называемый «колокс», в свое время применялся в США, но впоследствии полностью был заменен баритом. В настоящее время запасы баритовых руд США сильно истощены, тем не менее, считается более выгодным ввозить барит, чем переходить на железистые утяжелители.

В СССР отмечалось обратное. Беловский барит удельного веса 4,2—4,5 гс/см^3, применявшийся до 1941 г., был в значительной мере вытеснен железистыми утяжелителями из-за трудностей обеспечения расширяющихся объемов бурения баритом высокого качества. С этой целью был применен высокосортный криворожский гематит. Снабжение им в необходимых количествах, высокий удельный вес (4,5—5,2 гс/см^3), в 3—5 раз меньшая цена обусловили мнение о предпочтительности железистых утяжелителей перед баритом. Это подкреплялось дальнейшим ухудшением качества барита (снижение удельного веса до 3,6—3,8 гс/см^3), ограничениями поставок, главным

образом с Салаирского комбината и мелких месторождений низкосортного барита — Кировабадского и Кутаисского (Чордского, Квайсинского, Маднеульского), а также Туркменского (Кугитанского и Ахтольского) и Казахстанского (Кайрактинского). Поскольку снабжение бурения все большими количествами ценного металлургического сырья вызывало значительные трудности, качество железистого утяжелителя также снизилось. В больших количествах стали применяться низкосортные руды и железистые отходы (колошниковая пыль и пиритовые огарки). Этот период значительного ухудшения качества утяжелителя отрицательно сказался на состоянии буровых работ. В результате в 1959—1960 гг. вновь происходит возвращение к высокосортным рудам и концентратам сначала КМА, а затем Криворожья.

Опыт применения железистых утяжелителей выявил ряд их существенных недостатков: абразивность, наличие агрессивных и гидрофильных примесей, а также неустойчивых соединений, в частности низших окислов железа, сульфидов и сульфатов, магнитную восприимчивость.

Абразивность утяжелителей является функцией их твердости, наличия примесей, формы частиц, содержания их в суспензии, твердости металла, характера жидкой фазы и некоторых других факторов. Твердость барита по шкале Мооса 3—3,5, магнетита и гематита 5,5—6,5. Более характерна микротвердость, у барита 120—140 кгс/мм^2, железистых утяжелителей 500—550 кгс/мм^2. Нет, однако, прямой пропорциональности между твердостью утяжелителя и абразивным износом. По А. В. Кольченко, при увеличении удельного веса раствора с 1,5 до 1,8 гс/см^3 износ возрастает с 3,5 до 6 раз. Т. Х. Мустафаев считает, что между содержанием утяжелителя и абразивностью существует почти линейная зависимость. Соотношения абразивностей барита и железистых утяжелителей, в зависимости от марки стали, колеблются в широких пределах. У А. А. Линевского для стали НВ110 абразивности разнятся в 5,2 раза, у Л. А. Шрейнера для стали У8 абразивности разнятся уже в 19,8 раза [59].

Особенности абразивного износа С. Г. Бабаев и Л. И. Зильберман [1] связывают с механизмом действия частиц утяжелителя. Гематит, магнетит и кварцевый песок, обладая ребристой поверхностью и остроугранной формой, при внедрении в металл производят эффект микрорезания, тем больший, чем крупнее частица, чем больше сила прижатия и чем меньше твердость металла. Кристаллы барита имеют таблитчатый облик, но в буровом растворе они окатываются и приближаются к сферическим, вследствие чего глубоко не внедряются, вызывая пластическое оттеснение металла, сопровождающееся наклепом и лишь в единичных случаях отделением микрообъемов. При многократных воздействиях разрушение носит усталостный характер. Вследствие перенаклепа поверхностные слои становятся более хрупкими, растрескиваются и скалываются. Э. Г. Кистер и Р. С. Лернер [31] показали, что при равном утяжеле-

нии контактный усталостный износ в случае железистого утяжелителя наступает через 1 мин, а при утяжелении баритом через 6—8 мин. Меньше сказывается природа утяжелителя при трении скольжения. Коэффициенты трения при этом соответственно 0,8 и 0,2, а величина износа в случае барита практически вдвое меньше.

Большое значение имеет загрязненность утяжелителя песком, обладающим микротвердостью порядка 1100—1200 кгс/мм^2. А. И. Спивак и Л. А. Шрейнер [50] указали, что примеси кварцевого песка к бариту вызывают максимальный износ. По С. Г. Бабаеву и Л. И. Зильберману, при совместном действии барита и песка отделяются большие микрообъемы металла, предразрушенного наклепом. При совместном действии магнетита и песка отделяемые микрорезанием объемы меньше. Таким образом, при запесоченном барите все его преимущества в смысле снижения абразивности могут быть потеряны.

Магнитные свойства железистых утяжелителей обусловливают своеобразные эффекты. С помощью электронного микроскопа Е. Д. Щеткина заметила сильное агрегирование магнетита и почти полное отсутствие отдельных частиц, что вызвано, видимо, магнитными взаимодействиями. Е. Е. Бибик и И. С. Лавров обнаружили аномальные оптические свойства разбавленных суспензий магнетита. При высокой дисперсности частиц (< 2000 Å) в магнитном поле возрастает прозрачность в направлении силовых линий, но при коагулирующем действии соли эффект обращается, и вследствие образования нитевидных агрегатов прозрачность уменьшается. Этот эффект частично релаксирует, особенно в первые минуты [4].

И. Д. Фридман отмечает магнитную тиксотропию утяжеленных буровых растворов — упрочнение структуры в магнитном поле напряженностью 120 гаус и разупрочнение после прекращения намагничивания. В. М. Пигров [44] установил, что намагничивание бурильной колонны под влиянием магнитного поля Земли вызывает притяжение к ней магнетита и образование наростов, которые могут явиться причиной аварий и осложнений. Этот эффект изучали М. К. Сеид-Рза и др. [49], показавшие, что объемная магнитная восприимчивость раствора при утяжелении магнетитом может возрастать до $160\,000 \cdot 10^{-6}$ СГСМ.

Из опытов с моделями труб, подвергавшихся намагничиванию, видно, как по мере усиления магнитного поля возрастают наросты утяжелителя, особенно в статических условиях или при малых скоростях вращения. Обнаружен был также магнитострикционный эффект, характеризующийся влиянием на намагниченность упругих напряжений в колонне, а также в породах, содержащих ферромагнитные материалы. Замеры магнитного потока индукции непосредственно на буровых показали, что он в 3—5 раз выше, чем при модельных опытах. Значения его максимальны на концах труб.

Недостатки железистых утяжелителей и необходимость использования металлургического сырья по прямому назначению обусловили замену железистых материалов баритом. Если в 1957 г. нефтяной

промышленностью СССР было потреблено около 200 тыс. т барита, или 33% примененных утяжелителей, то в 1969 г. было использовано более 600 тыс. т барита, или 43%. В ближайшие годы поставки барита должны увеличиться втрое и полностью вытеснить железистый утяжелитель. Несмотря на то что баритовый концентрат в 3—5 раз дороже магнетитового, такая замена оказывается рентабельной при условии поставок барита достаточно высокого качества. Это видно на примере одной из контор бурения Азморнефтеразведки, которая была переведена на миргалимсайский барит улучшенного качества. Прежде всего это сказалось на снижении аварийности [48]. В первом полугодии при утяжелении раствора магнетитом на ликвидацию аварий было затрачено 32,5% календарного времени бурения; во втором полугодии после перехода на барит эта цифра сократилась до 20,5%, несмотря на рост общей проходки и средней глубины скважин. Объясняется это уменьшением аварий из-за промыва труб, сокращением прихватов и облегчением условий их ликвидации. Если ранее для этого требовались неоднократные нефтяные ванны, а зачастую и торпедирование, то во втором полугодии все прихваты удавалось ликвидировать после первой нефтяной ванны. Наряду со снижением аварийности на 30% сократились ремонты, связанные с износом вертлюгов, насосов, шлангов. В результате существенно улучшился баланс времени и снизилась стоимость 1 м бурения на 12 руб. 71 коп., несмотря на значительное удорожание утяжелителя. Однако в дальнейшем при снижении качества барита эти преимущества исчезли, и применение железистого утяжелителя вновь стало экономически предпочтительным.

Аналоги барита — витерит ($BaCO_3$) и целестин ($SrSO_4$). Чистый витерит имеет удельный вес до 4,2—4,3, обычно около 4 гс/см^3, т. е. несколько ниже, чем барит. Он значительно меньше распространен и практического значения как утяжелитель иметь не может. За рубежом, однако, карбонат бария, под фирменным наименованием ангидрокс, широко применяется для борьбы с сульфатной агрессией [29]. Действие его основано на реагировании тонкоизмельченного витерита с растворенными сульфатами из разбуриваемых пород с выпадением осадка сернокислого бария.

Целестин как утяжелитель (удельный вес 3,9—4,0, практически 3,75 гс/см^3) использовался во время второй мировой войны в США из-за трудностей поставок барита. В настоящее время он не применяется. Известную перспективность для невысокого уровня утяжеления целестин приобретает в связи с наличием его в районах бурения: на п-ове Мангышлак, в Туркмении, Поволжье, Башкирии, Оренбургской области.

В тех случаях, когда необходимы буровые растворы с удельным весом выше 2,3—2,4 гс/см^3, как, например, это требовалось при разбуривании присводовых частей Карадага (АзербССР) или Окарема (ТуркмССР), должны применяться утяжелители третьей группы значительно большего удельного веса. Были сделаны попытки использовать для этой цели ферромарганец, феррофосфор, ферросили-

ций с удельными весами 6,45—7,28 гс/см³ [7]. Они окончились, однако, неудачей из-за гидролитического разложения железных сплавов с образованием токсичных и взрывчатых продуктов. Порошок феррофосфора, содержащий значительное количество фосфидов, уже при хранении на воздухе выделяет самовозгорающиеся фосфины.

Высокие степени утяжеления обеспечивают концентраты свинцовых руд (сурика, галенита), а также железисто-мышьяковые руды. Американские фирмы «Бароид» и «Магкобар» поставляют эти продукты под названиями «галена» и «G-7». С ними могут быть получены задавочные и пакирующие жидкости удельного веса более 3,8 гс/см³.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бабаев С. Г., Зильберман Л. И. Оценка абразивности утяжеленных промывочных растворов. — «Бурение», 1967, № 9, с. 14—16.

2. Бейтс Т. Ф. и др. Морфология и структура галлуазита и метагаллуазита. В кн.: Вопросы минералогии глин. М., Изд-во иностр. лит-ры, 1962.

3. Бетехтин А. Г. Курс минералогии. М., Госгеолтехиздат, 1956.

4. Бибик Е. Е., Лавров И. С. О магнето-оптических эффектах в золе магнетита. — «Коллоидный журнал», 1964, т. 26, № 3, с.191—392.

5. Бриндли Г. В. Каолиновые минералы. В кн.: Рентгеновские методы определения минералов глин. М., Изд-во иностр. лит-ры, 1955.

6. Букс З. П. Быстрый метод определения качества утяжелителей глинистого раствора. — «Нефтяное хозяйство», 1951, № 6.

7. Букс З. П. Новые утяжелители глинистых растворов. Новости нефтяной техники, «Нефтепромысловое дело», 1955, № 2, с. 13—16.

8. Городнов В. Д., Печерникова В. Ф. Влияние гидростатического давления на набухание глинистых пород. Изв. вузов. «Нефть и газ», 1962, № 2, с. 39—41.

9. Городнов В. Д. К оценке набухания дисперсоидов. Изв. вузов. «Нефть и газ», 1964, № 2, с. 31—34.

10. Городнов В. Д. Влияние электролитов и защитных коллоидов на изменение структурно-адсорбционных деформаций в системе глина — жидкость. — «Коллоидный журнал», 1965, т. 27, № 2, с. 178—181.

11. Грим Р. Е. и др. Слюдистые минералы глин. В кн.: Рентгеновские методы определения минералов глин. М., Изд-во иностр. лит-ры, 1955.

12. Грим Р. Е. Минералогия глин. (Пер. с англ.). М., Изд-во иностр. лит-ры, 1959.

13. Грим Р. Е. Минералогия и практическое использование глин. (Пер. с англ.). М., «Мир», 1967.

14. Гурвич М. М., Мискарли А. К. К вопросу о практическом применении глинистых брикетов. Докл. АН АзССР, 1951, т. I, № 1, с. 61—67.

15. Данильченко П. Т. Коллоидные гидраты М., Изд-во АН СССР, 1959.

16. Дерягин В. В. Учение о свойствах тонких слоев воды в приложении к объяснению свойств глинистых пород. «Труды совещания по инженерно-геологическим свойствам горных пород и методам их изучения». Т. 1, М., Изд-во АН СССР, 1956.

17. Дмитриенко О. И. Связывание воды тонкодисперсными осадками. — «Коллоидный журнал», 1958, Т. 20, с. 163—169.

18. Думанский А. В. Лиофильность дисперсных систем. Киев, Изд-во АН УССР, 1960.

19. Жданов С. П. Влияние дегидратации и гидратации поверхности пористых стекол на их адсорбционные свойства. В кн.: Поверхностные химические соединения и их роль в явлениях адсорбции. М., Изд-во МГУ, 1957.

20. Жигач К. Ф., Кистер Э. Г., Злотник Д. Е. Глинистые препараты для бурения. Докл. АН СССР, 1950, Т. 72, № 6, с. 1103—1106.

21. Жигач К. Ф., Яров А. Н. Об оценке набухаемости глин. Изв. вузов. «Нефть и газ», 1959, № 10, с. 13—18.

22. Жигач К. Ф., Адель И. Б., Городнов В. Д. Влияние температуры на набухаемость глинистых пород. Изв. вузов. «Нефть и газ», 1961, № 5, с. 23—29.

23. Звягин Б. Б. Возможности и достижения электронографии при исследовании глин и глинистых минералов. В кн.: Исследование и использование глин. Изд. Львовского ун-та, 1958.

24. Киселев А. В. Химическое строение силикагеля и его адсорбционные свойства. В кн.: Поверхностные химические соединения и их роль в явлениях адсорбции. М., Изд-во МГУ, 1957.

25. Киселев А. В., Лыгин В. И. Исследование физической адсорбции воды на силикагеле с гидратированной поверхностью методом инфракрасной спектроскопии. — «Коллоидный журнал», 1959, т. 21, № 5, с. 581—589; 1960, т. 22, № 4, с. 403—409; 1961, т. 23, № 3, с. 299—303.

26. Кистер Э. Г. О набухании глин. — «Нефтяное хозяйство», 1947, № 12, с. 23—27.

27. Кистер Э. Г. Новый метод производства глинистых препаратов. В кн.: Бурение нефтяных и газовых скважин. М., Гостоптехиздат, 1950.

28. Кистер Э. Г. Рациональный режим сушки и помола глинопорошков. Новости нефтяной техники. «Нефтепромысловое дело», 1955, № 2.

29. Кистер Э. Г. Глинистые растворы и глинохозяйство за рубежом. М., ГОСИНТИ, 1960.

30. Кистер Э. Г. О солеустойчивости палыгорскита. — «Коллоидный журнал», 1960, т. 22, № 6, с. 680—688.

31. Кистер Э. Г., Лернер Р. С. Смазочные свойства промывочных растворов и пути их улучшения. В кн.: Промывочные жидкости в бурении. М., ВНИИОЭНГ, 1966.

32. Кистер Э. Г., Колесникова Т. И. Улучшение свойств соленых промывочных растворов добавками асбеста. — «Бурение», 1967, № 1.

33. Крюков П. А., Комаров Н. А. Об отжимании воды из глин при сверхвысоких давлениях. Докл. АН СССР, 1954, т. 99, № 4, с. 617—619.

34. Куриленко О. Д. О теплоемкости связанной воды. — «Коллоидный журнал», 1957, т. 19, № 5, с. 584—586.

35. Лернер Р. С., Кистер Э. Г. Исследование теплофизических свойств суспензий глины в воде. — «Коллоидный журнал», 1967, т. 29, № 6, с. 822—828.

36. Мак-Эван Д. М. К. Монтмориллонитовые минералы (монтмориллоиды). В кн.: Рентгеновские методы определения глины. (Пер. с англ.), М., Изд-во иностр. лит-ры, 1955.

37. Мерабишвили М. С. Бентонитовые глины. М., Госгеолтехиздат, 1962.

38. Мерабишвили М. С. и др. Сравнительное изучение бентонитовых глин восточных районов Советского Союза. Труды КИМС, вып. IV(6), 1963.

39. Овчаренко Ф. Д. Гидрофильность глин и глинистых минералов. Киев, Изд-во АН УССР, 1961.

40. Овчаренко Ф. Д. и др. Черкасское месторождение бентонитовых и палыгорскитовых глин. Киев, «Наукова думка», 1966.

41. Охрименко Н. М. и др. Бентонитовые глины как коллоидные добавки в буровые растворы. В кн.: Вопросы добычи, транспорта и переработки природных газов. М., Гостоптехиздат, 1951.

42. Паулинг Л. Природа химической связи. (Пер. с англ.), М.—Л., Госхимиздат, 1947.

43. Петров В. П. Проблема монотермита. В кн.: Исследование и использование глин. Изд-во Львовского ун-та, 1958.

44. Пигров В. М. Влияние магнетитового утяжелителя на возникновение прихватов бурильного инструмента. — «Бурение», 1963, № 5, с. 8—9.

45. Прейзингер А. Рентгеновское исследование структуры сепиолита. В кн.: Вопросы минералогии глин. М., Изд-во иностр. лит-ры, 1962.

46. Ребиндер П. А. О формах связи влаги с материалами. Труды Всесоюзного совещания по интенсификации сушки. М., Профиздат, 1958.

47. Роджерс В. Ф. Промывочные жидкости для бурения нефтяных скважин. (Пер. с англ.). М., Гостоптехиздат, 1960.

48. Саламов М. Ю. и др. О преимуществах баритового утяжелителя. — «Нефтяное хозяйство», 1965, № 12.

49. Сеид-Рза М. К. и др. Влияние намагниченности бурильного инструмента на возникновение осложнений. — «Бурение», 1964, № 11.

50. Спивак А. И., Шрейнер Л. А. Абразивность раздробленных минералов, горных пород и утяжелителей. — «Азербайджанское нефтяное хозяйство», 1958, № 4.

51. Уивер Ч. Е. Распространение смешанно-слойных глинистых минералов и их определение в осадочных породах. В кн.: «Вопросы минералогии глин». (Пер. с англ.). М., Изд-во иностр. лит-ры, 1962.

52. Фридман И. Д., Зусман Е. Е. Влияние удельной поверхности утяжелителя на качество глинистых растворов. Информ. сообщение АзНИИДН, № 1, Баку, Азнефтнешр, 1956.

53. Фридман И. Д., Щеткина Е. Д. К вопросу об улучшении качества утяжелителя из концентрата колошниковой пыли. — «Азербайджанское нефтяное хозяйство», 1957, № 12.

54. Фридман И. Д. и др. О технологии производства высококачественного утяжелителя из пиритных огарков. «Труды АзНИИДН», вып. 10, Баку Азнефтнешр, 1960.

55. Фридман И. Д., Щеткина Е. Д. Допустимое содержание в барите тонкодисперсных фракций. — «Бурение», 1964, № 4.

56. Ходаков Г. С., Ребиндер П. А. О механизме измельчения кварца в поверхностно-активных средах. — «Коллоидный журнал», 1961, т. 23, № 4.

57. Чеймберс Г. П. С. Промышленное использование глинистого минерала сепиолита. В кн.: Вопросы минералогии глин. М., Изд-во иностр. лит-ры, 1962.

58. Шпольский Э. В. Электрооптические свойства коллоидов. — «Успехи физич. наук», 1945, т. 27, № 1, с. 96.

59. Шрейнер Л. А. и др. Механические и абразивные свойства горных пород. М., Гостоптехиздат, 1958.

60. Щеткина Е. Д. и др. Влияние процесса сушки на качество утяжелителей из баритовых флотоконцентратов. В кн.: Исследования промывочных жидкостей и утяжелителей. Труды АзНИИбурнефти», вып. 5. М., «Недра», 1965.

61. Bradley W. F., Nagy B. Sepiolite structure. Am. Miner., 1955, vol. 40, pp. 885—892.

62. Merriam C. N. Jr., Thomas H. C. Adsorption studies on clay minerals, VI. Alkali ions attapulgyte. J. Phys. Chem., 1956, No. 5.

63. Weiss A. et. al. Über das Anionenaustauschvermogen den Tonmineralien. Z. f. anorg. u. allgem. Ch. 1956, vol. 284, No. 4—6, s. 247—271.

ГЛАВА III

ОСНОВНЫЕ ПРОЦЕССЫ, ПРОИСХОДЯЩИЕ В БУРОВЫХ РАСТВОРАХ

ВЗАИМОСВЯЗЬ ОСНОВНЫХ ПРОЦЕССОВ, ПРОИСХОДЯЩИХ В БУРОВЫХ РАСТВОРАХ

Природная глина является продуктом коагуляции, проходящей в геологическом масштабе. В глинистых суспензиях коагуляция в различных ее формах также является доминирующим состоянием. Соответственно все процессы приготовления, обработки и применения буровых растворов направлены по пути ослабления коагуляции (пептизация и разбавление), ее сдерживания или предотвращения (стабилизация, коллоидная защита), регулирования (ингибирование) или усиления (электролитная, температурная агрессия, концентрационное загущение). Эти изменения смещают равновесие в сторону усиления или ослабления связей между глинистыми агрегатами, влияют на их лиофильность и дисперсность. В результате устанавливаются промежуточные равновесные состояния, которые и определяют технологические показатели буровых растворов. Таким образом, все протекающие в них изменения являются различными формами единого коагуляционного процесса, управляемого общими закономерностями системы глина — вода, в которой этот процесс реализуется, и его физико-химическим механизмом. Проявлением этого механизма является модифицирование твердой фазы путем поверхностных реакций замещения и присоединения, включающих в себя гидратацию, ионный обмен и необменные реакции. Такого рода модифицирование, осуществляемое обработкой химическими реагентами, определяет уровень лиофильности системы, сдвигая его в должном направлении. При этом получают развитие факторы, влияющие на дисперсность, — набухание, пептизация или, наоборот, структурообразование и агрегирование.

Общий физико-химический механизм обусловливает тесную взаимосвязь различных, зачастую противоречивых воздействий на буровой раствор. Такая связь, например, существует между противоположно направленными процессами пептизации и коагуляции. Пептизация, являясь процессом физико-химического диспергирования под влиянием среды, разрушает коагуляционные связи, но в то же время увеличивает число кинетически активных частиц и может стать предпосылкой, подготавливающей коагуляцию. В свою очередь, сохранение данного уровня дисперсности может быть достигнуто как торможением пептизации (ингибированием), так и пред-

отвращением коагуляционного агрегирования (стабилизацией), а также сочетанием обоих методов. Различные факторы направляют процессы коагуляции и пептизации в ту или другую сторону, но разграничить их во времени и пространстве не представляется возможным, они протекают одновременно и во всем объеме системы. Следовательно, говорить можно лишь о преимущественном направлении.

Практически все искусство химической обработки буровых растворов сводится к умению регулировать эти процессы, обеспечивать должный баланс между ними. Обычно коагуляция и пептизация приводят к резко различным консистенциям. Однако общность механизма, управляющего этими процессами, зачастую может обусловить одни и те же результаты. Так, причиной загустевания может быть и коагуляция, и увеличение числа частиц в результате пептизации. Соответственно разжижение может носить коагуляционный характер или быть следствием пептизационного разрушения структур с последующей стабилизацией (стабилизационное разжижение). Коллоидная защита в зависимости от условий также может приводить к загустеванию (в пресных средах) или разжижению (при засолении). Таким образом, изменения консистенции буровых растворов еще ничего не говорят о процессах, их обусловивших. Для этого необходим более глубокий анализ, учитывающий влияние различных взаимодействующих факторов.

К числу последних следует отнести температуру, стимулирующую коагуляционные процессы. Нагревание ослабляет защитное действие реагентов по причинам, рассматриваемым ниже; в ряде случаев вызывая даже их термическую деградацию, но с другой стороны усиливает агрессию присутствующих электролитов, пептизацию глины и общую кинетическую активность компонентов. В зависимости от содержания твердой фазы и ее природы, уровней минерализации, стабилизации и термообработки развитие коагуляционных процессов может идти в направлении как загустевания, так и разжижения. На разных стадиях нагревания и охлаждения результирующая этих процессов может изменяться по величине и знаку. Буровые растворы, резко увеличивающие водоотдачу и разжижающиеся от нагревания, при охлаждении загустевают до нетекучести, но могут восстанавливать свою водоотдачу до исходной. В других случаях нагревание вызывает интенсивное загустевание растворов и рост водоотдачи при повышении температуры и при охлаждении.

Важным фактором является также характер реагентов-стабилизаторов. Их задачей является такое модифицирование поверхности глинистых частиц, которое препятствовало бы агрегированию. Образование стабилизирующих слоев и их устойчивая связь с поверхностью определяются строением молекул реагента и теми силами, которые возникают между ними и наружными слоями кристаллической решетки. При этом важен характер среды (pH, наличие агрессивных ионов), существенно сказывающийся на конформации макромолекул и мицелл реагентов и строении защитных слоев. Имеющиеся

средства и методы химической обработки в значительной мере позволяют управлять технологическими свойствами буровых растворов в широком диапазоне геолого-технических условий, но их дальнейшее развитие и совершенствование немыслимо без учета физико-химических механизмов, действующих между системой и реагентами.

Реакции замещения и присоединения на поверхности глин

Основным механизмом различных форм пептизации и коагуляции глинистых суспензий, а также методов предотвращения или регулирования этих процессов — ингибирования, стабилизации, коллоидной защиты — являются процессы обмена, замещения и присоединения на поверхности твердой фазы. Глины, являясь носителями значительной физико-химической активности, интенсивно взаимодействуют с окружающей средой, образуя большую гамму адсорбционных и хемосорбционных соединений. Простейшая форма взаимодействия — гидратация и связанные с ней процессы, уже рассмотрены ранее. Большое практическое значение имеют взаимодействия с другими соединениями как органическими, так и неорганическими, возникающие при этом связи с поверхностью частиц и ее модифицирование. Эти процессы, помимо буровых растворов, охватывают широкий круг других областей — почвоведение, керамику, применение глин в качестве адсорбентов, катализаторов, формовочных материалов и наполнителей и т. п. Монографии Р. Грима [9, 10] и Ф. Д. Овчаренко [30] содержат большой обзорный материал по этим вопросам.

Основные формы взаимодействия глин со средой сводятся к обменным реакциям замещения (ионный обмен), необменным или частично обменным реакциям замещения и реакциям присоединения. В реальных условиях эти реакции зачастую проходят одновременно, взаимно накладываясь.

В первую очередь следует остановиться на реакциях ионного обмена. Почвоведы, особенно К. К. Гедройц, выявили основные закономерности ионного обмена в глинах, которые были существенно дополнены И. Н. Антиповым-Каратаевым [2]. Для ионного обмена установлены такие закономерности обычных химических реакций, как эквивалентность, обратимость, подчинение закону действия масс. Однако эти реакции протекают лишь на поверхности глинистых частиц и ограничены величиной обменной емкости. Продукты реакции имеют переменный состав, который не может быть выражен обычными стехиометрическими формулами. Специфичны и селективность обмена, зависимость его от кристаллохимических особенностей, неравноценности адсорбционных позиций, свойств обменных ионов и некоторых других факторов. Существенна при этом энергетика процесса. Чем больше разница энергий поглощения, тем резче проявляется неоднородность адсорбционных мест. С другой стороны, константы обменной реакции, характеризующие энергию поглощения, зависят от природы сорбента. По И. Н. Антипову-Каратаеву [2],

при обмене K^+ и Na^+ эта константа для монтмориллонита по мере увеличения концентрации вытесняющего иона (при постоянной ионной силе раствора) составляет от 1,795 до 7,860, для каолина — от 0,607 до 5,547, для чернозема — от 0,906 до 4,126. Таким образом, энергия поглощения у монтмориллонита больше, чем у каолинита и чернозема, и из-за неравноценности адсорбционных центров в обмен вступают все более трудно вытесняемые формы поглощенного калия. Последние замещающие количества иона натрия поглощаются у бентонита почти в 5 раз, а у каолинита почти в 9 раз труднее первых.

Э. Г. Кистер и Т. П. Губарева [20] показали, что константа обмена Na^+ на Ca^+ для асканге́ля приблизительно постоянна и равна в среднем 0,455. Это характеризует сравнительно легкую вытесняемость натрия кальцием и отсутствие влияния неоднородности адсорбционных позиций. Последнее имеет место, если энергии поглощения конкурирующих катионов разнятся не слишком значительно.

Исходя из этих представлений, могут быть установлены лиотропные ряды катионов в зависимости от энергии поглощения. Последняя, однако, специфична для каждого индивидуального сорбента. Это вносит условность в понятие о поглощенном комплексе, который, помимо перечисленных факторов, зависит от характера среды, концентрации глины, размеров и формы частиц, примесей и некоторых других.

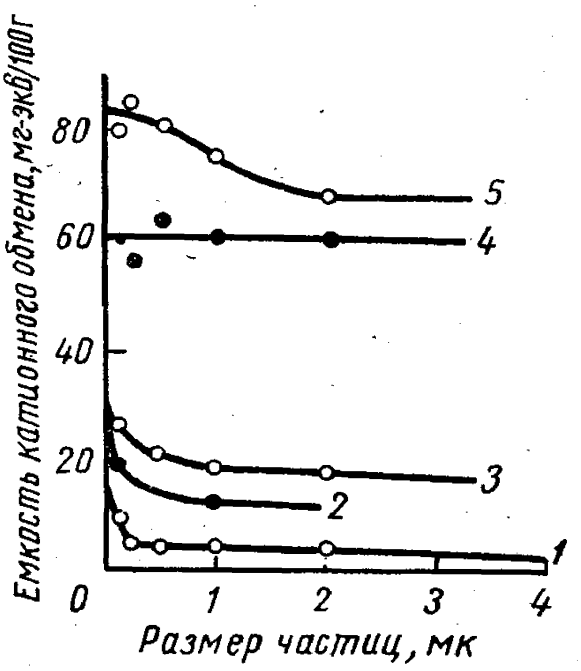


Рис. 9. Изменение емкости катионного обмена глинистых минералов в зависимости от размера частиц.

1 — каолинит (по К. Хармону и Ф. Фраулини); *2* — иллит (по Р. Гриму, Р. Брею); *3* — палыгорскит (по О. Калдуэллу и К. Маршаллу); *4* — сапонит (по Р. Гриму и Р. Брею); *5* — нонтронит.

Условность величины обменной емкости видна хотя бы из того, что она относится лишь к нейтральным системам. В. Бредфилд и Г. Коуэн нашли, что обменная емкость возрастает в 2—3 раза при росте pH от 6 до 10—11. По нашим измерениям, в диапазоне изменения pH от 7 до 12 емкость катионного обмена асканге́ля возрастает с 70 до 82 мг-экв/100 г. Соответственно сказывается и концентрация глины. У 0,3%-ной суспензии Н-бентонита при pH 7 емкость поглощения около 40 мг-экв/100 г, а у 2%-ной суспензии она возрастает, по данным Ч. Маршала, приблизительно вдвое. Влияют на катионный обмен и окристаллизованность глинистого материала, форма и размер частиц, особенно у глинистых минералов с жесткой решеткой (рис. 9).

Уже указывалось, что катионные замещения ведут к существенному изменению глин и глинистых суспензий. Действие каждого

катиона индивидуально и зависит от его размеров, гидратации, активности. Тем не менее, существует два основных типа катион-замещенных глин — натриевый и кальциевый. Первый, к которому относятся замещения на щелочные металлы (литий, натрий и др.), характеризуется максимальным набуханием, легкой размокаемостью и пептизацией. Суспензии этих глин высокотиксотропны. Кальциевый тип, к которому относятся щелочноземельные, водородные и поливалентные замещения, отличается минимальным набуханием и размоканием, низкой коллоидальностью. Суспензии этих глин в большей или меньшей степени коагулированы.

Ранее уже рассматривался вопрос о гидрофильности и гидратации натриевых и кальциевых глин. Природные глины, в зависимости от преобладания в их обменном комплексе щелочных или щелочноземельных элементов, относятся к первому или второму типу. Переходы от одного типа замещений к другому осуществляются резко, фактически скачком, что имеет большое значение в практике химической обработки.

Емкости обмена разных глин существенно отличаются. У монтмориллонита они могут превышать 100 мг-экв/100 г, а у галлуазита в 10—20 раз меньше. Соответствует этому и роль ионного обмена тех или иных глин. У бентонитов она наиболее велика и в значительной мере определяет их свойства. Менее чувствительны к замещениям в обменном комплексе каолинитовые и галлуазитовые глины.

Для характеристики реакций замещения и присоединения важно выяснить природу сил, действующих на поверхности глинистой частицы. Причинами возникновения этих сил могут быть:

а) изоморфные замещения в кристаллической решетке;

б) ненасыщенные, оборванные связи по краям и углам частиц, возникающие при диспергировании или поверхностном растворении;

в) гетеродесмические факторы, или неоднородность связей структуры;

г) замещения и связи, обусловленные наличием на поверхности активных гидроксильных групп.

Эти причины вызывают образование вокруг частиц поля сил значительной протяженности. Неоднородность его как вдоль поверхности, так и по мере удаления от нее обусловливает различную интенсивность связей. Ионообменные процессы характеризуются сравнительно подвижными связями. Более прочные ковалентные, поляризованные, координационные и водородные связи образуются непосредственно у поверхности, носят практически двумерный характер и являются причиной необменных присоединений и замещений.

Изоморфные замещения в тетраэдрических и октаэдрических слоях ряд авторов считает наиболее существенной причиной возникновения отрицательного заряда и появления обменных катионов, необходимых для его компенсации. Такая точка зрения вызывает ряд возражений и ограничений. Преувеличивать роль изоморфных замещений гетеровалентных катионов, например Si^{4+} на Al^{3+}, не следует. Они не могут привести к значительному росту заряда,

поскольку в других участках решетки это усиливает компенсирующие замещения, например, в октаэдрических слоях Mg^{2+} на Al^{3+}, или включение в структуру необменных катионов, которые по своим размерам могут разместиться во внутренних полостях ее. У гидрослюдистых глин эту функцию часто выполняет калий. Не может получить достаточного распространения этот фактор у минералов с мало развитыми внутренними поверхностями раздела (жесткая решетка), поскольку такие замещения имеют место на базальных плоскостях. Наконец, внутриструктурные замещения обусловливают появление сил, аналогичных валентным, что должно привести к прочным, необменным связям с катионами, как это имеет место в примере с фиксацией калия.

Необходимо различать замещения в тетраэдрических и октаэдрических слоях. Если для первых характерны прочные связи, то у последних они более лабильны, так как действуют, например, в монтмориллоните, изнутри структуры через большие расстояния. Р. Грим [9] считает эти силы главной причиной возникновения обменной катионной емкости минералов с подвижной кристаллической решеткой.

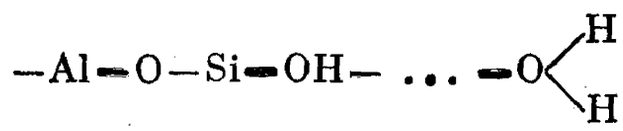
У минералов с жесткой или малоподвижной решеткой большее значение имеют ненасыщенные, оборванные связи в местах излома частиц, возрастающие по мере измельчения. При этом усиливаются некомпенсированность зарядов частиц и обменная способность. Сравнительно небольшая площадь участков с экспонированным зарядом обусловливает малую адсорбционную способность этих глин. Влияние измельчения на емкость обмена различных глин показано на рис. 9. Большое значение имеет образование ненасыщенных связей у атомов металлов на поверхности кристаллической решетки, подвергшейся растворяющему воздействию различных агентов (щелочи, органических кислот и др.).

Важной причиной возникновения поверхностных сил является, по А. И. Августинику, гетеродесмический фактор — неравноценность прочности связи Al—OH (например, в структуре каолинита внешние и внутренние гидроксилы), вследствие чего часть атомов водорода более протонизирована. Меньшее значение этот фактор имеет для монтмориллонита с его симметричным расположением октаэдрических слоев. Соображения о большой активности водорода в алюмосиликатах высказывались еще В. И. Вернадским, а позднее подтверждались Л. Полингом, К. Г. Миесеровым и др.

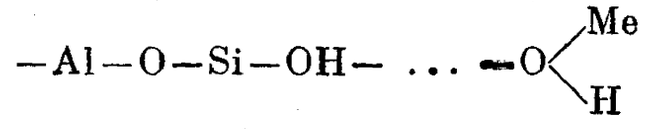
Гидратацию, обменные и адсорбционные свойства, способность к химическим реакциям связывают с особой активностью гидроксила поверхностных слоев структуры. Этим объясняют замещения водорода в гидроксилах, замещения самих гидроксилов и развитие водородных связей между ними и средой. С. Хендрикс считает одной из причин возникновения на частицах зарядов диссоциацию гидроксилов, но практика этого не подтвердила.

По Р. Гриму [9], для ионного обмена более важны замещения водорода наружного гидроксила обменными катионами. Сомнительно,

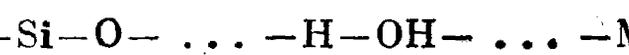
однако, чтобы этот водород столь легко диссоциировал и замещался обменными катионами со сравнительно малой энергией связи. О. М. Мдивнишвили [27] рассматривает эти гидроксилы как функциональные группы, способные сорбировать воду и обменные катионы и удерживать их водородными связями. Исходя из работ А. В. Киселева с сотрудниками [13], показавших это на силикагеле, для алюмосиликатов предлагается схема:



Из-за интенсивной поляризации молекул сорбированной воды связь с одним из атомов водорода в них ослабляется, и такой протонизированный водород значительно легче вступает в обменные реакции. Алюмосиликатный комплекс с обменными катионами, по О. М. Мдивнишвили, выглядит так:



М. В. Эйриш [43] также возражает против непосредственной связи адсорбированных катионов с поверхностью. Такие связи возникают с кислородными плоскостями силикатных пакетов лишь у воды [14], с гидроксилами которой и связываются адсорбированные катионы по схеме:



По М. В. Эйришу, после формирования ионногидратного слоя, соответствующего стадии поверхностных гидратов, могут образовываться чисто гидратные слои, характеризующие стадию коллоидгидратов. Далее оводнение идет как по пути гидратации обменных катионов по типу кристаллогидратов солей, так и развития полимолекулярных слоев, что у монтмориллонита соответствует образованию коллоидных растворов.

В ряду обменных реакций глин значительно менее изучен анионный обмен. Значение его не только в том, что анионный обменный комплекс сказывается на поведении системы глина — вода и что в зависимости от аниона по-разному протекает поглощение катионов, но и в особой важности анионного обмена для практики химической обработки.

Известно, что введение в глинистую суспензию NaOH, Na_2CO_3 или NaCl дает, несмотря на один и тот же обменный катион, резко разнящиеся результаты. NaCl — коагулирует суспензию, нарушает

ее стабильность, а NaOH и Na_2CO_3 действуют на глину пептизирующим образом, улучшают стабильность и коллоидные свойства. Однако уже небольшой избыток NaOH коагулирует глинистую суспензию, тогда как к избытку Na_2CO_3 она намного устойчивее. Большая разница в действии $Ca(OH)_2$, $CaCO_3$ и $CaCl_2$, причем сказывается не только разная растворимость этих веществ, но и взаимодействие их с глинистой фазой. Большое значение имеют анионногенные реагенты — коллоидные электролиты и полиэлектролиты — для улучшения стабильности, реологических свойств, устойчивости к агрессии буровых растворов и т. п. Механизм обменной адсорбции — существенный фактор закрепления полианионов защитных реагентов на поверхности частиц [19].

Указываются следующие причины адсорбции анионов и анионного обмена.

1. Замещения гидроксилов на поверхности слоев другими анионами (фосфат-ион, фтор). Эта возможность подтверждена инфракрасной спектроскопией (А. Бусвелл и Б. Дуденбостел), изотопным обменом (Ч. Мак Аулиф и др.) и потенциометрическим титрованием (А. Вейс и др.). По стерическим соображениям особо благоприятны замещения на фтор (С. Дикман и Р. Брей).

2. Достройка кремнекислородных слоев геометрически близкими анионами (фосфатами, боратами, арсенатами и др.). Эта возможность отпадает для таких ионов, как сульфаты, хлориды, нитраты и многие другие.

3. Изоморфные замещения в октаэдрических слоях с образованием на отдельных участках избыточных положительных зарядов. По Р. Шофилд, подобные анионоактивные позиции обусловлены избытком алюминия в октаэдрическом положении. Будучи расположены достаточно далеко от участков с отрицательным зарядом, они не нейтрализуют друг друга и усиливают мозаичность поверхности, обеспечивая сосуществование катионного и анионного обмена.

4. Связывание полианионов в поверхностные комплексы, преимущественно хелатные, атомами металлов кристаллической решетки или атомами, при химической обработке закрепившимися на ее поверхности [23].

Изучение анионного обмена затруднено эффектами: pH, ступенчатой диссоциации, разрушения структуры минерала, образования нерастворимых или труднорастворимых соединений с элементами, входящими в состав решетки, или примесями. Даже лучшие методы измерения анионной емкости путем обработки фтористым аммонием не позволяют разграничивать адсорбционные процессы и разложение глинистого вещества с образованием в конечном счете $(NH_4)_3AlF_6$ и аморфного SiO_2. При интенсивной обработке галлуазита раствором фтористого аммония может быть получена кажущаяся величина емкости обмена — 1150 мг-экв/100 г [51]. Поэтому анионная емкость не меньше, чем катионная, является сугубо условной величиной.

Б. П. Никольский показал приложимость закономерностей катионного обмена к обмену анионов. Подобно тому как катионная емкость увеличивается с возрастанием pH, кислотная функция глин — анионная емкость — возрастает с падением pH [51]. Границы анионной емкости приведены в табл. 4, из которой видно, что она может достигать довольно больших значений. Бентониты имеют сравнительно небольшую анионную емкость, которая, в зависимости от наличия в структуре гидроксилов и их доступности, в 2—30 раз меньше катионной. У гидрослюдистых глин (иллита) катионная и анионная емкости различаются незначительно. Зато, вопреки мнению некоторых авторов (Л. Дина и Э. Рубинса), у каолина анионная емкость может быть несколько выше катионной. Это следует связывать с гидроксилами, экспонированными на его базальной плоскости. У галлуазита анионный обмен еще больше, в 10—40 раз превышая катионную емкость. Впрочем, из-за указанных особенностей методики определения емкости анионного обмена, сопровождающейся разрушением кристаллической решетки, к этим данным надо подходить с известной осторожностью, как и к значениям отношений емкостей катионного и анионного обмена, которые, по У. Шоэну, в среднем у монтмориллонита — 6,7, у каолина — 0,5 и иллита 2,3.

Наряду с обменными процессами, на поверхности глины происходят и необратимые реакции. К ним относятся замещения гидроксилов на фтор, фиксация фосфатов и других анионов, необратимые замещения органических и неорганических катионов и целых групп. По И. Н. Антипову-Каратаеву [2], у ионов Hg^{2+} и Cu^{2+} наблюдаются необратимые замещения с образованием поверхностных химических соединений, которые для ртути являются результатом гидролитического образования основных солей, поглощаемых глиной, а для меди — следствием комплексообразования. Подобные поглощения отмечаются для K^+, NH_4^+, Rb^+, Cs^+, Mg^{2+} и Li^+.

Наряду с этим имеет место фиксация в поверхностных слоях целых соединений. Еще К. К. Гедройц отмечал, что глины способны к поглощению гидрата окиси натрия, а П. П. Будников описал хемосорбционное поглощение извести, усиливающееся при нагревании. В этих условиях известь с компонентами решетки и пылеватыми примесями образует гидросиликаты и гидроалюминаты. Американские исследователи рентгенографически обнаружили, что при гидротермальных воздействиях на известковые глинистые растворы в них образуются анальцим и гидравлически активный силикат кальция (Г. Грей и др.). Ф. Д. Овчаренко и Э. Г. Агабальянц [31] показали, что связывание извести глиной в известковых буровых растворах происходит и при обычных температурах, рентгенографически и электронномикроскопически подтвердив образование новых соединений. Химически связывается глиной и фосфорная кислота. К подобному выводу пришел П. П. Будников, основываясь на значительной экзотермии этого процесса и на образовании комплексных фосфатов кремнезема и глинозема.

Большое значение имеют прочные, практически необменные, замещения в поглощенном комплексе глин на органические катионы или соединения, обладающие основными свойствами. Таковыми являются различные амины, алкалоиды, белки и основные органические красители. Аминирование приводит к коренному изменению природы глины, ее гидрофобизации, разрушению системы глина — вода и возникновению новой системы: аминированный (органофильный) бентонит — неполярные (органические) растворители. В этой области проведено много исследований [9, 28].

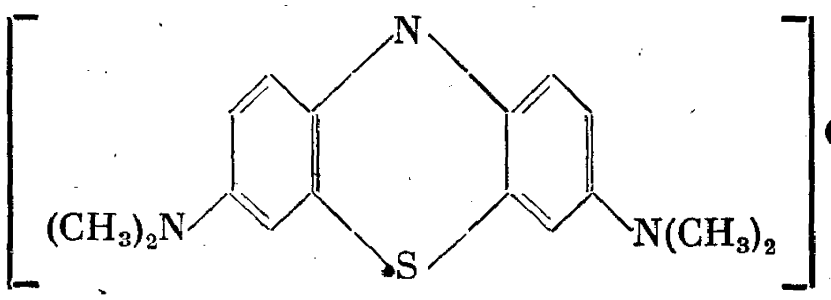
Замещения на органические катионы производятся в соответствии с обменной емкостью. К. Смит, впервые это обнаруживший, характеризовал поэтому реакцию аминирования как обменную, но Ф. Д. Овчаренко и Н. В. Гудович [29] показали ее необратимость. Л. П. Ширинская и Н. Ф. Ермоленко [40], рассматривая нарушения эквивалентности обмена при замещениях на органические катионы как проявление вторичного процесса молекулярной сорбции, предложили для него два механизма. Первый — связывание органического радикала молекулярными силами, второй — связывание амина уже сидящими на глине органическими катионами.

По мере насыщения поверхности органическими катионами, блокирующими активные участки, падают гидрофильность глины и ее обменная способность. Подобный же эффект оказывают образующиеся на поверхности глины сернистые соединения. Отмечается влияние количества ионогенных групп в молекуле и величины ее для перекрытия обменных позиций. Так как при этом неполностью компенсируются заряды поверхности, возможно накопление около нее избыточных катионов предпочтительно с небольшим радиусом. С другой стороны, известно, что вытеснение малых обменных ионов большими затруднено. Все эти особенности связаны с характером связи между органическими основаниями и глинистой частицей. Высокая прочность ее, видимо, обусловлена помимо обычных молекулярных сил еще и водородными.

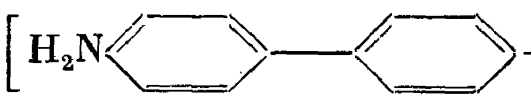
Д. Джорданом рентгенометрически показана возможность образования при насыщении на базальных плоскостях смежных пакетов монтмориллонита двух молекулярных слоев. Укладка зигзагообразно построенных молекулярных цепей происходит плашмя. Поэтому межплоскостные промежутки дополнительно возрастают приблизительно на 8 Å, что соответствует ван-дер-ваальсовой толщине двух метильных групп. Органические ионы другого строения, например белковые, могут вызвать значительно большие изменения параметров решетки монтмориллонита по оси C. В последнее время органофильные бентониты широко применяются в буровых растворах на нефтяной основе.

Другой вид замещений в обменном комплексе связан с поглощениями основных органических красителей и окраской ими глин и суспензий. В основе их лежат реакции вытеснения обменных неорганических катионов комплексными катионами органических красителей, преимущественно тиазиновых (метиленовый голубой)

и бензидиновых. При диссоциации этих слабых оснований образуются:



Cl^- — метиленовый голубой



Cl^- — бензидин.

Р. Робертсон и Р. Вард [48] показали, что по изменению окраски раствора метиленового голубого можно определить емкость поглощения глин. Этот быстрый и простой метод получил значительное применение. Поглощение красителей может служить также для диагностики глинистых минералов, по-разному связывающих красители, и определения содержания бентонита в буровых растворах [46].

Н. Е. Веденеева предложила дублетную теорию адсорбции красителей на глинах [25]. Эта теория объясняет смещение полос поглощения на спектральных кривых окрашенных суспензий изменениями состояния молекул красителя из-за перераспределения связей или смещения электрических зарядов. Подобные изменения вызваны ионной связью одной из аминогрупп катиона метиленового голубого в его мономерной форме с анионными участками поверхности минерала и менее прочной (дублетной) связью второго активного участка поверхности, предпочтительно гидроксила, с центральным атомом азота. Наличие двух максимумов на спектральных кривых — батохромного в области 660—670 ммк и главного гипсохромного около 565—580 ммк — связано с существованием обеих форм связи (дублетная адсорбция), тогда как батохромный эффект характеризует лишь одну ионную связь. Некоторые ионы, обладающие, по В. К. Семенченко [85, 86] малым обобщенным моментом, такие как калий, аммоний, гидроксоний и другие, нарушают дублетную связь, сохраняя лишь одноточечное ионное зацепление. В том же направлении действуют высушивание и нагревание.

В противовес прежним мнениям, объяснявшим окрашивающее действие бензидина его окислением на поверхности глины, Н. Е. Веденеева увидела в этом проявление дублетной связи обеих аминогрупп, сопровождающееся ориентировкой бензольных ядер и жестким закреплением их на общей оси C — C. Дублетная адсорбция обусловлена геометрическим фактором, требующим строго фиксированных расстояний между функциональными группами красителя и соответствия их межатомным расстояниям активных участков базальной поверхности, и энергетическим фактором — прочностью связей тиазинового азота на различных минералах в зависимости

от дополнительных условий. Это определяет селективность окрашивания и его диагностическую ценность.

Тонкая и интересная гипотеза Н. Е. Веденеевой, близкая к концепции образования поверхностных хелатов, во многих случаях химической обработки не может, однако, достаточно убедительно объяснить различные эффекты при взаимодействии красителей и глины. Исходя из представлений о поверхностно-химических соединениях, Л. И. Кульчицкий подверг критике теорию дублетной адсорбции [24]. Концепция поверхностно-химических соединений носит более общий характер и применима для широкого круга органических и неорганических веществ. При поверхностно-химических реакциях адсорбирующиеся молекулы образуют химические соединения, которые, однако, не выделяются в виде новой фазы и сохраняют связь с кристаллической решеткой, на которой они образовались. Поэтому Л. К. Лепинь считает такого рода продукты промежуточными, стехиометрически и фазово неопределенными. В. Келли указывает, что при благоприятных условиях, например повышенной температуре, поверхностная реакция может перейти в объемный процесс хемосорбции.

А. В. Киселев, А. Н. Теренин и др. показали образование поверхностных комплексов на силикагелях, алюмосиликагелях и других адсорбентах за счет водородных связей с их гидроксилами [13]. Исходя из энергетической неоднородности глинистых частиц, Л. И. Кульчицкий предложил гипотезу о двух типах поверхностных соединений. Первый представляет собой гидратные комплексы на базальных гранях слоистых силикатов и псевдобазальных гранях цепочечно-слоистых минералов (палыгорските). Второй — безводные поверхностные соединения на местах обрыва валентных связей на ребрах, углах, сколах и т. п.

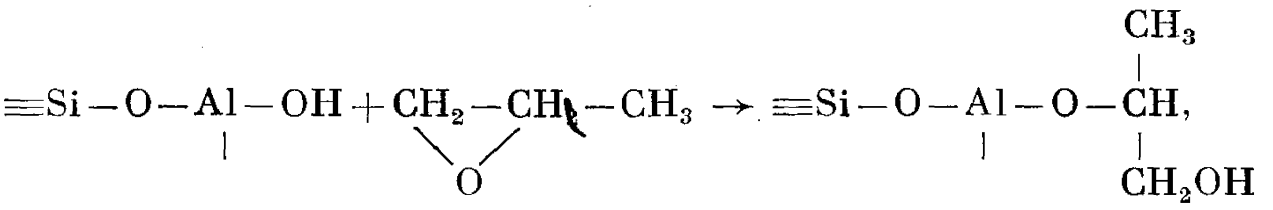
Наряду с солеобразными органическими замещениями обменных катионов глины способны к реакциям присоединения силами водородных, ковалентных и координационных связей органических радикалов и целых молекул с образованием поверхностных глиноорганических комплексов. Все они могут быть характеризованы как неорганические полимеры с привитыми органическими группами или полимерными цепями. Такого рода соединения возникают в результате химической обработки глинистых суспензий.

Большое распространение среди глиноорганических соединений имеют вещества эфирной природы. Впервые реакция этерификации была проведена Г. Бергером между К-монтмориллонитом и диазометаном:

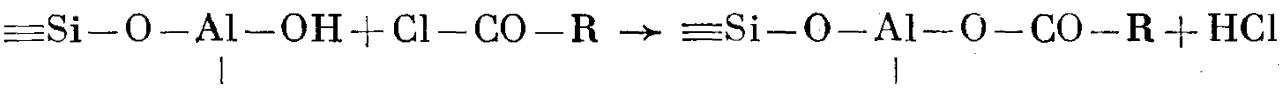
$$\equiv Si-O-\underset{|}{Al}-OH + CH_2N_2 \rightarrow \equiv Si-O-\underset{|}{Al}-O-CH_3 + N_2.$$

Наличие реакционноспособных гидроксилов позволило Г. Бергеру высказаться в пользу структуры монтмориллонита по К. Эдельману и Д. Фаведжи. Барт и Гусман синтезировали этиловый и

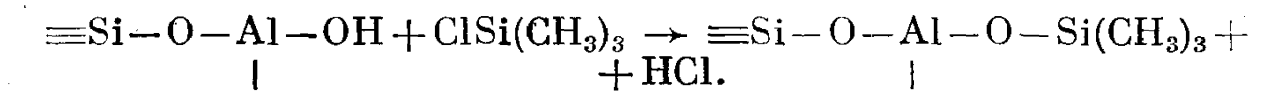
способный полимеризоваться аллиловый эфир монтмориллонита [28]. Г. Дейелу удалось этерифицировать до 60 мг-экв гидроксилов на 100 г монтмориллонита и провести реакцию между ним и окисью α-пропилена (эпоксидом):



а также ипритом. Полученные эфиры способны к омылению. Этот же автор показал, что при реакции с тионилхлоридом ($SOCl_2$) образуются глинистые хлориды, реагирующие со спиртами с образованием эфиров. Подобные реакции Д. Гизекинг проводил и с ацетангидридом, ацетил- и бензоилхлоридом:



Д. Гринленд и Э. Рассел отрицают реакции с ацетилхлоридом и тионилхлоридом и на этом основании оспаривают схему К. Эдельмана и Д. Фаведжи. Однако А. П. Крешков провел подобную реакцию с алкилхлорсиланами:



Таким образом, В. Спейером и Д. Гизекингом был получен фенилмонтмориллонит, подтвержденный методами инфракрасной спектроскопии.

Эти реакции свидетельствуют об особой склонности глин к образованию эфироподобных соединений. Многие исследователи считают, что между органической и неорганической частями молекул существует ковалентная связь Si—O—C или Si—O—Al—O—C, присущая органическим полимерам.

Необходимо указать на существование соединений и других типов. В. Брэдли показал, что полярные молекулы гликолей, полигликолей и полигликолевых эфиров интенсивно сорбируются в межпакетных промежутках монтмориллонита, вытесняя из них воду. Иллюстрируя значение полярных связей, Д. Мак-Эван [26] приводит большой список органических соединений (спиртов, в том числе многоатомных, эфиров, ароматических углеводородов и др.), адсорбирующихся на монтмориллоните и галлуазите с вытеснением ранее адсорбированных неорганических катионов. Этими авторами было показано наличие водородных связей Si—O— . . . —H—C и энергии поглощения органических диполей, значительно большей, чем воды. С этим согласуются ИК-спектроскопические исследования, обнаружившие, что дейтерированный метанол, пропиловый, третичный бутиловый и аллиловый спирты, адсорбирующиеся на монтмориллоните или вермикулите, испытывают возмущение со стороны кисло-

родных атомов межслоевой поверхности, что указывает на образование водородных связей между ними и гидроксилами спирта, а также со стороны замещающих катионов. Последнее свидетельствует о связях между кислородом гидроксильных групп спиртов, обладающих неподеленными парами электронов, и этими катионами, причем тем большими, чем выше их поляризующая активность.

По мере увеличения полярности между базальными плоскостями монтмориллонита может удерживаться от одного до трех слоев, в то время как между разноименными, прочно скрепленными плоскостями галлуазита — не более одного слоя. У каолинита образование глиноорганических комплексов локализовано на краях и внешней поверхности частиц. У гидрослюдистых глин этот процесс идет более интенсивно. Взаимодействие палыгорскита с органическими молекулами осложнено стерическим фактором — трудностью попадания крупноразмерных молекул во внутренние каналы [17]. Тем не менее, Г. Недербрагт и Д. де-Йонг показали, что некоторое количество их все же туда попадает.

Связывание реагентов глиной выражается типичными изотермами, имеющими восходящие лэнгмюровские участки заполнения мономолекулярных слоев, пологие площадки их насыщения, вновь подъем и насыщение, характерные для полимолекулярных слоев. Усиление поглощения при нагревании свидетельствует о хемосорбционном характере процесса. Нами отмечено снижение сорбции при увеличении содержания глины. Адсорбция КМЦ в 1%-ных суспензиях аскангеля, содержащих 1% соли, составляет 80, а в 3%-ных — 65 мг/г глины. Аналогичные данные получены при адсорбции извести, гуматов и других реагентов. Л. Е. Кузнецова, наблюдавшая это явление при адсорбции поливинилового спирта на кварце, объясняет его меньшей доступностью поверхности частиц в более концентрированных суспензиях.

Взаимодействия между глиной и реагентами определяют существо химической обработки буровых растворов. Одной из первых концепций в этой области явилась теория А. Лумиса, Т. Форда и Д. Файдайма, объясняющая стабилизацию глинистых суспензий закреплением органических молекул силами водородных связей на октаэдрических слоях алюмосиликатов.

Близка к ней теория Д. В. Тищенко [38], также основанная на закреплении стабилизирующих органических молекул на поверхности глины в результате взаимодействия с ней функциональных групп реагента. Теория эта построена на аналогии с механизмом протравного крашения, при котором легко гидролизуемая соль алюминия, адсорбированная на волокне, дает ковалентные соединения с красителями типа ализариновых. Последние являются, как и наиболее активные пирокатехиновые реагенты, двухатомными фенолами в орто-положении. Согласно этой аналогии, для блокирования активных групп на алюмосиликатных поверхностях в бензольном ядре полифенольных реагентов должно быть не менее трех функциональных групп — двух гидроксилов по стерическим соображениям

обязательно в орто-положении и одной высокогидратированной группы, например сульфогруппы. Смежные гидроксилы ковалентными связями скрепляются с атомами алюминия, экспонированными на боковых гранях и поверхностях разлома глинистых частиц, а третья ионогенная группа со своей мощной гидратной оболочкой служит буфером, препятствующим их объединению. Действие реагента зависит от диссоциации этой группы, а следовательно, и pH суспензии. Так, трехатомные фенолы типа пирогаллола при pH около 10, когда ионизирован фенольный гидроксил, разжижают глинистые суспензии лучше, чем двухатомные. При меньшем pH эти фенолы неэффективны, однако после введения сульфогруппы (пирогаллолсульфокислоты) действуют уже при любых значениях pH.

Теория Д. В. Тищенко объясняет большинство фактов из практики применения полифенольных реагентов. Менее обосновано распространение ее на понизители вязкости других типов. Так, действие лигносульфонатов эта теория также объясняет наличием пирокатехиновых группировок, но ввиду их незначительного содержания Д. В. Тищенко не считает лигносульфонаты эффективными реагентами, что противоречит известным фактам. Неубедительно и объяснение действия гуматов присутствием в них пирокатехина. Многие факты свидетельствуют о том, что между полифенолами и глиной устанавливаются не ковалентные, а водородные и координационные связи. Неприменима эта теория и к неорганическим понизителям вязкости, хотя по своему действию они имеют много общего с реагентами органического происхождения. Теория действия понизителей вязкости не может исходить только из особенностей их строения. Необходимо основываться и на формах связи их с поверхностью глины, на закономерностях коллоидно-химического поведения реагентов, конформации макромолекул, механической характеристике стабилизирующих слоев и т. п. [19].

В главе IV рассматриваются механизмы стабилизации гуматами, полифенольными реагентами, лигносульфонатами и развиваются представления о большой роли хемосорбционных процессов и комплексообразования. Резюмируя экспериментальный материал по глиноорганическим соединениям, следует классифицировать их на три группы:

адсорбционные соединения переменного состава;

гетерополярные соединения органических молекул, в частности с катионами сильных оснований;

комплексные соединения, преимущественно хелаты.

В практике химической обработки все три формы взаимодействий сосуществуют, но в зависимости от условий та или иная форма становится преимущественной.

Наиболее распространены представления об адсорбционном характере связей между глиной и органическими реагентами, возникающих в результате физической адсорбции и ионного обмена. Имеют место, однако, и хемосорбционные взаимодействия, усиливающиеся при нагревании.

Из гетерополярных глиноорганических соединений наибольшее значение для обработки буровых растворов имеют продукты взаимодействия органических молекул с обменными катионами, вследствие чего они также лабильны. В нейтральных средах в солеобразовании участвуют в основном карбоксильные группы, при повышении pH в реакцию вступают и фенольные гидроксилы. Таким образом, при химической обработке образуются соответствующие гуматы, фульваты, феноляты, лигносульфонаты. Прочность образованных ими стабилизационных слоев ограничена сравнительно слабыми молекулярными силами, удерживающими обменные катионы на поверхности.

Такая точка зрения близка к взглядам И. Н. Антипова-Каратаева и Д. В. Хана, считающих, что органические молекулы, в частности гуматы, хелатируются обменными Ca, Mg и Al, которые являются мостиками, закрепляющими их на поверхности глины, в соответствии с известной схемой Е. Н. Гапона.

Большинство исследователей отрицают возникновение хелатов при взаимодействии столь полярных компонентов, хотя для некоторых органических соединений, например аминополикарбоновых кислот, описано образование внутрикомплексных соединений с этими катионами [41, 49].

Представления И. Н. Антипова-Каратаева оспариваются и Л. Н. Александровой [1], считающей, что обменные катионы дают гуматы и фульваты, не связанные с кристаллической решеткой и находящиеся в состоянии равновесного обмена. Однако и она считает невозможными прямые связи между глиной и гумусовым веществом, подобные образующимся при действии щелочи, извести, фосфатов и т. п. Такая точка зрения противоречит известным фактам разложения алюмосиликатов гуматами, фульватами, меланоидинами, флавоноидами и др. Поэтому все более укореняются убеждения о существовании третьей группы глиноорганических соединений — комплексов, связывающих кристаллическую решетку с органическими молекулами. Особенное развитие эти взгляды получили у почвоведов, которые, отходя от представлений Г. Майерса и Е. Мак Лина о ковалентных и гетерополярных связях, все более склоняются к концепции о координационном характере образующихся соединений. Сводка соответствующих данных содержится в обзорах И. Н. Антипова-Каратаева и Н. Г. Цюрупы [3] и Ф. Шеффера с сотрудниками [49, 50].

Наибольшее значение имеют хелаты, образующие циклы, замкнутые донорно-акцепторными связями между концевыми атомами и центральным атомом-комплексообразователем, выполнять функции которого особенно склонны переходные металлы: Fe, Cu, Cr и др. [44]. Наши исследования показали, что подобные соединения образуются при стабилизации глинистых суспензий хромлигносульфонатами и гуматами, в присутствии хромпика при повышенных температурах, полифенольными и некоторыми другими реагентами [21, 22, 23]. Органическая молекула связывается своими функциональными

группами с атомом металла, экспонированным на поверхности решетки или химически связанным с ней, как, например, Cr^{III}, закрепляющимся на поверхности в момент восстановления. Не теряя связи с кристаллической решеткой, этот атом координационными силами как бы втягивается во внутреннюю сферу молекулы, входя в состав сложного аниона. Это обусловливает особо прочную связь органических молекул с поверхностью, которая ими экранируется.

Подобные соединения дают также карбоновые кислоты с активными группами в орто-положении (И. И. Гинзбург), некоторые комплексоны, протеины и нуклеины (Л. Энсмингер, Д. Гизекинг и др.). Д. Бремнер отмечает связывание этими веществами алюминия и железа, что подтверждает координационный характер образующихся соединений.

Образование глино-белковых комплексов ощутимо сказывается на ферментативной устойчивости глинистых суспензий. Отмечено связывание глиной углеводов, в том числе сахарозы. По Д. Гринленду, она образует с монтмориллонитом комплексы, содержащие один-два слоя молекул в межпакетном промежутке. Аналогично ведут себя производные полисахаридов (целлюлоза, гемицеллюлоза, пектин и др.) [47].

Реагирование глинистого и органического вещества иллюстрируют также примеры взаимодействия монтмориллонита и органических молекул с реакционноактивными группами, связывание основных красителей, фосфорорганических соединений и т. п. Механизм комплексообразования должен быть распространен и на действие неорганических полимеров — жидкого стекла, арсенатов, полифосфатов.

Образование поверхностных химических соединений, в частности комплексных, является одной из наиболее важных сторон современной теории стабилизации глинистых суспензий. Почти все применяемые реагенты-стабилизаторы обладают активными группами с нуклеофильными свойствами, что позволяет реализовать координационные связи с поверхностными атомами металлов, играющими роль акцепторов.

Таким образом, модифицирование твердой фазы глинистых суспензий при взаимодействии ее с различного рода соединениями можно рассматривать как совокупность адсорбционных и хемосорбционных процессов, обусловливающих физическую адсорбцию, ионный обмен и образование поверхностных химических соединений силами молекулярных, водородных, химических и координационных связей.

Диспергирование и пептизация

Изменение дисперсности твердой фазы и связей между ее частицами является главным содержанием процессов, протекающих в буровых растворах. Повышение дисперсности возможно механическим диспергированием, путем приложения к твердой фазе внешних усилий (дробление, растирание, переминание) и физико-химическим

диспергированием — пептизацией, являющейся результатом взаимодействия дисперсионной среды и твердой фазы. В этом случае понятие пептизации трактуется расширеннее, чем в старых курсах коллоидной химии, предусматривавших обязательное участие третьего компонента, и одновременно обусловливается неразрывная связь обоих методов.

Диспергирование является процессом образования новых поверхностей за счет работы, затрачиваемой против сил сцепления. Уже указывалось, что глинам присущи в основном ковалентные связи между атомами или группами их внутри кристаллической решетки и молекулярные силы, скрепляющие отдельные макромолекулы, агрегаты и блоки. Энергия связи силами Ван-дер-Ваальса — Лондона доминирующих на поверхности глинистых частиц лежит в пределах 0,1—1,0 ккал/моль, т. е. на 2—3 порядка менее химических. Естественно, что ранее всего преодолеваются эти рыхлые сцепления. Более глубокая деструкция идет по пути преодоления водородных связей, по своей прочности занимающих промежуточное положение между химическими и молекулярными.

Механическое измельчение глины, несмотря на значительные внешние усилия, менее эффективно, чем пептизация. Механическое диспергирование по природе своей носит локальный характер, ограничиваясь сравнительно немногочисленными участками приложения силы. Невысок и к. п. д. процесса. По мере приближения к коллоидным размерам возрастают прочность и противодействующие измельчению поверхностные силы, вызывающие необходимость применения разделяющих прослоев инертных материалов, как это и практикуется в коллоидных мельницах.

Значительно эффективнее пептизация, действующая на всех доступных для дисперсионной среды поверхностях и носящая не периодический, как при механическом измельчении, а перманентный характер. Темпы физико-химического диспергирования сдерживаются ограниченностью контактов со средой, особенно при крупно агрегированной твердой фазе. Поэтому наибольшее диспергирование достигается при сочетании механического и пептизационного факторов.

Пептизация является диспергированием коагуляционных агрегатов, присущих глине как коагулированной системе или возникших в суспензии в результате структурообразования. Уровень пептизации зависит от лиофильности глины и получает максимальное развитие у натриевых или литиевых бентонитов, близких к предельно лиофильным системам, для которых, по П. А. Ребиндеру, действителен критерий $\sigma \leqslant \sigma_т$, где $\sigma_т$ — максимальное поверхностное натяжение на границе раздела фаз, определяемое из энергии теплового движения [33].

$$\sigma_т = \gamma \frac{RT}{N\delta^2},$$

здесь R — газовая постоянная, равная $8{,}31 \cdot 10^7$ эрг/моль·град;
N — число Авогадро ($6 \cdot 10^{23}$).

Принимая абсолютную температуру T равной $\sim 300°$ К, безразмерный множитель $\gamma \approx 15 \div 30$, а средний размер частиц, участвующих в тепловом движении, $\delta = 10^{-6}$ см, максимальное поверхностное натяжение — $\sigma_т = 0{,}1$ эрг/см^2 [42].

При столь малых межфазных поверхностных натяжениях происходит самопроизвольное коллоидное растворение, которое, по аналогии с истинным растворением, можно рассматривать как предельный случай, когда $\sigma = 0$. Представления о растворимости бентонитов смыкаются со взглядами В. С. Шарова [39], считающего монтмориллонит сильным коллоидным электролитом, дающим, как и мыла, истинные растворы, подчиняющиеся законам Фарадея.

У реальных глин, тем более по мере уменьшения лиофильности, появляются новые эффекты, и картина самодиспергирования усложняется. Натриевый бентонит может месяцами пребывать в воде, не теряя связности, и переходит во взвешенное состояние лишь при перемешивании.

Механизм, определяющий самодиспергирование глин, проявляется следующим образом: экранированием адсорбционными слоями сил сцепления в микродефектах структуры; раздвигающим действием этих слоев в микрощелях; затруднением смыкания их из-за присутствия адсорбционных прослоев. В основе этих эффектов лежит, таким образом, проникновение в глубь диспергируемой фазы адсорбирующихся молекул. Последние в соответствии с их поверхностной активностью стремятся путем двумерной миграции покрыть адсорбционным слоем всю доступную им поверхность. Развивающееся при этом давление обусловлено понижением поверхностного натяжения и, следовательно, растет с увеличением лиофильности. Двумерное давление создает тангенциальные усилия там, где дальнейшее проникновение адсорбирующихся молекул становится уже невозможным по стерическим причинам. Наибольшее значение имеют мономолекулярные слои, тем более что в результате вызываемой ими лиофилизации связь поверхности с дисперсионной средой возрастает и на ней образуются полимолекулярные диффузные слои толщиной в сотни или даже тысячи молекул. Они также обладают известной упругостью и обусловливают так называемое расклинивающее давление Б. В. Дерягина. Действие его значительно меньше, чем первого мономолекулярного слоя, но все же может достигнуть размеров, достаточных для разрушения рыхлых сцеплений пептизируемых структур.

Из расчетов Е. М. Лифшица и прямых измерений Б. В. Дерягина видно, что расклинивающее давление, становясь заметным на расстояниях около 0,2 мк, резко возрастает с уменьшением зазора, обратно пропорционально третьей степени его на расстоянии 100—200 Å и четвертой степени при зазорах более 500 Å. В связи с этим представление об энергетике пептизации может быть получено из рентгенометрических измерений Г. Нагелшмидта, показавших, что каждый новый гидратный слой увеличивает межпакетные промежутки монтмориллонита приблизительно на 3 Å, доводя их до 12,4,

15,4, 18,4, 21,4 Å и более, что соответствует связыванию каждой молекулярной ячейкой дополнительно по шесть молекул воды (от 8 до 14, 20 и более). При столь значительном расклинивании силы молекулярного притяжения весьма ослаблены и реальная прочность блока из глинистых агрегатов может снизиться настолько, что даже небольшие остаточные внутренние напряжения приведут к самодиспергированию. Хотя повышение лиофильности и вызывает пептизацию, разрушение необязательно проходит по самым лиофильным участкам. Оно идет по слабым местам, микродефектам структуры, являющимся очагами местных перенапряжений. Чаще всего эти участки дислоцируются на кристаллохимически ослабленных плоскостях (плоскостях спайности). Можно показать, что 0,1—1% межплоскостных промежутков являются особенно слабыми. Поэтому отделяющиеся в виде пачек блоки частиц с минимальными гранями порядка 10^{-6} см из-за отсутствия в них повреждений отличаются повышенной прочностью. Пептизация резко усиливается в случае напряженного состояния, особенно если оно ведет к появлению или раскрытию дефектов структур. Это является важным преимуществом совмещения пептизации с механическим диспергированием.

Существенное влияние на диспергирование оказывает присутствие поверхностно-активных веществ. С этим связан известный эффект адсорбционного понижения прочности (эффект Ребиндера), всегда участвующий в той или иной мере в процессах реального диспергирования. Понизителями прочности являются вещества, активные на твердых поверхностях раздела. Адсорбция их, понижая поверхностную энергию, облегчает развитие микротрещин, которые после снятия внешней нагрузки, под действием сил сцепления смыкаются, выжимая полностью или частично проникшие в них адсорбционные слои. По стерическим соображениям молекулы ПАВ должны быть невелики, но достаточно активны, чтобы, попав в щели, прочно закрепиться на поверхности.

При обработке буровых растворов подобные реагенты сочетают пептизирующий эффект со стабилизацией или применяются совместно со стабилизаторами, придающими процессу необратимый характер. Уже небольшие концентрации таких электролитов, как Na_2CO_3, NaOH, LiOH, NH_4OH, $Na_2C_2O_4$, $Na_2B_4O_7$, различные полифосфаты, чрезвычайно активируют пептизацию, что хорошо видно по их влиянию на набухание (см. рис. 5) [14, 17]. Замена двухвалентных обменных катионов одновалентными, в частности, натрием или литием, усиливает набухание и пептизацию из-за образования мощных, хотя и более диффузных гидратных слоев. Как уже указывалось, толщина их у Са-монтмориллонита около 15 Å, а у Na-монтмориллонита — более 100 Å [9].

Влияет на диспергирование и характер аниона как в результате анионной адсорбции, так и вследствие образования с анионами CO_3^{2-}, $C_2O_4^{2-}$, PO_3^{3-}, OH^- и другими нерастворимых или малодиссоциированных соединений, форсирующих ионнообменные процессы. Добавка кальцинированной соды позволяет увеличить выход раствора

из кальциевого суббентонита и довести низкосортный бентонит (асканит) до кондиций аскангеля.

Снижают пептизацию электролиты, коагулирующие глинистые суспензии. Это обусловлено сжатием лиосорбционных слоев вследствие возрастания ионной силы раствора. Поэтому вещества, в небольших концентрациях действующие как пептизаторы (NaOH, Na_2SiO_3, $Na_4P_2O_7$ и др.), при увеличении добавок оказываются коагуляторами. Регулируемое снижение пептизации добавками различного рода электролитов лежит в основе процессов ингибирования.

Отдельно необходимо остановиться на влиянии механических воздействий на глины различной природы.

Малоколлоидальные глины уже в покое сравнительно легко пептизируются, распадаясь на отдельные блоки. Такие процессы наблюдаются при бурении в зонах, сложенных тощими сланцеватыми глинами, являясь причиной осыпей аргиллитов. В глиномешалках подобные самопроизвольно распавшиеся грубодисперсные массы легко суспендируются, но плохо поддаются дальнейшему диспергированию. Гидратация поверхности агрегатов приводит к тому, что даже при интенсивном перемешивании в полном объеме воды энергия столкновения частиц с мешалкой, стенками или между собой воспринимается их упруго-деформирующимися гидратными оболочками. При данной интенсивности перемешивания может быть установлена оптимальная длительность его, продление которой практически уже не ведет к дальнейшему диспергированию. Это является одной из причин низкого качества растворов из малогидрофильных глин, в особенности в случае приготовления их гидромониторными или инжекционными мешалками.

Гидрофильные (монтмориллонитовые) глины в воде интенсивно набухают, увеличиваются в объеме, но не распадаются. Оводнение их носит диффузионный характер и во времени затухает не только потому, что такого рода закономерность присуща процессу набухания (рис. 5 и 6), но и из-за малой проницаемости высокогидратированных внешних слоев. Лишь после взбалтывания или перемешивания удается их разрушить и тем самым форсировать дальнейшую гидратацию. В результате, в отличие от малогидрофильных глин, дисперсность возникающих суспензий достаточно велика.

Наиболее удачно сочетаются механические воздействия и пептизация при растирании густых глинистых паст по известной методике Квирикашвили — Цуринова. При этом к сравнительно мало оводненным системам могут быть приложены значительные тангенциальные усилия, обнажающие новые поверхности, которые немедленно гидратируются или стабилизируются присутствующими реагентами и тем самым защищаются от повторного агрегирования. Особенно эффективна эта методика для рядовых местных глин, суббентонитов и кальциевых бентонитов, когда удается высвободить значительную часть активных минералов, блокированных в более инертных массах. У натриевых бентонитов эффект менее значителен из-за сильного

пептизирующего действия, позволяющего получать высокодисперсные суспензии самопроизвольным распадом.

Диспергирование вызывает возрастание емкости обмена из-за разрушения водопрочных микроагрегатов, в которых часть обменных катионов блокирована. Особо склонны к такому микроагрегированию кальций- и магнийзамещенные глины, в то время как у натриевых бентонитов это практически не наблюдается. В еще большей степени емкость обмена возрастает из-за вызванных диспергированием структурных изменений. Из рис. 9 видно, что с увеличением дисперсности емкость обмена растет значительно больше у глинистых минералов с устойчивой кристаллической решеткой (иллит, каолинит). У этих минералов обменная емкость определяется в основном нарушением связей на краях алюмосиликатных пакетов, резко увеличивающихся при измельчении. У минералов с подвижной решеткой (монтмориллонит, нонтронит) обменная емкость на 80%, по Р. Гриму, определяется замещениями на базальных поверхностях, вследствие чего диспергирование не может сильно отразиться на ней. По В. С. Шарову, после пяти суток измельчения в шаровой мельнице емкость обмена каолинита возрастает с 8 до 100 мг-экв/100 г глины. После растирания в течение 72 ч емкость обмена каолинита выросла в 8,8, а монтмориллонита — в 1,9 раза. В. Келли и Г. Дженни рентгенографически обнаружили, что структура минералов при этом постепенно разрушалась. Некоторые авторы считают, что для полного исчезновения структуры каолинита необходимо 96-часовое растирание или даже половина этого времени.

Для объяснения указанных явлений плодотворны механо-химические представления, рассматривающие глинистые агрегаты как блоки макромолекул. Их анизометрия и микродефекты обусловливают неравномерное распределение напряжений даже при весьма малых деформациях. На отдельных участках они значительно превышают молекулярные силы, скрепляющие между собой агрегаты и пачки частиц, и могут даже достигать критических значений, больших, чем энергия ковалентных связей, действующих внутри решетки. Это приводит к разрыву агрегатов. И здесь деструкция идет лишь до определенного предела с выделением объемных фрагментов, величина которых определяется числом кристаллохимических дефектов. При растяжении или сдвиге внутри пачек в первую очередь нарушаются связи между отдельными блоками, но по мере возрастания межатомных расстояний происходит разрыв ковалентных связей, что вызывает механическую активизацию химических реакций. Например, А. С. Кузьминский установил, что при окислении растянутого каучука энергия активации падает до 3 ккал/моль. В результате становятся возможны реакции, типичные для свободных радикалов. У глины это может усилить ее реакционную способность. У классических полимеров при отсутствии акцепторов наиболее вероятны рекомбинации, сращивание цепей, восстановление ковалентных связей. В присутствии различных акцепторов, которыми могут являться примеси или специально введенные вещества,

макрорадикалы, реагируя с ними, стабилизируются с образованием устойчивых фрагментов [4]. У глин такие реакции носят характер гидратации, коагуляции, присоединения отдельных групп или целых молекул и становится возможным образование своеобразных структур — гибридов.

В соответствии с механо-химическими представлениями, тепловые воздействия, повышающие энергию системы, в большой мере интенсифицируют пептизацию. Увеличение кинетической энергии компонентов суспензии действует в том же направлении, что и увеличение скорости сдвига, тем самым способствуя диспергированию. Это обусловливает технологическое требование — снижать содержание твердой фазы термостойких растворов до необходимого минимума и обращать особое внимание на ее коллоидно-химическое поведение.

Процессы диспергирования и пептизации особенно важны для приготовления буровых растворов. В то время как диспергирование выбуренной породы чаще всего весьма нежелательно, для приготовления исходного раствора следует добиваться возможно более высокой дисперсности. В этом случае становится возможным сократить содержание твердой фазы и ее расход путем повышения выхода раствора.

Существующие методы приготовления буровых растворов обычными гидравлическими и механическими мешалками не обеспечивают достаточного стимулирования пептизации. Механические воздействия при этом слишком кратковременны, прилагаются лишь к сравнительно небольшой части твердой фазы и в большой мере обесцениваются буферным действием водной среды и гидратных слоев на частицах. Для повышения качества растворов практикуется прокачивание их насосами и диспергирование гидромониторами. Но эффективность этого приема не слишком велика. Более действенны классификация раствора гидроциклонами, позволяющая в процессе циркуляции отбирать наиболее коллоидные фракции, и усиление интенсивности перемешивания (до 5—10 тыс. об/мин). В нашей лаборатории было установлено, что для получения из трудно диспергируемого палыгорскита удовлетворительной суспензии 15—20-минутное перемешивание со скоростью 7 тыс. об/мин равносильно 4—5-часовому перемешиванию со скоростью 1—1,5 тыс. об/мин. В. Роджерс [35] указывает, что при скорости перемешивания 14 тыс. об/мин может отмечаться даже эффект переизмельчения.

Неоднократно делались попытки применить в промышленном масштабе метод растирания густых глинистых паст по Квирикашвили — Цуринову и предлагались для этой цели различные агрегаты (Л. Г. Алехина-Духнина, Н. И. Шацова с сотрудниками, Э. Г. Кистера и др.). Этот метод обеспечивает, особенно параллельно с химической обработкой, значительное улучшение качества раствора. Тем не менее, реализация его затруднена, причем не только по конструктивным соображениям, но и вследствие необходимости перерабатывать в одном агрегате материал, по мере увлажнения меняющий свои свойства и переходящий из сухого, камневидного состо-

яния через клейкую густую массу к разбавленной суспензии. Поэтому практическое значение сохраняют простые и высокопроизводительные гидравлические методы. К. Ф. Жигач указал, что при длительной циркуляции в результате механических воздействий и повышенных забойных температур могут быть достигнуты показатели бурового раствора, близкие к получаемым по методу Квирикашвили — Цуринова. Подтверждением этого служит улучшение качества циркулирующего раствора по сравнению с исходным.

Еще более эффективна ультразвуковая обработка. Диспергирующее действие ультразвука основано на мгновенных, носящих ударный характер, перепадах давления порядка тысяч атмосфер в возникающих кавитационных пузырьках. Кроме того, ультразвуковые волны, пронизывающие частицы, вызывают весьма большие разрушающие ускорения. В. В. Симуров указывает, что помимо разрушения глинистых агрегатов, при ультразвуковой обработке могут происходить разрывы валентных связей решетки алюмосиликатов со слоистой и ленточной структурой. Свежеобразованные поверхности, как показал Г. С. Ходаков, приобретают высокую активность, позволяющую даже осуществлять химические реакции, необычные в нормальных условиях. В результате усиливаются структурообразование и кинетическая устойчивость системы. Ультразвуковая обработка может применяться также как метод улучшения структуры насыщенных солью буровых растворов, подвергшихся при введении защитных коллоидов стабилизационному разжижению. Чрезмерное диспергирование может, однако, привести к снижению качества бурового раствора вследствие дальнейшего углубления коагуляционного процесса и деструкции высокомолекулярных защитных реагентов.

Одной из важнейших задач является регулирование степени дисперсности твердой фазы в процессе бурения. При растворах, естественным путем образующихся из неглинистой или малоглинистой выбуренной породы, следует добиваться усиления самозамеса, что и осуществляют, изменяя режим очистки и вводя в систему пептизирующие и стабилизирующие реагенты. Более распространен обратный случай, когда необходимо бороться с загущающим действием выбуренной породы. Это требует улучшения очистки, особенно от коллоидальных фракций, введения понизителей вязкости и ингибирования, позволяющих повысить глиноемкость циркулирующих растворов.

Коагуляция и структурообразование

Состояние коагуляции является, как указывалось, основным в системе глина — вода. Высокодисперсные глинистые суспензии со свободной некомпенсированной поверхностной энергией термодинамически неравновесны. В первую очередь это обусловливает потерю агрегативной устойчивости, а во многих случаях и кинетической. Все процессы, протекающие в буровых растворах, так или

иначе связаны с коагуляцией. Да и сама глина как горная порода является продуктом длительно идущих коагуляционных процессов.

В практике бурения три фактора определяют развитие коагуляции буровых растворов: повышение концентрации твердой фазы, особенно глинистой; агрессия электролитов; нагревание. Действуя порознь или вместе, эти факторы обусловливают различные формы и уровни коагуляционных процессов.

Наиболее полно изучена коагуляция лиофобных золей, для которых Б. В. Дерягиным и Л. Д. Ландау, а также Г. Кройтом создана теория, в значительной степени носящая количественный характер. В основе ее лежит баланс молекулярных сил ван-дер-ваальсового притяжения и сил отталкивания, возникающих при сближении частиц, несущих однотипные двойные электрические слои. На больших расстояниях ван-дер-ваальсовы силы незначительны, но все же больше сил электрического отталкивания, поскольку первые уменьшаются по степенному закону, а вторые — по экспоненциальному. При сближении частиц с достаточно высоким потенциалом до границ их ионных атмосфер, т. е. при зазорах порядка 10^{-7} см, начинают превалировать силы отталкивания, быстро возрастающие до максимального значения. Так возникает энергетический барьер, препятствующий сближению частиц на расстояния, близкие к мономолекулярным, когда решительный перевес вновь приобретает силы сцепления. По своему физическому смыслу этот энергетический барьер соответствует «расклинивающему давлению» Дерягина. Теория позволяет рассчитать наименьший потенциал, при котором исчезает этот барьер и может быть осуществлено агрегирование, соответствующее так называемой нейтрализационной коагуляции. Могут быть определены также условия коагуляции, связанной не с разрядкой поверхности, а сжатием диффузного слоя из-за увеличения концентрации электролитов. Б. В. Дерягиным выведен для этого критерий, соответствующий случаю слабо заряженных глобул разбавленных эмульсий и совпадающий с эмпирическим критерием Г. Эйлерса и Д. Корфа.

П. А. Ребиндер [34] показал, что как фактор стабилизации расклинивающее давление имеет значение лишь для лиофобных коллоидов с высокими потенциалами поверхности или разбавленных золей и эмульсий, но теряет его у большинства реальных систем. Кинетическая энергия частиц, соударяющихся с большой скоростью, может превзойти энергетический барьер между ними, после чего под действием доминирующих сил сцепления наступает коагуляция.

Не имеет решающей роли и сольватационный (гидратационный) фактор устойчивости. У большинства поверхностей сольватация мала. Даже сильные полярные функциональные группы взаимодействуют лишь с небольшим количеством полярных молекул [32]. При этом прочные связи реализуются только химическими силами или по крайней мере водородными мостиками. Вследствие непрерывного нарушения тепловым движением ионных атмосфер сольватация ионов диффузионного слоя не может обеспечить достаточно мощных

полимолекулярных оболочек [8]. Совсем слабым стабилизирующим действием обладают чисто кинетические факторы, например эффект Гиббса — Марангони [81].

Таким образом, важнейшим средством усиления устойчивости коллоидных систем является повышение стабилизирующей роли прослоев между частицами, причем не столько за счет их утолщения, сколько за счет улучшения вязко-прочностных показателей. Слои, по толщине близкие эффективным радиусам ионных атмосфер, обеспечивают раздельное существование частиц за пределами зоны действия сил молекулярного сцепления, если они обладают высокой вязкостью или механической прочностью. При этом отпадает необходимость в электрической интерпретации природы разделяющего слоя и соответственно усиливается значение сольватационного фактора устойчивости. По П. А. Ребиндеру [33], наличие достаточно прочных слоев является главным условием стабилизации, без которого невозможно получение высокоустойчивых систем, в особенности концентрированных.

Столь высокие механические свойства обеспечивают вещества, адсорбирующиеся на поверхностях раздела, блокирующие или модифицирующие центры коагуляции и создающие прочные гелеобразные структуры на межфазных границах или даже во всем объеме. С этой целью для стабилизации буровых растворов применяют коллоидные электролиты и полиэлектролиты. Применение их повышает общую гидрофильность системы и ее устойчивость. В зависимости от этого и некоторых дополнительных условий (частичной концентрации, температуры и т. п.) отмечаются разные формы коагуляционного процесса.

При достаточной лиофильности и мягком течении коагуляционного процесса происходит лиофильная коагуляция, характеризующаяся образованием пространственных структур типа «карточного домика», по образному выражению У. Гофмана. Пластинчатый характер глинистых частиц и большая мозаичность, обусловленная нахождением на их поверхности групп, различающихся по активности и даже по знаку, позволяет получить такие структуры уже при сравнительно небольших частичных концентрациях. В основе их образования лежит обычный коагуляционный механизм, но молекулярные силы при этом распределены неравномерно, локализуясь на углах, ребрах, выступах и повреждениях поверхности, т. е. местах наибольшей концентрации свободной энергии. Адсорбционно-гидратные слои легче утончаются или даже прорываются на этих участках наибольшей кривизны. При соударении этими участками из них легче выдавливается адсорбционная жидкая фаза и облегчаются условия сближения частиц на расстояния, где молекулярные силы уже достаточно эффективны, чтобы обеспечить сцепление.

Таким образом, подобного рода коагуляция является процессом, носящим в значительной мере стереохимический характер. Равномерное распределение коагуляционных центров не позволило бы возникнуть пространственной структуре и привело бы к лиофобной

коагуляции — слипанию частиц большими участками своей поверхности. Это и происходит при увеличении лиофобности системы, когда возрастает число коагуляционных центров или активизируются уже существующие, ранее не принимавшие участие в процессе из-за своей неполноценности. Переход от лиофильной, контактной, коагуляции к лиофобной, компактной, чаще всего вызван электролитной агрессией, приводящей к увеличению ионной силы раствора, сжатию стабилизирующих ионных атмосфер, перестройке структуры двойного слоя в сторону увеличения концентрации коагулирующих ионов во внутренней его части, гидрофобизации поверхности частиц и активирования центров коагуляции на ней механизмом обменной адсорбции [32] или химического модифицирования. Подобные эффекты усиливает перерождение защитных слоев под влиянием различных факторов, в частности нагревания.

Лиофильную коагуляцию следует рассматривать как первую, но не обязательную стадию коагуляционного процесса, на которой частично потеряна агрегативная устойчивость, но сохраняется кинетическая (седиментационная). Это состояние объединяет обширную область реальных глинистых суспензий с различными градациями коагуляции. Все доброкачественные буровые растворы должны находиться в этой области, причем, в зависимости от условий, на различных ее участках. Суспензии из бентонита с большим выходом раствора соответствуют максимальной гидрофильности, тогда как у ингибированных растворов (известковых, гипсовых и др.) она минимальна. Для коагуляции глинистых суспензий существенно, что основными элементами возникающих структур являются не первичные глинистые частицы, а пачки из них, представляющие собой компактные агрегаты. Это является предпосылкой для противоположно направленного процесса — пептизации, которая в той или иной мере может реализовываться параллельно с коагуляцией.

В случае лиофобной коагуляции вместо трехмерных структур образуются сравнительно компактные хлопья, которые, оседая, дают объемистые осадки, лишь незначительно иммобилизующие дисперсионную среду. Водоотдача и отстой при этом резко возрастают. В зависимости от содержания твердой фазы, присутствующих реагентов, а также от некоторых других факторов, может иметь место коагуляционное разжижение или интенсивное загустевание. В табл. 5 показана разница в поведении буровых растворов при лиофильной и лиофобной коагуляции.

Промежуточный характер имеют ингибированные растворы, коагуляция которых дозируется одновременным введением электролитов и реагентов, обусловливающих стабилизационное разжижение.

Одной из главных задач химической обработки является создание в буровых растворах структур, определяющих их основные, технически важные свойства. Структуры эти в известной мере устойчивы, характеризуя равновесные состояния, возникающие при тепловом движении. Прочность структурного каркаса определяется как сумма элементарных сцеплений между частицами. Число контактов, так же

Таблица 5

Поведение буровых растворов при лиофильной и лиофобной коагуляции

Признак или свойство	Лиофильная коагуляция	Лиофобная коагуляция
Агрегативная устойчивость	Нет	Нет
Кинетическая устойчивость	Сохраняется	Нет
Форма связи между частицами	Контактные сцепления участками максимальной гидрофобности через остаточные адсорбционные прослойки дисперсионной среды	Сцепление частиц большими участками поверхности
Структурообразование	Механически прочная неупорядоченная структура во всем объеме раствора	Сплошная структура отсутствует
Тиксотропия	Есть	Нет
Синерезис (отстой)	Нет	Есть
Состояние дисперсионной среды	В виде связанной воды и иммобилизована	Часть дисперсионной среды отделилась, часть иммобилизована, содержание связанной воды невелико
Водоотдача	Малая	Большая
Консистенция	Загустевание. При высоком уровне стабилизации — разжижение (например, в ингибированных растворах)	В зависимости от содержания твердой фазы разжижение или загустевание

как и энергия связи, является величиной переменной, зависящей от условий и уровня коагуляции.

Структурообразование в суспензиях придает им своеобразные формы переходного состояния между твердыми телами и жидкостями. Так, в них появляются упруго-хрупкие свойства и могут быть измерены прочность на сдвиг, модули упругости, релаксация, упругое последействие и другие механические показатели. Структурированные системы обладают пластичностью, которую также можно количественно оценить. При интенсивном деформировании структуры разрушаются, освобождая иммобилизованную воду, и суспензии ведут себя при этом уже как жидкости, хотя и с аномальной вязкостью, которая уменьшается с ростом градиента скорости. Реология буровых растворов имеет поэтому ряд особенностей, которые рассматриваются ниже.

Упруго-пластические свойства глинистых суспензий связаны с образующейся в их объеме структурой. Наличие между элементами ее подвижных контактов в виде остаточных жидких прослоев следует рассматривать как смазку, которая уменьшает прочность, но

обусловливает относительную подвижность этих элементов, способность к значительным деформациям без нарушения сплошности даже при самых малых напряжениях сдвига.

Замечательной чертой коагуляционных структур является тиксотропия. Последняя понимается как полностью обратимый изотермический процесс разрушения контактов под действием внешних усилий и восстановления их, когда они устранены. Таким образом, тиксотропные структуры характеризуются двумя величинами: прочностью и темпом ее восстановления. Обе обусловлены ван-дерваальсовыми когезионными силами, на один-три порядка более слабыми, чем у необратимых конденсационно-кристаллизационных структур, скрепляемых силами химической связи. Тиксотропию объясняют также наличием на потенциальных кривых, результирующих силы молекулярного притяжения и электрического отталкивания, второго неглубокого минимума на расстояниях порядка нескольких двойных слоев. У обычных гидрофобных золей значение его невелико, но у крупных асимметричных частиц энергия взаимодействия достаточна, чтобы противостоять дезориентирующему тепловому движению и обеспечить существование рыхлых тиксотропных структур [32].

Между тиксотропными коагуляционными структурами и конденсационно-кристаллизационными существует гамма переходов, характеризующих изменение энтропии системы. Термодинамически устойчивы слабые коагуляционные структуры, для которых, по П. А. Ребиндеру, действительно уравнение: $u \leqslant kT$, где k — константа Больцмана. Прочные конденсационно-кристаллизационные структуры соответственно термодинамически неустойчивы и для них характерно неравенство: $u > kT$.

Большое значение для буровых растворов имеют коагуляционные структуры, которые по прочности могут приближаться к конденсационным, но отличаются от них обратимостью. Псевдоконденсационной структурой обладают сухая глина, размокшие, но еще не перешедшие в раствор выбуренные обломки, глинистые породы, слагающие стенки скважины, в том числе увлажненные отфильтровавшейся жидкостью и т. п. Переход к псевдоконденсационным структурам вызван концентрированием суспензии (например, путем добавок глины или удаления дисперсионной среды — фильтрованием, высушиванием и т. п.). Внешне это выглядит как загустевание и сопровождается упрочнением коагуляционных структур. Постепенно при этом утрачиваются тиксотропные свойства. Само понятие тиксотропии в подобных высококонцентрированных системах теряет смысл из-за немедленного восстановления структуры, практически параллельно с ее разрушением. По мере повышения концентрации теряются эластичность вследствие стеснения пространственной ориентировки и пластичность из-за потери подвижности. В какой-то мере эти изменения передаются известными эмпирическими критериями Аттерберга. Наибольшая прочность структур достигается при высушивании, когда контакты между частицами становятся непосред-

ственными. При увлажнении изменения протекают в обратной последовательности.

В буровых растворах, являющихся многокомпонентными фазово-неоднородными системами, большую роль играет своеобразная форма сопряженного (смешанного) структурообразования, в свое время установленная П. А. Ребиндером [33].

Сущность ее в объединении нескольких разнородных структурных образований. Структуры глинистых суспензий могут, например, усиливаться за счет структурообразования в растворах добавляемых реагентов. Как известно, многие из них (КМЦ, гипан и др.) по мере повышения концентрации обнаруживают все большие отклонения от ньютоновского характера течения. Образование тиксотропных структур в гуматных реагентах изучалось в лаборатории П. А. Ребиндера. Эти структуры вызывают загущение буровых растворов, особенно при переобработке реагентами.

Другой причиной возникновения смешанных структур может быть образование новой высокодисперсной фазы, например, при высаливании лигносульфонатов [15] или введение ее в раствор, как это имеет место при утяжелении или диспергировании выбуренной породы. И. Д. Фридман и Е. Д. Щеткина показали загущающее и структурообразующее действие уже очень небольших количеств мельчайших фракций утяжелителя. Аналогичное действие оказывает и эмульгирование [16].

Присутствие частиц новой фазы уплотняет и упрочняет структурные сетки не только по соображениям стерическим, но и вследствие того, что они становятся центрами, узлами структурного каркаса и мостиками, сшивающими отдельные его элементы. Эту же роль выполняют частицы активного наполнителя, покрытые концентрированными адсорбционными слоями, а также нефтяные глобулы, стабилизированные высокодисперсными глинистыми частицами. В результате увеличивается число контактов, а сама структура становится более жесткой. Прочность сопряженной структуры выше суммы прочностей исходных структур и усиливается с концентрацией.

Таким образом, коагуляция и структурообразование не могут быть охарактеризованы однозначно. Общая тенденция направлена в сторону коагуляции с образованием специфических сопряженных структур, но в зависимости от условий и действия различных, зачастую противоречивых, факторов направление процессов и их развитие могут существенно изменяться.

Одним из таких факторов является нагревание, чрезвычайно интенсифицирующее все процессы, в обычных условиях заторможенные. При этом усиливается пептизация глинистых агрегатов, падает вязкость дисперсионной среды и защитных коллоидов. В связи с увеличением числа кинетически активных частиц и ослаблением защитного действия реагентов возрастают коагуляционные влияния, в частности, агрессия присутствующих электролитов. В зависимости от содержания твердой фазы и ее свойств, наличия

стабилизирующих реагентов и агрессивных солей коагуляция при действии высоких температур может обусловить как коагуляционное разжижение, так и загустевание, но и в том и в другом случае возрастает водоотдача [18, 36].

После охлаждения, если деструкции защитных реагентов не произошло, фильтрационные свойства могут вновь улучшиться, но во всех случаях водоотдача будет больше, чем до термообработки. В результате усиления коагуляционного структурообразования охлажденные суспензии интенсивно загустевают, если только они не были обработаны соответствующими реагентами, например хроматами.

Для повышенных температур, еще больше чем для обычных условий, имеют значение факторы концентрационного загустевания и электролитной агрессии. Глиноемкость и коагуляционная устойчивость термообработанных суспензий понижены. Уже небольшое содержание агрессивных солей, практически не замечаемое при умеренных температурах, при нагревании интенсивно форсирует коагуляцию.

Стабилизация и коллоидная защита

Основным методом предотвращения, сдерживания или регулирования коагуляции буровых растворов является стабилизация и коллоидная защита. Таким путем удается поддерживать их в рабочем состоянии и влиять на важнейшие технические показатели.

Предельно лиофильные системы, т. е. самопроизвольно распускающиеся в воде, а к ним следует отнести литиевые и натриевые бентониты, являются и предельно стабилизированными. Самопроизвольное диспергирование обусловлено, по П. А. Ребиндеру [33], энтропийным фактором, с избытком компенсирующим увеличение свободной энергии. Однако и в этих системах концентрационное загустевание приводит, по чисто кинетическим причинам, к коагуляции, хотя и лиофильной. Введение стабилизаторов может значительно отодвинуть порог коагуляции и увеличить глиноемкость. Еще более мощные стабилизаторы необходимы при электролитной или тепловой агрессии.

Если так обстоит дело с системами, по самой своей природе равновесными и термодинамически устойчивыми, то для суспензий с большей степенью лиофобности, а таковыми являются буровые растворы из большинства местных глин, введение стабилизирующих добавок уже необходимость, без которой нельзя обеспечить их приемлемые рабочие свойства.

Физический смысл стабилизации сводится к созданию таких условий, при которых не могут быть реализованы близкодействующие силы межчастичного притяжения. Как показал П. А. Ребиндер, в ряду этих условий решающее значение имеет механическая прочность высокоструктурированных стабилизационных слоев, являющихся барьером, предотвращающим сближение частиц.

В условиях обычных температур эти слои образуются при взаимодействии реагента с обменными катионами и отчасти с поверхностными атомами кристаллической решетки. При повышенных температурах происходит разрушение этих слоев как из-за термической неустойчивости реагентов, так и вследствие недостаточно прочной связи обменных катионов с поверхностью. В этом случае необходимы термостойкие стабилизаторы, прочно связанные с атомами на поверхности глины непосредственно или через мостики закрепившихся на ней переходных металлов, например хрома, т. е. обусловливающие хемосорбционное модифицирование поверхности, перерождающее ее коагуляционно-активные участки.

Практически важен и кинетический фактор стабилизации — уменьшение концентрации дисперсной фазы. Чаще всего это осуществляется разбавлением, хотя отмечается и обратный процесс — отделение твердой фазы виброситами, гидроциклонами, центрифугами и т. п. Этот метод, несмотря на его недостатки и ограниченные возможности, широко распространен. Тем не менее, в основе стабилизации буровых растворов все же остается повышение лиофильности путем введения реагентов, образующих на межфазных границах прочные полимолекулярные слои. Эффект стабилизации определяется толщиной и механической прочностью (вязкостью) этих слоев с тем, чтобы за время соударения они не успели выдавиться из образовавшегося зазора [25].

В зависимости от условий стабилизация приобретает различные формы. В отсутствие агрессии, когда имеется в виду защитить буровой раствор от концентрационного загустевания, наибольшее значение имеет обработка его реагентами-понизителями вязкости. Стабилизация ими является процессом понижения прочности коагуляционных структур. В основе их действия лежит связывание высокогидрофильных коллоидных электролитов поверхностью частиц, блокирование активных участков ее с образованием мощных гелеобразных прослоев, нарушающих сплошность структуры. Этим облегчается передвижение отдельных звеньев ее при течении, снижаются вязкость растворов, предельное напряжение сдвига и тиксотропия.

Коллоидные электролиты представляют собой, по Д. Мак-Бэну, ассоциации больших и сложных молекул, каждая из которых обладает в среднем одной-тремя функциональными группами, но не обязательно ионногенного характера. К числу этих веществ относятся мыла, дубители, детергенты, красители, различные комплексные и внутрикомплексные соединения и др. Многие из них взаимодействуют с глиной и используются в нефтепромысловой практике. Характерными чертами этих веществ, подробнее рассматриваемых в главе IV, являются их коллоидно-химическая активность и склонность к мицеллообразованию. Ассоциация нескольких десятков молекул дает мицеллы глобулизованного или пластинчатого строения. Концентрация, pH, температура, наличие электролитов и некоторые другие факторы, влияя на образование мицелл и взаимо-

действие их функциональных групп, определяют величину и форму мицелл и их стабилизирующее действие. Повышение pH усиливает отталкивание ионногенных групп, способствует деглобулизации и ориентированию мицелл в адсорбционных слоях, обеспечивая их устойчивость. Обратное действие оказывает минерализация, в частности присутствие соли.

Реагенты, предназначенные для стабилизации буровых растворов и снижения их вязкости, должны обладать комплексом свойств: удерживаться на поверхности твердой фазы; иметь небольшие критические концентрации мицеллообразования; образовывать высокоструктурированные стабилизирующие слои в практически приемлемой области pH; обеспечивать устойчивость этих слоев в различных условиях (например, при электролитной или температурной агрессии); не оказывать вредного влияния на другие рабочие свойства бурового раствора; быть дешевыми и доступными. Ни один из существующих реагентов не отвечает полностью всем этим требованиям, что и определяет ограниченность их действия. При разработке новых реагентов также исходят не столько из требований их универсальности, сколько из существенного улучшения стабилизирующей способности, технико-экономических показателей или устойчивости в специфических условиях, например при повышенных температурах.

Основным критерием, определяющим эффективность стабилизации, является смещение порога коагуляции. Применение соответствующих реагентов позволяет на 50—80% и более повысить содержание глины в растворе и не допустить коагуляционного загустевания. Введенное в 1953 г. в практику химической обработки буровых растворов понятие «глиноемкости» имеет поэтому для концентрационной коагуляции тот же смысл, что «рубиновые» или «золотые» числа, применяемые в коллоидной химии для оценки стабилизирующей способности желатина и других веществ [19].

Действие реагентов-стабилизаторов сводится не только к предотвращению или сдерживанию коагуляционного структурообразования и разжижению суспензий. Они улучшают и другие их показатели, например водоотдачу, вследствие образования более гидрофильных и малопроницаемых корок. С другой стороны, разжижающее действие реагентов, как правило, интенсивнее, чем гидрофилизация глинистой фазы, вследствие чего при чрезмерных обработках возникает опасность седиментационной неустойчивости. Оптимальны такие обработки, которые лишь ограничивают структурообразование, но не ликвидируют его, как это зачастую наблюдается при стабилизационном разжижении ингибированных растворов. В отличие от коагуляционного разжижения, сопровождающегося образованием флокул и разделением фаз, стабилизационное разжижение характеризуется сохранением значительной гидрофильности системы и ее агрегативной и кинетической устойчивости. Тем не менее, очень высокий уровень стабилизации может вызвать из-за

чрезмерного снижения прочности структур выпадение утяжелителя, а также крупноагрегированных фракций твердой фазы.

Наряду со стабилизацией, обычно применяемые реагенты-понизители вязкости оказывают и пептизирующее действие, расщепляя не только вторичные коагуляционные образования, но и основные элементы структуры — пачки первичных частиц. Этому способствует и щелочь, вводимая с реагентом. Увеличение числа кинетически активных частиц усиливает загустевание и противодействует разжижению. Конечная консистенция является результирующей этих процессов. С повышением содержания электролитов возрастает значение коагуляционного фактора. В этом случае необходимо увеличить добавки реагентов. Как указывалось, еще более усложняют эти эффекты вторичные процессы — структурообразование в растворах реагента и развитие высокопрочных сопряженных структур.

При агрессивных воздействиях на буровой раствор (электролитов, температуры) возрастает его коагуляционная уязвимость, тем более, что при этом перерождаются адсорбционные слои обычно применяемых реагентов. Фосфаты, танниды и многие другие реагенты не пригодны в соленых средах и при высоких температурах. В этих случаях необходимы более эффективные стабилизаторы. В агрессивных средах большинство коллоидных электролитов неприменимо, и защитные функции выполняют лишь водорастворимые полиэлектролиты, состоящие из гибких макромолекул линейного строения и большой протяженности. Они характеризуются высокой плотностью зарядов и содержат сотни ионогенных групп в каждой молекуле (рис. 10). В связи с этим электростатические взаимодействия между цепями выражены очень резко. В зависимости от степени ионизации и других условий они могут приводить к весьма значительным деформациям. Растворы полиэлектролитов, в отличие от коллоидных электролитов, не образуют мицелл, но здесь имеет большое значение конформация макромолекул, в одних случаях, например при разбавлении, обнаруживающих тенденцию развертываться, в других — глобулизоваться. Создающиеся отношения осложнены различными влияниями и наличием связей как между сегментами внутри одной макромолекулы, так и между разными макромолекулами [12].

Конформация макромолекул водорастворимых полимеров и их отношение к твердой фазе определяют механизм защитного действия, по-разному реализующийся в пресных и соленых средах. На примере КМЦ наши опыты показали, что в первом случае практически отсутствует адсорбция полимера на глине, в связи с чем неприменимы обычные представления о структурно-механическом барьере, обусловленном адсорбционными слоями. Основным фактором стабилизации пресных суспензий является образование смешанных полимер-глинистых структур. В результате резко снижается частота и эффективность соударений частиц твердой фазы, вызывающих коагуляционное агрегирование. Сопряженные высокогидрофильные

структуры, входя в состав фильтрационных корок, снижают их проницаемость и водоотдачу.

Иные закономерности отмечаются в соленых средах. При введении уже небольшого количества соли (около 0,5%) резко снижается объем связанной воды и начинается адсорбция КМЦ. Этот факт отмечался и В. Г. Беньковским с сотрудниками [5]. Глобулизация

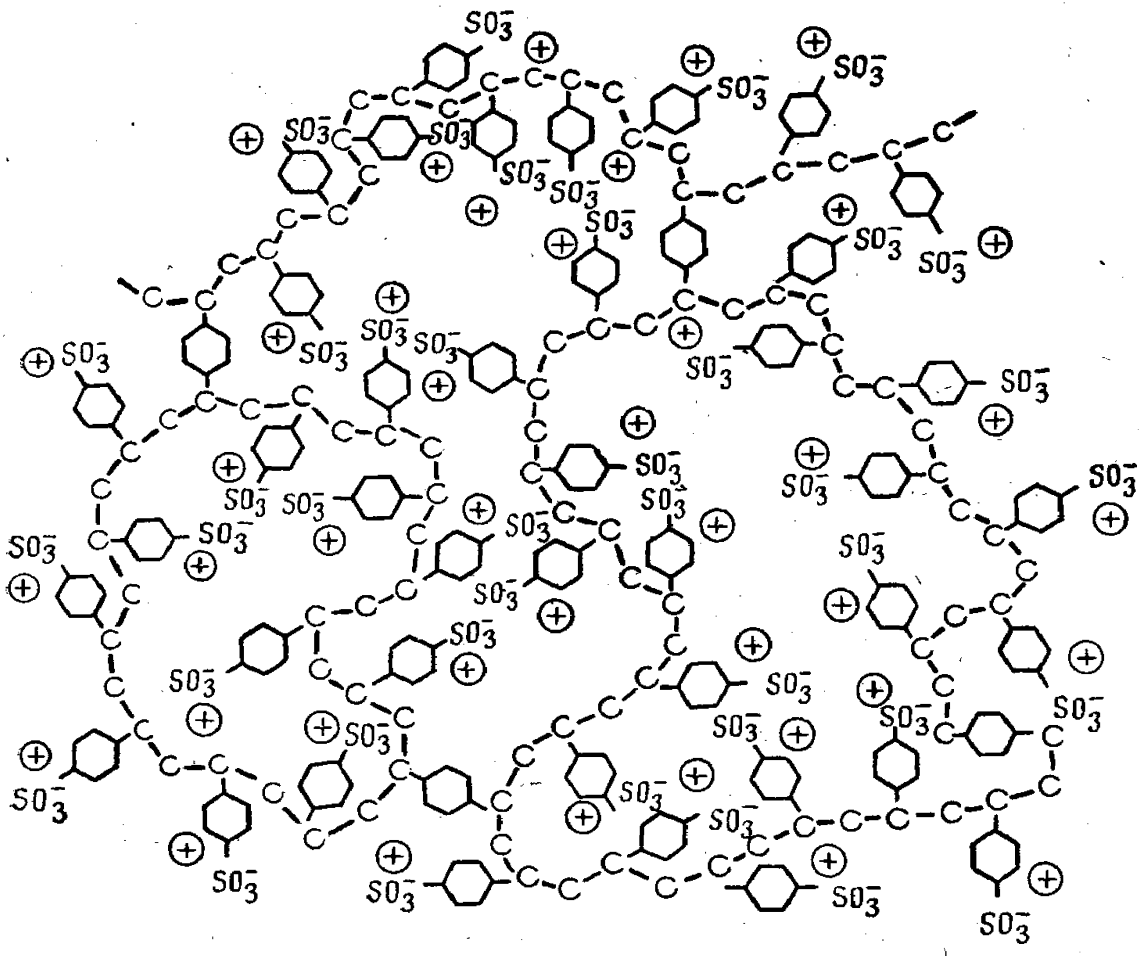


Рис. 10. Строение макромолекулы сульфополистирола.

макромолекул в соленых средах и высаживание их на глине сопровождается разрушением сопряженных структур и стабилизационным разжижением. Полимеры с разветвленными макромолекулами (гидролизованный крахмал) могут несколько задержать этот процесс, но не прекратить его. Освобождение иммобилизованной воды и изменение структуры фильтрационных корок приводит к повышению проницаемости и росту водоотдачи. При достаточных добавках защитного коллоида удается, однако, удерживать водоотдачу на приемлемом уровне. Эффективность защитных коллоидов оценивается поэтому по их способности снижать водоотдачу в присутствии соли. Подробнее этот механизм рассмотрен в главе IV.

При повышенных температурах также происходит глобулизация макромолекул, сопровождаемая ростом водоотдачи. Охлаждение вновь ведет к развертыванию глобул и снижению фильтрации. Снижение защитного действия реагентов при нагревании объясняется

их термической и термоокислительной деструкцией, как, например, в случае крахмала или карбоксиметилцеллюлозы. Этот эффект и другие необратимые процессы, происходящие при термообработке, обусловливают гистерезисные явления, отмечаемые при циклических нагреваниях и охлаждениях.

В соответствии с этим для термостабильных растворов особое значение имеют реагенты, устойчивые при нагревании или приобретающие в результате его свойства, благоприятствующие стабилизации. Это присуще, например, акриловым полимерам (гипану, метасу и др.), термостойким из-за отсутствия легко окисляющихся, гидролизующихся и распадающихся эфирных, гликозидных и тому подобных связей и скрепляемых прочными связями углерод — углерод.

Другим примером является усиление с помощью хромпика окисления при термообработке гуматов и других реагентов, модифицирующего их и создающего новые функциональные группы, прочно связывающиеся с поверхностью кристаллической решетки глин [21, 23]. Модифицирование поверхности устойчивыми стабилизирующими слоями предотвращает коагуляционное структурообразование. Подобный эффект может быть достигнут и при введении в суспензию заранее окисленных хромлигносульфонатных комплексов [45]. В этом случае стабилизация обеспечивается комплексообразованием высокомолекулярной фракции лигносульфонатов через мостики Cr^{III}, хемосорбционно закрепившегося на поверхности частиц [22]. Защитное комплексообразование является эффективным стабилизирующим методом.

Под влиянием некоторых дополнительных факторов коагуляция и стабилизация суспензий может быть осложнена рядом коллоидно-химических эффектов. К числу их принадлежат сенсибилизация, синергизм, антагонизм и привыкание.

Сенсибилизация проявляется в ухудшающем действии защитных реагентов, если они добавлены в недостаточных количествах. Это служило источником различных недоразумений, когда добавки к соленым буровым растворам очень небольших количеств карбоксиметилцеллюлозы вместо улучшения вызывали рост водоотдачи и разделение фаз. Н. П. Песков приписал подобные явления десорбции стабилизирующих ионов и переходу их на коллоидный полиэлектролит. Г. Фрейндлих считает сенсибилизацию частным случаем взаимной коагуляции коллоидов, связанной с их разноименной заряженностью. Такие представления хорошо объясняют сенсибилизацию лиофобных коллоидов, но неприменимы для лиофильных. Более вероятно, что макромолекулы защитного реагента, присутствующие в количествах, недостаточных для образования сплошной полимер-глинистой структуры, вызывают возникновение местных структурированных сгустков, перемежающихся областями с разреженной структурой.

Синергизмом называют взаимное усиление действия компонентов по сравнению с эффективностью каждого из них порознь. Может

быть указано несколько причин этого сложного эффекта — взаимная стабилизация реагентов, взаимодействие между их функциональными группами, ингибирование термоокислительной деструкции и др. Простейшим примером проявления синергизма в практике химической обработки буровых растворов является применение щелочных гуматов, лигносульфонатов, таннидов и других реагентов, где щелочь является не только пептизатором, но и фактором, вызывающим образование развернутых конформаций. Другим примером является комбинирование гуматов и лигносульфонатов (УЩР и ССБ), гипана и КМЦ, а также компонентов щелочного реагента из морских водорослей (альгината и фукоидина) [11]. Синергетический характер носят добавки антиоксидантов (фенолов, аминов, хинонов) к защитным коллоидам.

Синергизм является основой комбинированных обработок двумя, тремя и большим числом реагентов, наиболее эффективных в современной практике бурения. Необходимо при этом находить наиболее синергетически выгодные комбинации, поскольку оправдано далеко не каждое сочетание реагентов. Так, в минерализованных растворах пара КМЦ + КССБ не только не улучшает, но ухудшает стабилизацию по сравнению с действием одной КМЦ, добавленной в том же количестве, что и смесь реагентов. Видимо, это должно быть объяснено сенсибилизирующим действием недостаточных количеств КМЦ.

Имеют место и случаи проявления антагонизма, например, при введении лигносульфонатов (ССБ) в силикатные растворы. В этих случаях сталкиваемся с фактами взаимной коагуляции коллоидов.

Привыкание обычно проявляется как повышение порога коагуляции в результате постепенных добавок коагулирующих электролитов, но этот термин применим и к снижению эффективности стабилизирующих добавок. Подобное явление хорошо заметно при обработке буровых растворов реагентами-понизителями вязкости. Известно, что первые добавки разжижают значительно больше последующих. Такого рода привыкание можно объяснить сжатием адсорбционных слоев по мере повышения ионной силы раствора, затрудненностью адсорбции реагента в связи с меньшей доступностью адсорбционноактивных позиций, усилением структурообразования самого реагента и другими факторами.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Александрова Л. Н. Органо-минеральные производные гумусовых кислот и методы их изучения. — «Почвоведение», 1967, № 7, с. 61—72.

2. Антипов-Каратаев И. Н. и др О природе поглощения ионов глинами и почвами. — «Коллоидный журнал», 1947, т.9, № 2, с. 81—96; 1947, т. 9, № 3, с. 161—168 1948, т. 10, № 2, с. 73—82; 1948, т. 10, № 6, с. 401—405.

3. Антипов-Каратаев И. Н., Цюрупа И. Г. О формах и условиях миграции веществ в почвенном профиле. — «Почвоведение», 1961, № 8.

4. Барамбоим Н. К. Проблемы механохимии высокополимеров. — «Успехи химии», 1959, т. 28, № 7, с. 877—888.

5. Беньковский В. Г., Заворохина Н. А. Адсорбции КМЦ на глинах. — «Коллоидный журнал», 1956, т. 18, с. 536.

6. Бернал Д. Д. Роль воды в кристаллических веществах. — «Успехи химии», 1956, т. 25, № 5, с. 643—664.

7. Веденеева Н. Е. Спектрофотометрический анализ (метод красителей) 1. Теоретические основы метода. В кн.: Методическое руководство по петрографическо-минералогическому исследованию глин. М., Госгеолтехиздат, 1957.

8. Воюцкий С. С. О проблеме устойчивости коллоидных систем и ее изложение в курсах коллоидной химии. — «Коллоидный журнал», 1961. т. 23, № 3, с. 353—358.

9. Грим Р. Е. Минералогия глин. (Пер. с англ.). М., Изд-во иностр. лит., 1959.

10. Грим Р. Минералогия и практическое использование глин. (Пер. с англ.), М., «Мир», 1967.

11. Заворохина Н. А., Беньковский В. Г. К вопросу о механизме стабилизации глинистых суспензий экстрактом из водорослей. — «Коллоидный журнал», 1958, т. 20, № 4, с. 430.

12. Каргин В. А., Слонимский Г. Л. Краткие очерки по физико-химии полимеров. М., Изд-во МГУ, 1960.

13. Киселев А. В., Лыгин Б. И. Исследование физической адсорбции воды на силикагеле с гидратированной поверхностью методом инфракрасной спектроскопии. «Коллоидный журнал», 1959, т. 21, № 5, с. 581—589; 1960, т. 22, № 4, с. 403—409; 1961, т. 23, № 3, с. 299—303.

14. Кистер Э. Г. О набухании глин. — «Нефтяное хозяйство», 1947, № 12, с. 23—27.

15. Кистер Э. Г. О глинистых растворах на основе сульфит-спиртовой барды с солью. — «Нефтяное хозяйство», 1957, № 7, с. 18—22.

16. Кистер Э. Г. Эмульсионные глинистые растворы. М., ГОСИНТИ, 1958.

17. Кистер Э. Г. О солеустойчивости палыгорскита. — «Коллоидный журнал», 1960, т. 22, № 6, с. 680—688.

18. Кистер Э. Г. Термостойкость глинистых растворов и пути ее улучшения. — «Нефтяное хозяйство», 1961, № 11, с. 18—25.

19. Кистер Э. Г. Некоторые вопросы химической обработки глинистых растворов. В кн.: Глинистые растворы в бурении. «Труды ВНИИБТ», вып.8. М., Гостоптехиздат, 1963.

20. Кистер Э. Г., Губарева Т. П. Кальциевые глинистые растворы. В кн. Глинистые растворы в бурении. «Труды ВНИИБТ», вып. 8., М. Гостоптехиздат, 1963.

21. Кистер Э. Г. и др. О хроматной обработке глинистых суспензий. — «Коллоидный журнал», 1967, т. 29, № 1, с. 104—110.

22. Кистер Э. Г., Калиновская Е. А. Физико-химические исследования хромлигносульфонатов. В кн.: Химическая обработка буровых и цементных растворов. «Труды ВНИИБТ», вып. 27, М., «Недра», 1970.

23. Кистер Э. Г., Пондоева Е. И. Исследование механизма стабилизации глинистых суспензий хроматами. В кн. Химическая обработка буровых и цементных растворов. «Труды ВНИИБТ», вып. 27, М. «Недра», 1970.

24. Кульчицкий Л. И. Спектрофотометрическое изучение процесса адсорбции метиленового голубого высокодисперсными алюмосиликатами. — «Коллоидный журнал», 1961, т. 23, № 1, с. 76—85.

25. Левич В. Г. О стабилизации суспензий, эмульсий и коллоидов. Докл. АН СССР, 1955, т. 103, № 3.

26. Мак-Эван Д. М. К. Монтмориллонитовые минералы (монтмориллоноиды). В кн.: Рентгеновские методы определения минералов глин. М., Изд-во иностр. лит-ры, 1955.

27. Мдивнишвили О. М. К вопросу образования некоторых коллоидно-дисперсных глинистых минералов. «Труды КИМС», вып. IV(6). Тбилиси, 1963.

28. Михалюк Р. В. Органофильные бентониты. В кн.: Бентонитовые глины Украины. Киев, Изд-во АН УССР, 1960.

29. Овчаренко Ф. Д., Гудович Н. В. Взаимодействие монтмориллонита с алифатическими аминами. В кн. «Бентонитовые глины Украины». Киев, Изд-во АН УССР, 1960.

30. Овчаренко Ф. Д. Гидрофильность глин и глинистых минералов. Киев, Изд-во АН УССР, 1961.

31. Овчаренко Ф. Д., Агабальянц Э. Г. Физико-химическая природа известковых глинистых суспензий. В кн.: Промывочные жидкости в бурении. М., ВНИИОЭНГ, 1966.

32. Пасынский А. Г. Коллоидная химия. М., «Высшая школа», 1959.

33. Ребиндер П. А. Современные проблемы коллоидной химии. — «Коллоидный журнал», 1958, т. 20, № 5.

34. Ребиндер П. А., Таубман А. Б. Замечания к вопросу об агрегативной устойчивости дисперсных систем. — «Коллоидный журнал», 1961, т. 23, № 3, с. 359—361.

35. Роджерс В. Ф. Состав и свойства промывочных жидкостей для бурения нефтяных скважин. (Пер. с англ.). М., «Недра», 1967.

36. Серб-Сербина Н. Н., Полонский Т. М. Влияние температуры на тиксотропное структурообразование в суспензиях бентонитовых глин. Докл. АН СССР, 1954, т. 96, № 1, с. 103—106.

37. Тарасевич Ю. И. и др. Исследование адсорбции н-пропилового спирта на монтмориллоните методом инфракрасной спектроскопии. — «Коллоидный журнал», 1968, т. 30, № 1, с. 137—143.

38. Тищенко Д. В., Флейшер (Сметанина) С. С. Органические понизители вязкости глинистых растворов. Сообщение 1. «Журнал прикладной химии», 1962, т. 35, № 3; Сообщение II там же, 1965, т. 38.

39. Шаров В. С. Глина как растворимая монолитная порода и связность грунтов. Основания и фундаменты. Научно-технический бюлл. 1958, № 21, с. 23—29.

40. Ширинская Л. П., Ермоленко Н. Ф. Сорбция органических катионов на замещенных формах глин. — «Коллоидный журнал», 1962, т. 24, № 3, с. 340—343.

41. Шлефер Г. Л. Комплексообразование в растворах. М., «Химия», 1964.

42. Щукин Е. Д., Ребиндер П. А. Образование новых поверхностей при деформировании и разрушении твердого тела в поверхностно-активной среде. — «Коллоидный журнал», 1958, т. 20, № 5.

43. Эйриш М. В. О природе сорбционного состояния катионов и воды в монтмориллоните. — «Коллоидный журнал», 1964, т. 26, № 5, с. 633—639.

44. Himes F., Barber S. A. Chelating ability of soil organic matter. Soil Sci. Soc. Am. Proc., 1957, vol. 21, No. 4.

45. Hurdle J. M. Gyp muds now practical for Lousiana coastal drilling. Oil and Gas, 1957, vol. 55, No. 43, pp. 93—95.

46. Jones F. O., Jr. New test measures bentonite in drilling mud. Oil and Gas, 1964, vol. 62, No. 22, pp. 76—78.

47. Lynch D., Wright L., Cotnoir L. The adsorption of carbohydrates and related substances on clay minerals. Soil Sci. Soc. Am. Proc., 1956, vol. 20, No. 6.

48. Robertson R. H. S., Ward R. M. The assay of pharmaceutical clays J. Pharm. Pharmacol., 1951, vol. 3, No. 1, pp. 27—35.

49. Scheffer F., Ulrich B., Hiestermann P. Die Bedentung der Chelatisierung in der Agriculturchemie und Bodenkunde. Z. Pflanzenernähr., Düng., Bodenkunde 1957, vol. 76, vol. 78.

50. Scheffer F., Ulrich B. Lehrbuch der Agriculturchemie und Bodenkunde. III Teil. Humus und Humusdüngung. B. I Morphologie, Chemie und Dynamic des Humus Stuttgart, 1960.

51. Weiss A., at al. Über das Anionenaustauschvermögen den Tonmineralien. Z. Anorg Allg. Chem. 1956, No. 4—6, pp. 247—271.

ГЛАВА IV

ХИМИЧЕСКИЕ РЕАГЕНТЫ

Химические реагенты являются главными средствами химической обработки буровых растворов, которые обеспечивают направленное изменение их технологических свойств. Ассортимент химических реагентов насчитывает в настоящее время более 500 продуктов, являющихся различными модификациями приблизительно 50 основных реагентов, предназначенных для общего улучшения качества буровых растворов, снижения их вязкости, водоотдачи, повышения устойчивости к агрессивным воздействиям электролитов и высоких температур, а также для придания специальных свойств и функций.

В зависимости от их физико-химической природы все реагенты могут быть разбиты на несколько больших групп. Это неорганические реагенты (щелочь, сода, кальцинирующие добавки, конденсированные фосфаты, силикаты натрия, изополихроматы и их аналоги); гуматные реагенты; полифенольные реагенты (растительные и искусственные танниды); реагенты на основе лигнина (лигносульфонаты и их производные, окисленный лигнин); реагенты на основе полисахаридов (эфиры целлюлозы, крахмал, биополимеры и др.). Все большее применение получают синтетические полимеры. Отдельную группу составляют реагенты из различных химических классов, преимущественно поверхностно-активные, придающие буровым растворам ряд специальных свойств — смазочных, противоизносных, эмульгирующих и др.

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ РЕАГЕНТЫ

Неорганические соединения, применяемые для обработки буровых растворов, в зависимости от их природы и назначения можно разделить на четыре группы. К первой относятся щелочные реагенты многофункционального действия — едкий натр и кальцинированная сода, имеющие наибольшее распространение. Вторая группа — неорганические реагенты полимерного характера — силикаты натрия, хроматы и изополихроматы, конденсированные фосфаты и соединения, близкие к ним. Третья группа включает в себя реагенты вспомогательного назначения: известь и другие содержащие ее продукты, хлористый кальций, гипс и некоторые другие. Эти вещества являются более или менее активными коагуляторами глинистых суспензий и применяются для ингибирования

буровых растворов. К четвертой группе относятся природные соли — материалы для получения насыщенных и перенасыщенных рассолов, предназначенных для бурения в солевых толщах. Это каменная соль — галит, калийные соли — сильвин и сильвинит, магниевые соли — карналит, бишофит и др. Все вещества, входящие в четвертую группу, являются добавками к солестойким растворам и рассматриваются в главе VIII.

Щелочные реагенты

Из неорганических реагентов наибольшее значение имеет едкий натр, применение которого в бурении исчисляется десятками тысяч тонн. В 1970 г. буровыми предприятиями СССР было израсходовано более 40 тыс. т едкого натра. Основные назначения его: регулирование pH, пептизация твердой фазы и приготовление реагентов — углещелочного, понизителей вязкости, крахмального и др.

У большинства буровых растворов pH лежит в щелочной области, обычно выше 8,5—9. Достигается это обработками каустиком, кальцинированной содой и отчасти за счет гидролитической щелочности других реагентов. Именно при таком pH отмечается наибольшая пептизация глинистой фазы и наиболее выгодные конформации высокомолекулярных реагентов.

В зависимости от добавки щелочи, природы глины и содержания ее в суспензии щелочь может загущать или разжижать буровые растворы. Концентрированные суспензии каолина и других малоколлоидальных глин щелочными добавками (каустика, кальцинированной соды, пирофосфата натрия, жидкого стекла и др.) обычно коагуляционно разжижаются. Такого рода обработки давно применяются в керамике при обогащении каолинов и улучшении литьевых свойств шликеров. У глин с высокой коллоидальностью уже небольшие добавки каустика вызывают коагуляционное загустевание. Щелочные катионы активно вступают в ионный обмен с глиной и усиливают ее набухание и пептизацию. Как показывают наши измерения (табл. 6), сама щелочь необменно поглощается глиной и вызывает ее разложение. Такое действие щелочи активирует поверхность глинистых минералов и усиливает стабилизацию, производимую другими реагентами. В результате взаимодействия со щелочью глинистое вещество может полностью разложиться до исходных окислов.

Непосредственные добавки щелочи в буровой раствор редки. Она вводится, главным образом, совместно с другими реагентами. Чрезмерные добавки щелочи, помимо коагуляции глинистых суспензий, нежелательны и с точки зрения устойчивости стенок скважин. Поэтому регламентирование щелочности и поддержание ее на оптимальном уровне является одной из важных задач химической обработки.

В США основные количества каустика расходуются на приготовление «красных» известковых растворов, а в последнее время при хромлигносульфонатных обработках.

Таблица 6

Поглощение едкого натра 10%-ной суспензией иджеванского бентонита

Введено NaOH		Определено в фильтрате, мг-экв/100 г		Количество Na^+, поглощенное глиной, мг-экв/100 г
%	мг-экв/100 г	Na^+	Ca^{2+}	
—	—	8,9	0,0	—
0,10	24,5	20,0	0,2	13,4
0,20	49,6	37,0	0,3	21,5
0,30	76,5	64,9	0,3	20,5
0,40	99,2	85,0	0,3	23,1
0,60	149,0	133,0	0,3	24,9
0,75	186,0	174,0	0,5	20,9
1,00	250,0	230,0	0,0	28,9
1,50	375,0	356,0	0,0	27,9

В отличие от щелочи, кальцинированная сода взаимодействует с глиной только механизмом ионного обмена, что обусловливает ее более мягкое действие и возможность самостоятельного применения. Улучшающее действие карбонатов натрия и калия давно используется в керамике. А. Броньяр указывает на применение их уже 200 лет назад во Франции на фарфоровых заводах Турне.

Функциями кальцинированной соды в буровой технике являются: улучшение глинопорошков и глин, идущих для приготовления растворов, пептизация твердой фазы и стабилизация суспензии, осаждение кальций-иона и повышение pH среды. Как уже указывалось, эту функцию сода выполняет значительно более мягко, чем каустик. Даже повышенные добавки ее не вызывают коагуляционного разделения фаз.

Стабилизирующие свойства соды проявляются при добавках порядка 0,75—1,5%. При этом в ряде случаев может быть достигнуто удовлетворительное снижение водоотдачи. Эффективность соды объясняется интенсификацией ионного обмена вследствие образования нерастворимых карбонатов, уводящих кальций-ион, внесенный пластовыми водами и растворимыми солями и присутствующий в обменном комплексе. В соответствии с этим при проходке карбонатных и сульфатных пород, представленных главным образом кальциевыми и магниевыми солями, происходит интенсивное извлечение из раствора щелочных компонентов, в частности щелочи и кальцинированной соды. П. А. Ребиндер с сотрудниками считают, что щелочная обработка является главным фактором стабилизации карбонатно-сульфатных суспензий, образующихся из разбуриваемых пород. С. Ю. Жуховицкий указал, что вызываемые содой ионообменные процессы усиливают разжижающую способность УЩР. В большинстве случаев сода является универсальным реагентом для улучшения глин, но иногда предпочтительнее для этой цели

каустик. Это было, в частности, показано при обработке кальциевых суббентонитов Прикамья и Поволжья [31].

Вследствие осаждающей способности карбонат-иона применение соды противопоказано в ингибированных кальциевых растворах. Объем применения кальцинированной соды составляет примерно $^1/_3$—$^1/_4$ от потребления каустика.

За рубежом нашел применение витерит — природный карбонат бария, известный в бурении под названием «ангидрокс». Как и кальцинированная сода, добавки его применяются при проходке гипсо-ангидритовых толщ. При этом в результате реакции двойного обмена образуются нерастворимый сульфат бария и карбонат кальция, являющиеся инертными и утяжеляющими примесями. В настоящее время в связи с широким распространением хромлигносульфонатов, позволяющих легко преодолевать сульфатную агрессию, применение ангидрокса потеряло свое значение.

Конденсированные фосфаты

Фосфаты широко применяются как понизители вязкости буровых растворов. Наибольшее значение имеют конденсированные продукты на основе пиро- и метафосфатов. Соли ортофосфорной кислоты практически разжижающей способностью не обладают и изредка применяются для осаждения кальций-ионов, попавших в буровой раствор.

Конденсированные фосфаты получают нагреванием ортофосфорной кислоты или кислых ортофосфатов. Процесс последовательно проходит через стадии димерной фосфорной кислоты, полимерной метафосфорной кислоты до фосфорного ангидрида:

$$H_3PO_4 \xrightarrow[200^\circ]{-H_2O} H_4P_2O_7 \xrightarrow[300^\circ]{-H_2O} (HPO_3)_n \xrightarrow{-H_2O} (P_2O_5)_2.$$

Структурной единицей конденсированных фосфатов является тетраэдрический анион PO_4^{3-}, скрепляемый через кислород с другими мономерными единицами. Атомы фосфора в них находятся в валентном состоянии sp^3 — гибридизации, с углом между атомами кислорода 109° 28′. Расстояние между атомом фосфора и обобществленным атомом кислорода — 1,63 Å, а между атомом фосфора и другими кислородными атомами — 1,48 Å. Гомологические ряды цепных и циклических фосфатов являются комбинациями основной структурной единицы.

На рис. 11 показаны варианты строения мономера PO_4 и схемы полимеризации. Рис. 11, *а* соответствует линейному строению макромолекул из тетраэдров, связанных двумя общими вершинами; рис. 11, *б* характеризует разветвление цепей; на рис. 11, *в* показаны концевые группы цепей, а на рис. 11, *г* — образование трехмерных и сшитых полимеров. Комбинация двух структурных элементов дает димер — четырехосновный ион пирофосфата (рис. 11, *д*). Соединение двух структурных элементов *b* с одним элементом *a*

дает тример линейного строения (рис. 11, *е*), а трех структурных единиц *а* — циклический триметафосфат (рис. 11, *ж*).

Циклическое или линейное строение зависит от наличия мономеров, образующих концевые группы, и природы катиона. Катионы со средними радиусами чаще дают циклы, большие и малые катионы тяготеют к образованию цепей. Цикличность свойственна также

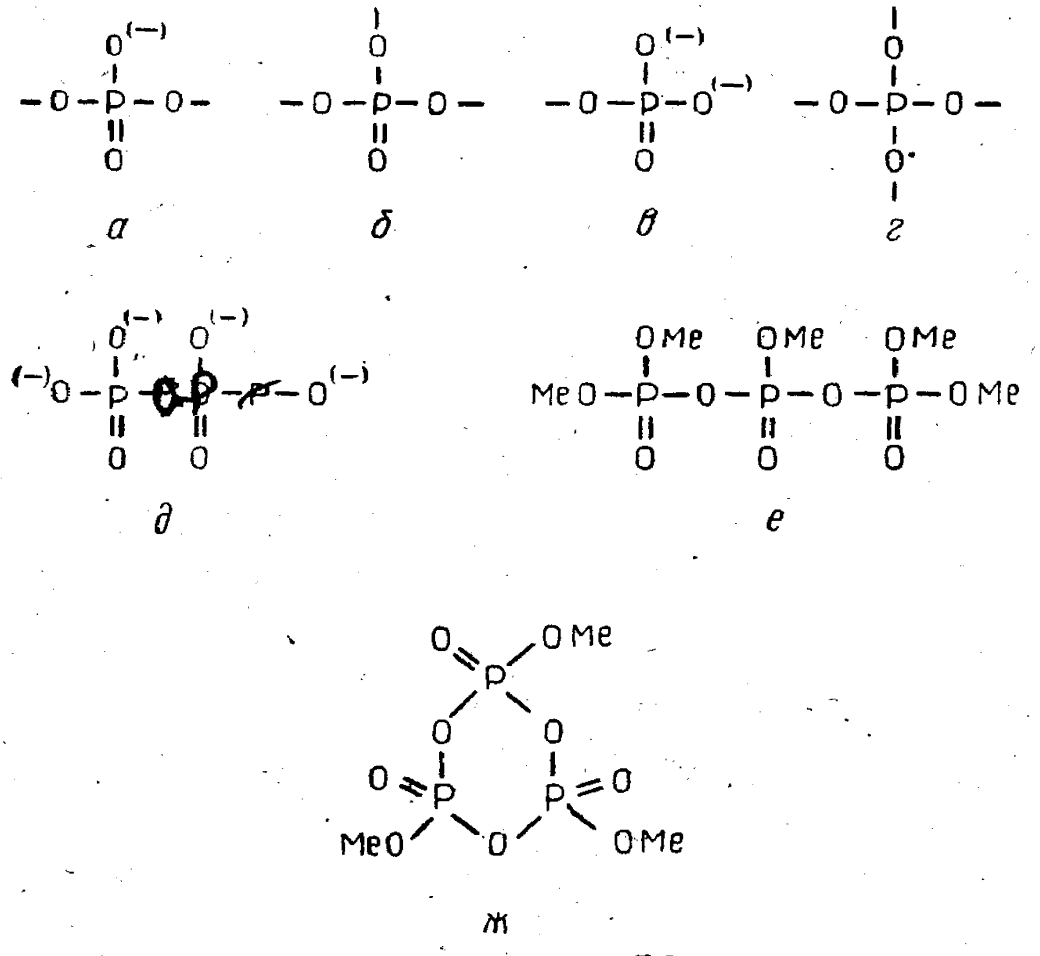


Рис. 11. Варианты строения мономера PO_4 и схемы полимеризации.

низшим уровням конденсации. Более конденсированные продукты имеют линейные и разветвленные макромолекулы. Цепи их в свою очередь могут конденсироваться, давая боковые ответвления, обусловливающие повышение вязкости растворов реагента и стабилизирующих слоев.

В зависимости от происхождения — от димера из двух фосфатных тетраэдров, скрепленных общим атомом кислорода (см. рис. 11, *д*), или от сочетания одиночных структурных элементов (см. 11, *а*, *б*, *в* или *г*) — различают полифосфаты ряда пирофосфата и полиметафосфаты. Первые характеризуются отношением $MeO : P_2O_5 = 1—2$, у вторых это отношение равно единице.

Конденсированные фосфаты существуют в кристаллическом и аморфном (стеклообразном) состоянии. Низшие гомологи, отвечающие молекулярному составу $Me_xH_yP_2O_7$, где Me — щелочной

металл, $x = 1—4$, $y = 0—3$, широко применяются за рубежо
под наименованиями: «SAPP», «48» — кислый двухзамещенный пиро
фосфат натрия и «TSPP»; «Пиро», «99» — средний, четырехзаме
щенный пирофосфат натрия со слабощелочной реакцией. Примене
ние последнего ограничено случаями, когда наряду с понижением
вязкости желательно повысить pH [89]. Из более конденсированны
продуктов получила распространение стеклообразная соль Грэма —
гексаметафосфат $(NaPO_3)_6$, с фирменными названиями «калгон»
«гекс», «гексафос», «баромин».

Сплавлением смесей мета- и пирофосфатов может быть осуществ
лена их полимеризация и получен ряд полифосфатов с общей формулой
$Me_{n+2}R_nO_{3n+1}$, где n обычно находится в пределах 3—8, хотя може
быть достигнут значительно более высокий уровень полимериза
ции (до 10^5 атомов P). Так получают, например, триполифосфат
широко применяющийся в буровой практике, а также тетрафосфа
(известный в США под торговыми наименованиями «тетра», «квад
рафос», «ойлфос», «алафос», «магкофос», «камфос», «барафос»), септа
фосфат, октафосфат и др. Индивидуальным веществом является
только триполифосфат, остальные представляют собой плавы пере
менного состава в зависимости от дозировок исходных компонентов
Промышленные полифосфаты, как правило, являются смесями
продуктов различной степени конденсации.

Полифосфаты способны с одной стороны эффективно пептизи
ровать в водной среде глинистые агрегаты, а с другой — стабили
зировать их, препятствуя обратимому агрегированию и структуро
образованию. В соответствии с этим, полифосфаты, снижая предельно
статическое напряжение сдвига, активно разжижают глинисты
суспензии. Характерной чертой полифосфатов является быстрот
действия при сравнительно небольших добавках, по Г. Фанчер
и Р. Уайтинг, зачастую не превышающих 0,05—0,075%. Обязатель
ным при этом является соблюдение должного pH среды, обычн
около 9.

Имеются у фосфатных реагентов и существенные недостатки
ограничивающие их применение. Так, переобработка оказывае
загущающее действие вследствие чрезмерной пептизации твердо
фазы и агрессивного действия избытка реагента. Другим недо
статком является температурная неустойчивость фосфатов. На
гревание усиливает конденсацию, приводит к повышению молеку
лярного веса полимера, сшиванию цепей, а при большой интенсив
ности нагрева даже к образованию фосфорного ангидрида. На
гревание, а также разбавление, pH и наличие ферментов сказываютс
и на гидролизе полифосфатов. При повышенных температурах пиро
и метафосфаты переходят в ортоформу, практически не разжижа
ющую суспензии. Уже при 85° C за двое суток 60—70% метафосфат
и тетрафосфата натрия, по данным Р. Моргена и Р. Свупа, переходя
в ортофосфат. Усиливают этот переход избыточная щелочност
и присутствие ионов-осадителей (кальция, магния и др.), сдвига
ющих равновесие в сторону образования нерастворимых ортофосфа

тов. Соответственно фосфатная обработка неприемлема в условиях кальциевой агрессии, а также в ингибированных известковых, хлоркальциевых гипсовых растворах и в присутствии соли, от коагуляционного действия которой фосфаты глинистую фазу не защищают. Указанные недостатки обусловливают значительное возрастание расходов реагента и ограничивают область применения конденсированных фосфатов эпизодическими обработками в пресных и низкотемпературных условиях, в частности для разовых специальных назначений — перед электрометрическими работами, спуском обсадных колонн и т. п.

Для расширения возможностей применения фосфатных реагентов есть ряд путей, которые сводятся к получению саморегулируемых

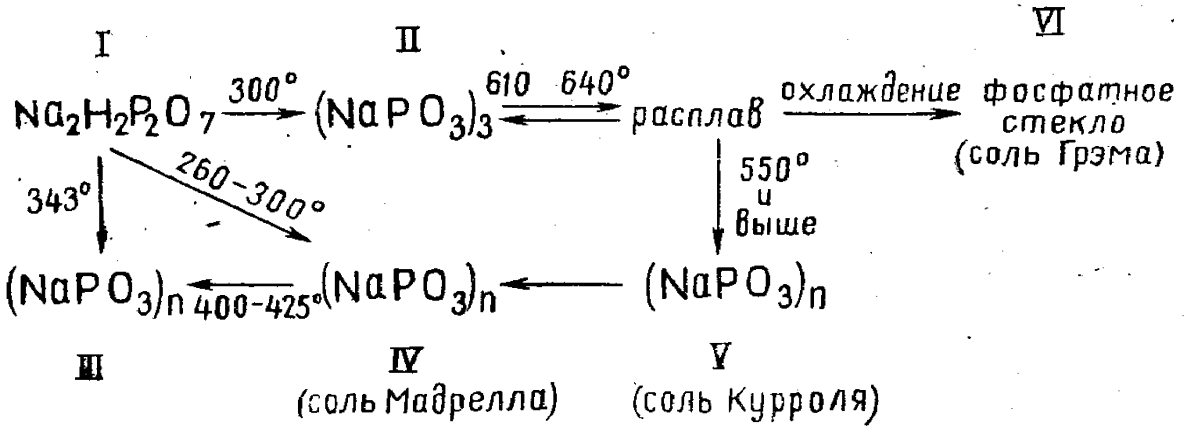


Рис. 12. Схема молекулярных переходов у конденсированных фосфатов.

систем, устраняющих переобработку и менее подверженных температурной и кальциевой агрессии. Э. Партридж предложил применять вместо стекловидных, молекулярно-дегидратированных фосфатов значительно менее растворимые кристаллические модификации. Кристаллические полифосфаты получают тем же путем, что и стекловидные, несколько изменяя температуру и режим тепловой обработки. Схема молекулярных переходов, происходящих в системе, приведена на рис. 12.

Замена стекловидных фосфатов, типа соли Грэма, кристаллическими (соли Маддрела или Курроля) уменьшает растворимость на 4—5 порядков. Снижается и реакционная способность реагента, сохраняющаяся все же на уровне, обеспечивающем стабилизацию. При этом удается избежать переобработки раствора и интенсивного вывода реагента из системы из-за термических переходов и взаимодействия с солями кальция и магния. Эффективность солей Маддрела и Курроля в значительной мере обусловлена их способностью образовывать в водных растворах спиралеобразные цепи, содержащие 16—80 тетраэдров фосфат-иона [101]. Усиливает разжижение применение, по предложению Н. Мартелло, смеси кристаллических конденсированных фосфатов натрия и калия. Вариантом описанного метода является применение практически нерастворимых

полифосфатов тяжелых металлов (меди, железа, никеля и др. способных взаимодействовать со щелочью бурового раствора с обр зованием растворимых продуктов. Видимо, при этом образуют растворимые хелаты полифосфорных кислот с переходными мета лами. Такого рода предложения повышают эффективность полифо фатов и их смесей между собой («хеджи спешиел», «полифос») с другими реагентами, но радикально не решают задачу обеспеч ния устойчивости.

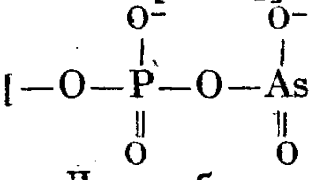
Несмотря на большое число исследований, механизм действ фосфатов на глины выяснен еще недостаточно. А. Лумис связыва действие фосфатов и таннатов с образованием адсорбционных слое экранирующих поверхность глинистых частиц. Сопоставление да ных по адсорбции с разжижающим действием позволяет заключит что конденсированные фосфаты связываются бентонитом значитель сильнее, чем ортофосфаты, не обладающие заметной разжижающ способностью [91]. Молекулярные количества реагента, снижающ вязкость до минимума, у полифосфатов различных типов прибл зительно одинаковы, колеблясь в пределах 0,00018—0,00021 г/мол Это привело Г. Фанчера и Р. Уайтинга к выводу, что каждая а сорбированная на глине молекула занимает одинаковую площад и заставило отвергнуть мысль об усилении активности фосфат по мере увеличения их молекулярного веса, исходящую из возр стания заряда макроаниона при удлинении цепи.

Фиксацию фосфатов на глинистых частицах приписывают так анионному обмену с вхождением в обменный комплекс высок гидратированного комплексного аниона. Это может происходи путем замещения экспонированных гидроокислов фосфат-иона (Мак-Аулиф и др.); достраивания кристаллической решетки фосф тами, геометрически и по размерам подобными тетраэдрическ компонентам кремнекислородных слоев алюмосиликатов [26]; уде живанием фосфат-ионов на несбалансированных анионоактивн участках мозаичной поверхности глинистых частиц (Р. Шофил

Ряд авторов объясняет фиксацию фосфатов связыванием их к тионами обменного комплекса. И. Пржикрыл показал, что на М монтмориллоните адсорбция фосфатов больше, чем на натрийза щенном. По В. Л. Квирикашвили, в присутствии ионов кальц на частицах бентонита отлагаются защитные слои нерастворимо фосфата. Другие исследователи полагают, что взаимодействие с ф фатами носит хемосорбционный характер и что они образуют с а мами на поверхности частиц комплексные соединения [21]. Так концепция может быть дополнительно аргументирована факта образования комплексов между фосфатами и ионами щелочны щелочноземельных и переходных металлов. Так, Л. Полинг у зывает на способность гексаметафосфата давать с ионами кальц или трехвалентного железа комплексы типа $[CaP_6O_{18}]^{4-}$ и $[Ca_2P_6O_{18}]^{2-}$. Представления о связывании полифосфатов пол валентными катионами обменного комплекса, а возможно, и криста лической решетки глин и о роли, которую играют при этом коорд

национные силы, близки к нашим взглядам на механизм стабилизирующего действия (глава III).

Примыкают к полифосфатам по действию фосфорорганические реагенты — эфиры пирогаллола и ортофосфорной кислоты, галлатов натрия и метафосфорной кислоты, щелочных фосфатов и многоосновных алифатических кислот, аминофосфаты, продукты конденсации гидролизного лигнина с PCl_3, $POCl_3$. Есть предложения применять для обработки буровых растворов щелочные соли гетерополикислот фосфора — продуктов соконденсации фосфатов с другими неорганическими компонентами: щелочные тиотетрафосфаты, борофосфаты, соли гексаметафосфата и динитридов и многие другие, в которых часть фосфатных тетраэдров замещена анионами $[MoO_2]^{2-}$, $[Mo_2O_7]^{2-}$, $[AsO_4]^-$, а также анионами типа



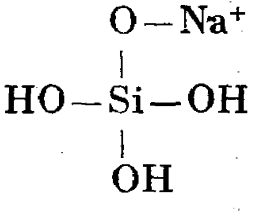
[71].

Для объяснения действия фосфатов существенна склонность их к связыванию углеводов. Образующиеся при этом соединения, такие как амилопектинфосфорные кислоты, глюкоза-6-фосфат, аденозинтрифосфорная кислота (АТФ) и другие, имеют чрезвычайно большое биологическое значение.

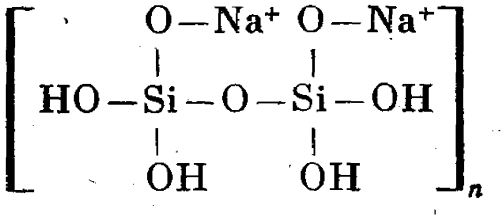
Аналогами конденсированных фосфатов по действию на буровые растворы являются пиро- и полиметаванадаты, а также арсенаты и бораты натрия. По С. Хендриксу, как и в случае фосфатов, геометрия и размеры их структурных единиц близки к кремнекислородным, что и обусловливает сходство действия этих реагентов.

Силикаты натрия (жидкое стекло)

Как и полифосфаты, растворимые силикаты жидкого стекла являются неорганическими полимерами с конденсированными макроанионами и щелочными металлами в качестве катионов. Мономерами их является метасиликат



В достаточно концентрированных растворах молекулы его конденсируются с выделением воды и образованием полисиликата вида:



При разбавлении происходит электролитическая диссоциац
и может идти обратный процесс (гидролиз), сопровождающий
упрощением молекулы вплоть до мономерного кремнезоля и
кремнегеля, подобно тому как это происходит у других неоргани
ских полимеров этого типа (фосфатов, боратов, германатов, ар
натов, хроматов и т. п.). Равновесие в растворе между силикатам
различной степени полимеризации зависит от концентрации и р
и объясняется влиянием растворителя (воды) [101].

Уровень конденсированности щелочных силикатов выражает
их кремнеземистым модулем $SiO_2 : Na_2O$. Выпускающееся в С
ветском Союзе растворимое стекло имеет модуль в пределах 2—4,
чаще всего 2,6—2,8. В США производится пять марок растворимо
стекла с модулями от 3,86 до 1,58. По мере уменьшения моду
повышаются химическая активность, растворимость, удельный в
растворов и снижается вязкость.

Константы диссоциации кремниевых кислот весьма невели
($K_1 = 3 \cdot 10^{-10}$, $K_2 = 2 \cdot 10^{-12}$), менее чем у очень слабых угол
ной и карболовой кислот. Поэтому жидкое стекло имеет щелочну
реакцию (pH = 11 ÷ 12). При подкислении уже до pH = 5÷
катионы натрия заменяются протонами, а образующиеся кремни
вые кислоты конденсируются с выделением воды и гелеобразно
осадка поликремниевых кислот — $xH_2O \cdot ySiO_2$. Внешне этот пр
цесс выглядит как интенсивная коагуляция и усиливается уже ум
ренным нагреванием. Поликремниевые кислоты представляют собо
линейные, слоистые или трехмерные макроанионы, образованны
тетраэдрами SiO_4, связанные между собой двумя, тремя или четырь
общими вершинами и содержащие еще некоторое количество гидр
ксилов. Разбавление ведет к появлению низкомолекулярных фор
а повышение концентрации — к образованию высокополимерны
кислот.

Добавки щелочи оказывают пептизирующее действие, уменьша
конденсированность гидросиликатов, и соответственно снижак
их модуль. Это было использовано автором для регулирования м
дуля жидкого стекла в силикатно-солевых рецептурах. Реагирова
ние с щелочноземельными основаниями легко и быстро проходи
в эквимолекулярных отношениях, особенно в концентрированны
растворах, и сопровождается выпадением осадка. Это обусловливае
несовместимость силикатных обработок и известкования.

Взаимодействие жидкого стекла с нейтральными солями имее
ряд особенностей. Так, хлористый натрий выделяет коллоидальны
осадки из концентрированных растворов высокомодульного жидког
стекла, особенно при нагревании. Однако при модуле ниже дву
и в разбавленных растворах осадки не образуются. Такое действи
солей приписывается как образованию нерастворимых комплексны
соединений, так и коагуляции золей гидросиликатов [25]. В осад
ках содержатся повышенные количества кремнезема, что свиде
тельствует об усилении конденсации. Образующиеся полимерны
цепи объединяются в трехмерную структуру и высаживаются и

рассолов. Этому способствует и влияние одноименного иона. Также действуют соли щелочноземельных металлов. По В. А. Каргину, в результате реакций двойного обмена и гидролиза образуются гель кремнезема и адсорбируемая им гидроокись кальция. По В. Н. Юнгу, образуются кристаллические гидросиликаты. Коллоидно-адсорбционные и кристаллизационные процессы возникновения полимерного силикатного сростка следует рассматривать как первую и вторую стадию единого процесса силикатирования, широко используемого в технике (глава VIII). Эта схема осложняется попутными эффектами — пептизацией кремнегеля, частичным гидролизом новообразований и т. п., но общее направление процесса сохраняется.

Наиболее распространенным способом получения растворимого стекла является сплавление кварцевого песка, порошкообразного кварца (маршалита) или других кремнеземных материалов (кварцитов, кремня, опоки, диатомита и др.) с содой или природным сульфатом натрия (мирабиллитом) и углем в ванных печах при 1000—1300° С и последующим охлаждением полученного плава, так называемой силикат-глыбы. При быстром охлаждении в проточной воде может быть получен силикат-гранулят. Существуют и другие варианты получения растворимого стекла, например растворением аморфного кремнезема в щелочах, но они не получили распространения [25].

Силикат-глыбу или гранулят переводят в растворимое состояние обработкой паром в течение 4—8 ч в автоклавах при давлении 5—8 кгс/см^2. После этого жидкое стекло 3—4 ч выдерживают в отстойниках и фильтруют или центрифугируют.

Растворение силикат-глыбы связано со значительными технологическими трудностями. Необходимость создания централизованных установок и возможность использования только жидкого реагента вызывают ряд осложнений. Более перспективна предварительная гидратация растворимого стекла, позволяющая легко растворять его при обычном давлении даже в холодной воде. Известны различные виды гидросиликатов натрия: метагидросиликаты — $Na_2O \cdot SiO_2 \cdot nH_2O$, где $n = 1—18$; гидросиликаты — $Na_2O \cdot 2SiO_2 \cdot nH_2O$, где $n = 0{,}5—3$; гидрополисиликаты — $Na_2O \cdot mSiO_2 \cdot nH_2O$. Из числа последних зафиксированы: тетрасиликат $Na_2O \cdot 4SiO_2 \cdot 12H_2O$ и соединение состава $Na_2O \cdot 18SiO_2 \cdot 4H_2O$.

Получают гидросиликаты водной или паровой обработкой плавов, механически измельченных или гранулированных, однако производство этих продуктов в промышленных масштабах в СССР не организовано.

В буровых растворах жидкое стекло применяется обычно совместно с другими реагентами и добавками и несет в зависимости от условий функции стабилизатора, структурообразователя, ингибитора, крепящего компонента и замедлителя термоокислительной деструкции. В цементных и гельцементных растворах, особенно в быстрогустеющих и схватывающихся смесях, для тампонирования

зон поглощения силикаты натрия, вступая во взаимодействие с продуктами гидратации портланд-цемента, способствуют ускорению их схватывания и твердения.

Небольшие добавки жидкого стекла (около 0,1—1%) интенсивно снижают вязкость пресных буровых растворов при обычных и высоких температурах подобно тому, как это происходит при разжижении шликеров фарфоро-фаянсового и каолинового производств и при флотации сульфидов свинца и цинка. Так как при этом используются саморегулирующаяся гидролитическая щелочность реагента и стабилизирующая способность полимерных макроанионов кремниевых кислот, действие жидкого стекла эффективнее, чем каустика и кальцинированной соды. Как и у реагентов, избыток жидкого стекла играет уже коагулирующую роль, но вследствие его более мягкого действия это сказывается в первую очередь не на водоотдаче, а на реологических свойствах, вызывая коагуляционное структурообразование. Этот эффект используется для загущения буровых растворов из неглинистых пород [123].

Дальнейшее увеличение содержания жидкого стекла приводит уже к специальным силикатным и силикатно-солевым рецептурам, предназначенным для бурения в неустойчивых, осыпающихся породах, рассматриваемым в главе VIII. Крепящее действие этих растворов основано на гидролитическом разложении и карбонизации жидкого стекла в порах пород с выделением кремнегеля и взаимодействии с солями пластовых вод и пород с образованием гидравлически активных гидросиликатов.

По мнению К. Беккера и А. Гаррисона, практика применения силикатных растворов в бурении показала, что необходимо достаточно высокое содержание в них жидкого стекла (25—30%) и разжижение растворов, загустевших от этой добавки, насыщенными растворами соли. Для снижения модуля жидкого стекла и водоотдачи силикатно-солевых растворов нами было предложено вводить в них каустик и защитные реагенты, в частности крахмал или КМЦ.

Хроматы и изополихроматы

Хроматные реагенты в последнее время стали одними из наиболее важных средств химической обработки. Наибольшее применение имеют хроматы и бихроматы — щелочные соли хромовой и двухромовой кислот, имеющие формулу $H_2O \cdot xCrO_3$. Для них характерна полимеризация с образованием солей изополихромовых кислот — би-, три- и тетрахроматов, у которых соответственно $x = 2—4$. Полихромат-ионы, где Cr^{VI} характеризуется координационным числом 4, представляют собой цепочки тетраэдров, соединенных общими вершинами. Cr^{VI} может служить центральным атомом и гетерополикислот. Подобно аналогичным соединениям молибдена, вольфрама, серы и комплексным полифосфатам, изополихроматы являются неорганическими полимерами. По мере упрощения молекулы кислотная активность хромовых кислот падает.

Константы диссоциации у хромовой кислоты $K_1 = 2 \cdot 10^{-1}$ и $K_2 = 3 \cdot 10^{-7}$, а у двухромовой $K_2 = 2 \cdot 10^{-2}$. Растворы бихроматов в результате гидролиза имеют кислую реакцию и образуют хромат-ионы. Поэтому при добавке кислоты равновесие смещается влево, а при добавке щелочи — вправо.

Сырьем для получения хроматов и бихроматов является хромистый железняк — хромит ($FeOCr_2O_3$), мощные месторождения которого имеются на Урале, в Западном Казахстане и Закавказье. Промышленное значение имеют руды, содержащие не менее 45% Cr_2O_3 и имеющие отношение Cr : Fe = 1,6. Для получения хроматов тонко измельченная руда шихтуется с содой и доломитом или известняком и обжигается топочными газами, обогащенными воздухом, с тем, чтобы содержание кислорода в них было не менее 8%, а температура — 1150—1200° С. Образующийся монохромат натрия выщелачивается, упаривается и кристаллизуется или перерабатывается на бихромат двукратным воздействием углекислого газа при 18 кгс/см² или подкислением серной кислотой. Бихромат калия (хромпик) получают обменной реакцией бихромата натрия с хлоридом или сульфатом калия. Растворимость хромпика при 20° С в 15 раз меньше, чем бихромата натрия, а стоимость значительно выше.

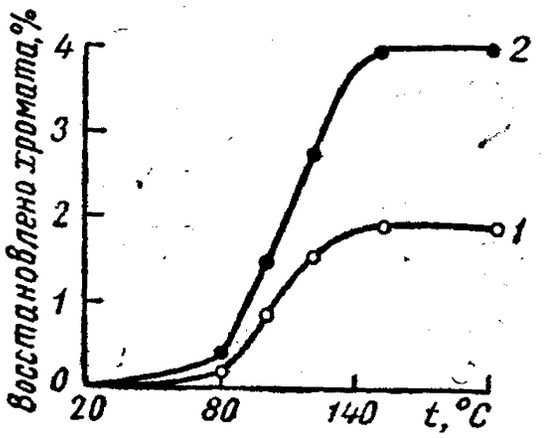


Рис. 13. Влияние нагревания на переход Cr^{VI} и Cr^{III} в системе УЩР — хромат — вода.

1 — 2%-ный раствор K_2CrO_4; *2* — 4%-ный раствор K_2CrO_4.

Наиболее важные химические свойства хроматов — сильная окислительная способность с восстановлением Cr^{VI} до Cr^{III} и склонность к интенсивному комплексообразованию. Окислительные свойства хроматов проявляются в кислой среде уже на холоду, особенно при смешении хромпика с крепкой серной кислотой («хромовая смесь»). Однако в присутствии сильных восстановителей хроматы могут окислять в нейтральной и даже слабощелочной среде. При нагревании восстановление хроматов чрезвычайно усиливается и проявляется даже при высоких значениях pH. Заметно ускоряется этот процесс при 80° С, а при 130—150° С достигает максимума (рис. 13) [65]. В термообработанной глинистой суспензии, содержащей восстановитель, уже нет даже следов Cr^{VI}.

Ион Cr^{III}, особо активный в момент восстановления, образует с реагентом комплексные соединения, выпадающие в осадок или растворимые, прочно связывающиеся с глиной. Возможны и прямые связи Cr^{III} с глиной. Сначала Cr^{III} входит в обменный комплекс, вытесняя другие катионы, а затем при нагревании необменно закрепляется на кристаллической решетке. Это ингибирует глину и создает предпосылки для связывания с закрепившимся хромом макромолекул реагента. Подобный механизм в том или ином

варианте, в зависимости от примененного реагента, обусловил значительную эффективность обработок хроматами, получивших в СССР большое распространение для предотвращения высокотемпературного загустевания буровых растворов [58, 59]. Сходное действие оказывают и хромлигносульфонаты.

Известное значение имеют хроматы и как средство антикоррозионной защиты. Небольшие добавки хроматов или бихроматов в пределах, обычно применяемых при химической обработке, предотвращают коррозию нефтепромыслового оборудования. Однако добавки хроматов более 1% оказывают уже обратное действие, способствуя окислительной коррозии.

Применение хроматов (главным образом бихромата натрия) составляет в СССР около 2 тыс. т и имеет тенденцию к дальнейшему росту. Хроматы используют как для раздельной обработки буровых растворов, так и для производства хромлигносульфонатов. Хроматы применяются и при невысоких забойных температурах, зачастую до 50° С. При этом в некоторых случаях вместо разжижающего они оказывают загущающее действие, обусловленное коагулирующим влиянием соединений шестивалентного хрома. Подобное действие может быть и при высоких забойных температурах в случае введения избытка хроматов, приводящего к глубокому окислению защитных реагентов и коагуляции избытком добавки, оставшейся в анионной форме.

Хроматы и бихроматы (особенно в пылевидном состоянии) токсичны. При попадании на кожу и слизистые оболочки они вызывают местное раздражение, иногда с образованием язв. Предельно допустимое содержание хроматов в воздухе — 0,0001 мг/л.

Кальцинирующие добавки

В бурении большое значение приобрели добавки извести, хлористого кальция и гипса. Они используются главным образом для ингибирования бурового раствора — снижения его чувствительности к загущающему действию выбуриваемой глины. Как показано в главе III и более подробно в главе VIII, ингибирование является регулируемой коагуляцией, позволяющей снизить гидрофильность системы. Наиболее распространенный метод ингибирования — известкование. В США для этой цели уже в 1957 г. было израсходовано 25 тыс. т извести [141]. Впервые в СССР известковые растворы были применены в Волгоградской области [45] и получили широкое распространение на Кубани, в Чечено-Ингушетии, Ставрополье, Туркмении и других районах, главным образом сложенных мягкими интенсивно переходящими в раствор породами. Известковые растворы, если не принято специальных мер, обладают пониженной термостойкостью. В гидротермальных условиях известь загущает растворы вплоть до затвердевания [140]. Влияние извести на термостойкость снижено в малоизвестковых и менее щелочных рецептурах. Наши опыты показали, что наиболее успешно повышает термостойкость

известковых растворов введение хроматов [59]. Характерным является необменное поглощение извести глиной с образованием гидросиликатов и гидроалюмосиликатов в количествах, значительно превышающих емкость обмена [19, 20].

Более высокий уровень кальцинирования обеспечивается введением хлористого кальция. Главным преимуществом хлоркальциевых растворов является улучшение условий бурения в толщах осыпающихся сланцев [155, 174]. При хлоркальциевой обработке увеличивается устойчивость аргиллитов и уменьшается кавернообразование. Хлористый кальций является более агрессивным компонентом, чем малорастворимая известь. Поэтому для стабилизации хлоркальциевых растворов приходится применять более эффективные защитные реагенты — КМЦ, КССБ и др. [53]. Из-за осаждения гуматов углещелочная обработка несовместима с хлоркальциевой. Термостойкость хлоркальциевых растворов еще ниже, чем известковых, вследствие более интенсивного коагуляционного воздействия хлористого кальция и падения стабилизирующей способности реагентов при нагревании.

Для ингибирования растворов добавляют также гипс. При этом, чтобы преотвратить интенсивное загустевание растворов, используют хромлигносульфонатные реагенты. Они позволяют успешно применять высокоингибированные гипсовые растворы. Дополнительными преимуществами их является повышенная термостойкость и устойчивость к сульфатной агрессии при проходке гипсо-ангидритовых толщ [148].

ГУМАТНЫЕ РЕАГЕНТЫ

В эту группу реагентов входят щелочные вытяжки из бурого угля и торфа и продукты их модификации. Впервые гуматные реагенты были применены в керамической промышленности. В 1903 г. Д. Эчесону был выдан патент на обработку глинистых суспензий таннидами и гуматами. С 1934 г., по предложению В. С. Баранова и З. П. Букс, они применяются для обработки буровых растворов, и в настоящее время являются в СССР самым распространенным реагентом. В 1970 г. было потреблено для этой цели около 150 тыс. т бурого угля.

За рубежом гуматные реагенты получили распространение лишь после второй мировой войны, хотя первый патент на применение гуматов для обработки буровых растворов был выдан в США в 1935 г.

В СССР основным поставщиком бурого угля являются месторождения близ г. Александрия в Кировоградской обл. (УССР). Используются также кумертаусские (Башкирская АССР), кизылкийские (Узбекская ССР) и некоторые другие угли. Технические условия на бурые угли, применяемые для приготовления УЩР, предусматривают содержание гуминовых веществ не менее 35—40%, ограничивают содержание золы и влажность.

Наиболее распространено приготовление УЩР непосредственно на буровых путем смешения бурого угля и щелочи. Порошкообразный УЩР производится на Карадагском заводе (Азербайджанская ССР), Семеновской фабрике горного воска (Кировоградская обл., УССР), в Кумер-Тау (Башкирская АССР) и на Волгоградском заводе. Порошкообразный реагент готовят кратковременным перемешиванием бурого угля (или угля после экстрагирования из него горного воска) с 40—45%-ным раствором каустика. Несмотря на высокую влажность, доходящую до 30% и более, готовый продукт имеет сухой и зернистый вид вследствие высокой пористости угля.

Приготовление реагента сопровождается интенсивным и длительным разогревом массы в результате нейтрализации добавляемой щелочи. Экзотермическая реакция может вызвать разогрев мешков с реагентами в штабелях более чем до 120—130° С и соответственно выделение газообразных продуктов перегонки. Это является причиной самовозгорания УЩР в железнодорожных вагонах. Как показал автор, чрезмерный разогрев предотвращает подсушка готового продукта до остаточной влажности 15—18%.

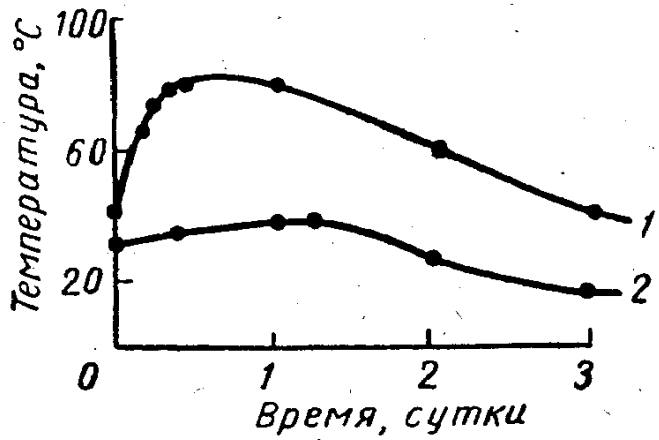


Рис. 14. Экзотермия свежеприготовленного углещелочного порошка при хранении в штабелях.

1 — сырой порошок (влажность 32%); *2* — подсушенный порошок (влажность 15%). Температура порошка после сушки 32° С.

На рис. 14 представлены кривые экзотермии подсушенного и неподсушенного реагента. Подсушка, интенсифицируя реакцию между гуминовыми веществами и щелочью, одновременно повышает стабилизирующую способность реагента.

Растворимый продукт может быть также получен высушиванием углещелочного реагента, декантированного от осадка. Такая технология осуществляется на Карабулакском заводе (Чечено-Ингушская АССР). Реагент, обработанный фталевыми соединениями и высушенный на вальцовых сушилках, выпускается в Чехословакии под наименованием гумитан-F.

В США практикуется снабжение буровых порошком бурого угля. Для этого уголь после штабелирования для частичной подсушки и окисления высушивается до содержания 15—20% остаточной влаги, измельчается и упаковывается в мешки. Углещелочные реагенты готовятся в США испарением жидких смесей бурого угля и щелочи (в соотношении 5 : 1) либо смешением обоих компонентов при помоле [141].

Помимо доступности, дешевизны и простоты приготовления значительное распространение УЩР обусловлено многофункциональностью его действия. Так УЩР является интенсивным пепти-

затором твердой фазы, особенно глинистой, эффективным понизителем водоотдачи и вязкости, эмульгатором и реагентом-регулятором pH. Наиболее распространенное соотношение бурого угля и щелочи 5 : 1. М. М. Гурвич указывает, что для поддержания низкой водоотдачи в буровом растворе надо иметь от 0,4 до 0,9% гуминовых веществ.

Многосторонность УЩР делает его замечательным реагентом общего улучшающего действия для растворов различных назначений и типов (известковых, эмульсионных, термостойких и др.), совместимым почти со всеми реагентами и усиливающим их эффективность. Во многих случаях возможно с помощью одного УЩР регулировать в процессе бурения рабочие свойства растворов, в том числе утяжеленных, но особенно эффективно комбинирование УЩР с другими реагентами. Это было показано на примерах сочетания УЩР с ССБ [10], КМЦ [46], кальцинированной содой (С. Ю. Жуховицкий) в рецептурах ингибированных растворов [45, 54]. При этом усиливается многофункциональность химической обработки, перекрываются недостатки отдельных реагентов и возрастает их стабилизирующая способность. Легкая окисляемость гуматов, как и других реагентов-стабилизаторов (например полифенольных), делает их активными антиоксидантами, препятствующими развитию термоокислительной деструкции защитных коллоидов.

Область применения УЩР ограничена минерализацией не выше, чем у морской воды, а при повышенных температурах еще меньше. В отсутствии агрессии водоотдача растворов, обработанных УЩР, остается сравнительно небольшой даже при 200° С, но при этом резко усиливается загустевание. Злоупотребление добавками УЩР к растворам, содержащим небольшие количества глинистой фазы, приводит к стабилизационному разжижению вплоть до выпадения осадка при низких значениях водоотдачи. При высоком содержании глинистой фазы чрезмерные добавки УЩР вызывают «переобработку», когда сохраняя низкие водоотдачи, растворы интенсивно загустевают и теряют чувствительность к дальнейшим добавкам реагента. Это связано со структурообразованием в растворах гуматов, усиливающимся по мере увеличения их концентрации [112, 113]. Сочетание этих структур с образующимися в глинистых суспензиях (сопряженное структурообразование) приводит к интенсивному упрочнению системы глина—гуматы—вода особенно в присутствии электролитов.

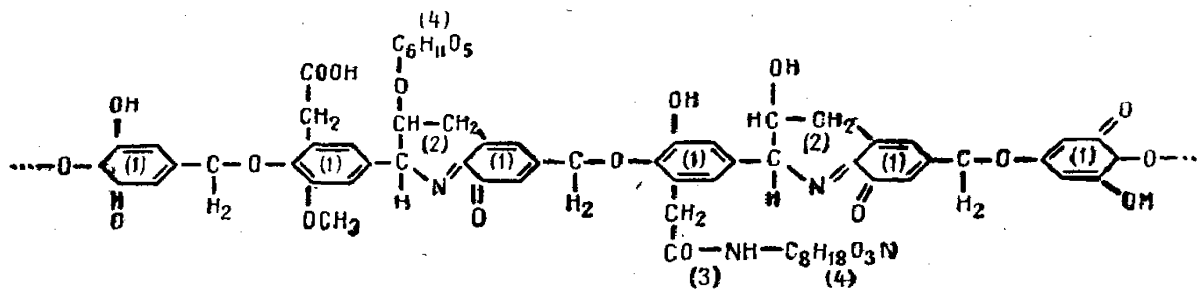
Неоднократно делались попытки выделить из гуматных реагентов наиболее активные компоненты. Фракционирование осуществлялось последовательными щелочными вытяжками и осаждением гуминовых веществ серной кислотой, а также экстрагированием угля соляной кислотой, спирто-бензольной смесью и отдельно спиртом и бензолом [48]. Фракционирование компонентов УЩР производилось также фильтрацией, ультрафильтрацией и диализом [60]. Было показано, что по стабилизирующему действию реагент, его фильтрат и ультрафильтрат близки, но у полидисперсных фракций

это действие носит более широкий характер. При переходе от коллоидальной степени дисперсности к молекулярной (диализат) стабилизирующие функции пропадают. С увеличением макромолекул гуматов усиливаются защитные свойства (снижение водоотдачи), но уменьшается разжижающая способность.

Действующим началом угле-торфощелочных реагентов являются щелочные гуматы, представляющие собой сложную смесь продуктов окисления органического вещества и условно, по С. Одену, разделяемые на водорастворимые фульвокислоты, растворимые в спирте гиматомелановые кислоты и щелочерастворимые гумусовые кислоты.

По Ф. Шеферу и Б. Ульриху, структура гуминовых кислот образована ядрами, мостиками и функциональными группами. Ядра представлены ароматическими и гетероциклическими пяти- и шестичленными кольцами типа бензола, фурана, пиррола, пиридина, частично дающих конденсированные циклы нафталина, антрацена, индола и др. Ядра соединяются мостиками: кислородными (эфирными), азотными (—N—, —NH—), алифатическими ($—CH_2—$) и углеродными (—C—C—). Функциональными группами являются: COOH, CO, OCH_3, фенольные гидроксилы [168].

С. С. Драгунов с сотрудниками [28] представили формулу гуминовой кислоты в таком виде:



Эта формула, по существу, является символической. Она характеризует сложный комплекс компонентов макромолекулы гуматов: ароматических ядер типа двух- и трехатомных фенолов, часть которых имеет двойные связи хинонных группировок (*1*); азота в циклических формах (*2*) и азота периферийных цепей (*3*); углеводных остатков (*4*).

По современным представлениям, гуминовые вещества являются полимерами с широким диапазоном молекулярных весов, образованных конденсированными ядрами и боковыми цепями, содержащими функциональные группы. По схеме С. С. Драгунова, макромолекулы гуматов линейны, но коэффициенты диффузии, вискозиметрические и электронномикроскопические измерения свидетельствуют об их сферической форме и склонности к агрегированию в цепочки, которые в кислой среде силами водородных связей могут образовывать друзовидные скопления и коацерваты [70, 126, 138]. В щелочной среде следует ожидать развертывания этих клубков и диспергирования агрегатов. Максимум пептизации, совпадающий

с максимумом стабилизирующего действия, отмечается при pH 11—12.

Химически щелочные гуматы обычно представляют как легко гидролизующиеся соли многоосновных слабодиссоциированных кислот с точкой эквивалентности около pH 8,0—9,0. Отдиализованные золи имеют pH приблизительно 3,5. Емкость обмена гуматов 350—500 и максимально (при pH 10—12) — 800—900 мг-экв/100 г [68]. Стабилизирующую активность гуматных реагентов характеризует величина макромолекул, баланс между их гидрофобной (конденсированные циклы) и гидрофильной (боковые цепи) частями, природа и количество реакционноспособных групп и pH среды.

Неоднократно делались попытки расширить область применения гуматов и повысить их эффективность. Это осуществлялось по трем основным направлениям. Первое из них — улучшение исходного сырья и технологии приготовления гуматов. Так, известно применение углей, содержащих до 90% гуминовых веществ [134]. В этом же направлении действует обогащение реагента путем удаления инертных фракций и последующего высушивания декантата. Таким образом удается получить полностью растворимый продукт, содержащий до 60—70% гуматов.

Второе направление представлено уже упоминавшимся комбинированием гуматов с другими реагентами.

Третьим направлением является химическое модифицирование гуматов путем изменения их состава и введения новых функциональных групп. Основные задачи модифицирования — повышение коагуляционной устойчивости и тем самым расширение возможности применения реагента в агрессивных средах, увеличение разжижающей способности, в частности при высоких температурах, а также улучшение многофункционального действия гуматов.

Предложен ряд методов модифицирования. Большинство из них сводится к окислительным воздействиям, самостоятельно или в сочетании с введением новых функциональных групп, как, например, при получении нитрогуматных или сульфонитрогуматных продуктов обработкой азотной кислотой или азотной кислотой и бисульфитом натрия [95]. Достигаемое при этом улучшение реагента, однако, не настолько велико, чтобы оправдать усложнение производства и удорожание продукта.

Намного проще окисление бурого угля хромпиком и производство таким образом хромгуматных реагентов, получивших распространение за рубежом под различными фирменными названиями (хромлигнайт, CL-20 и др.). Американские исследователи [160, 131 и др.] считают, что наиболее эффективно комбинирование хромгуматов и феррохромлигносульфоната обычно в соотношении 1 : 2. Преимущества этой комбинации, по сравнению с действием реагентов порознь, они рассматривают как проявление синергизма.

Проверка действия отечественных и импортных хромгуматов во ВНИИБТ не выявила их преимуществ перед УЩР при обычных температурах. Несколько эффективнее они оказались при термооб-

работках. Однако в этом случае еще лучше проявляет себя раздельное применение УЩР и хромпика. Подобный вывод относится и к комбинации хромгуматов с хромлигносульфонатами, не обнаружившей преимуществ перед сочетанием УЩР с хромлигносульфонатом. По этим причинам хромгуматы в Советском Союзе не нашли применения.

Эффективность раздельного применения УЩР и хроматов определила широкое распространение этого вида обработки при повышенных температурах [58, 59]. Применение обычного УЩР приводит к интенсивному загустеванию растворов при высоких забойных температурах. Однако уже весьма небольшие добавки хроматов или бихроматов (0,05—0,2%) чрезвычайно их разжижают, обеспечивая рабочие свойства и высокую глиноемкость даже после нагревания до 200° С и выше (табл. 7).

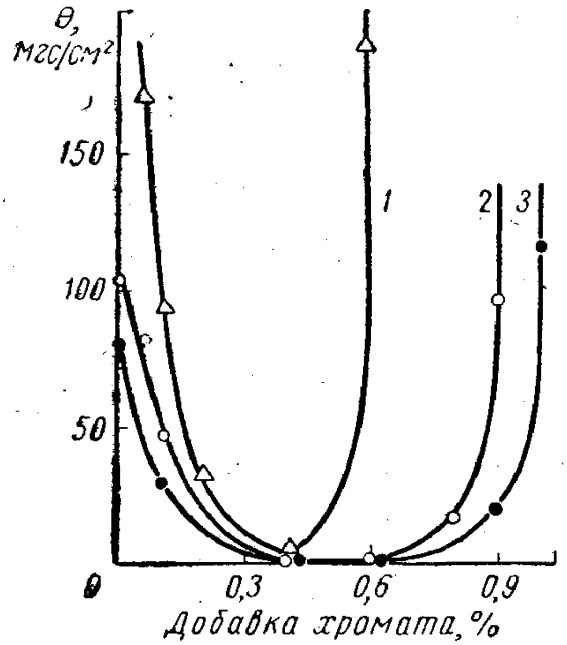


Рис. 15. Стабилизирующее действие хромата в 10%-ной суспензии аскангеля, обработанной разными количествами УЩР и хромата после 6-часовой термообработки при 200° С.

1 — 5% УЩР; *2* — 10% УЩР; *3* — 20% УЩР.

Исследования механизма улучшающего действия хроматов показали, что в основе его лежат окислительно-восстановительные процессы и взаимодействия с глиной, усиливающиеся в щелочной среде по мере нагревания [60, 65]. Среди различных окислителей (перекисей, хлора, перманганата, озона, азотной кислоты и др.) хроматы обеспечивают оптимальный уровень окисления и модифицирования гуминовых веществ и глины. Более глубокое окисление, в том числе повышенными добавками хроматов (более чем 0,4—0,6%), вызывает потерю стабилизирующих свойств и коагуляцию (рис. 15). Уровень окислительно-

Таблица 7

Показатели буровых растворов, обработанных хроматами при 200° С в течение 6 ч

Состав раствора, %					Показатели раствора							
					до термообработки				после термообработки			
глина	УЩР	ССБ	гематит	хромпик	T_{100}	θ_1	θ_{10}	B	T_{100}	θ_1	θ_{10}	B
15	15	0,5	50	—	9	0	5	3,0	Густой			7,8
15	15	0,5	50	0,20	10	2	10	2,7	8	0	5	4,7
23	8,5	0 3	50	0,11	21	16	54	2,7	16	8	43	3,7

восстановительных процессов растет с температурой и содержанием гуматов в системе.

Окисление гуматов ведет к уменьшению их молекулярного веса и конденсированности и появлению новых функциональных групп. Это усиливает взаимодействие с глиной лишь до определенного предела. Ультрафильтрация и диализ показали, что по мере снижения молекулярного веса сужается диапазон добавок хроматов, обеспечивающих разжижение; фракции с молекулярной степенью дисперсности уже не обладают стабилизирующей способностью. Об уменьшении конденсированности свидетельствуют спектрофотометрические измерения (табл. 8), в частности, уменьшение оптической плотности и рост отношения коэффициентов экстинкции при длинах волн 465 и 665 ммк (E_4/E_6). Это отношение у гуминовых кислот находится в пределах 3—5, а у фульвокислот — 6—8,5.

Таблица 8

Характеристика оптической плотности ультрафильтратов гуматных реагентов

Реагент	Содержание хромата, %	Коэффициент экстинкции при $\lambda = 540$ ммк (E_{540})	E_4/E_6
УЩР-фильтрат	0	0,324	4,3
УЩР-ультрафильтрат	0	0,209	4,5
То же	0,5	0,191	4,8
»	4,0	0,168	7,0
»	8,0	0,154	9,4

Снижение уровня конденсированности подтверждают данные элементарного анализа и хроматографическое разделение с помощью электрофореза на бумаге. Денситометрические кривые приведены на рис. 16.

Химический анализ элюатов с разных участков фореграмм показывает, что хром связан с подвижной фракцией. Передвижение его с макроанионами гуминовых кислот свидетельствует о прочной связи с ними и о том, что хром не несет функций катиона. Это заставляет предполагать о координировании хрома лигандами гуматных комплексов. Комплексный характер образующихся соединений доказывает также высокая устойчивость к действию кислот. Полного разложения можно достичь, лишь применяя сильные окислители.

Снижение конденсированности и молекулярного веса реагента показывает также адсорбционное разделение (гельфильтрация) на колонках сефадекса, представляющих собой обратные молекулярные сита [150]. При обработке хроматами, как видно из наших измерений, исчезает высокомолекулярная фракция с молекулами более 10 тыс. мк. Для УЩР и окисленного УЩР на рис. 17 и 18

приведены хроматограммы элюентов, вышедших из колонок. Расчет площадей под хроматограммами показывает значительное уменьшение молекулярных весов окисленных реагентов.

При окислении гуматов появляются новые функциональные группы, усиливающие их химическую активность, в частности склонность к образованию внутрикомплексных соединений с поливалент-

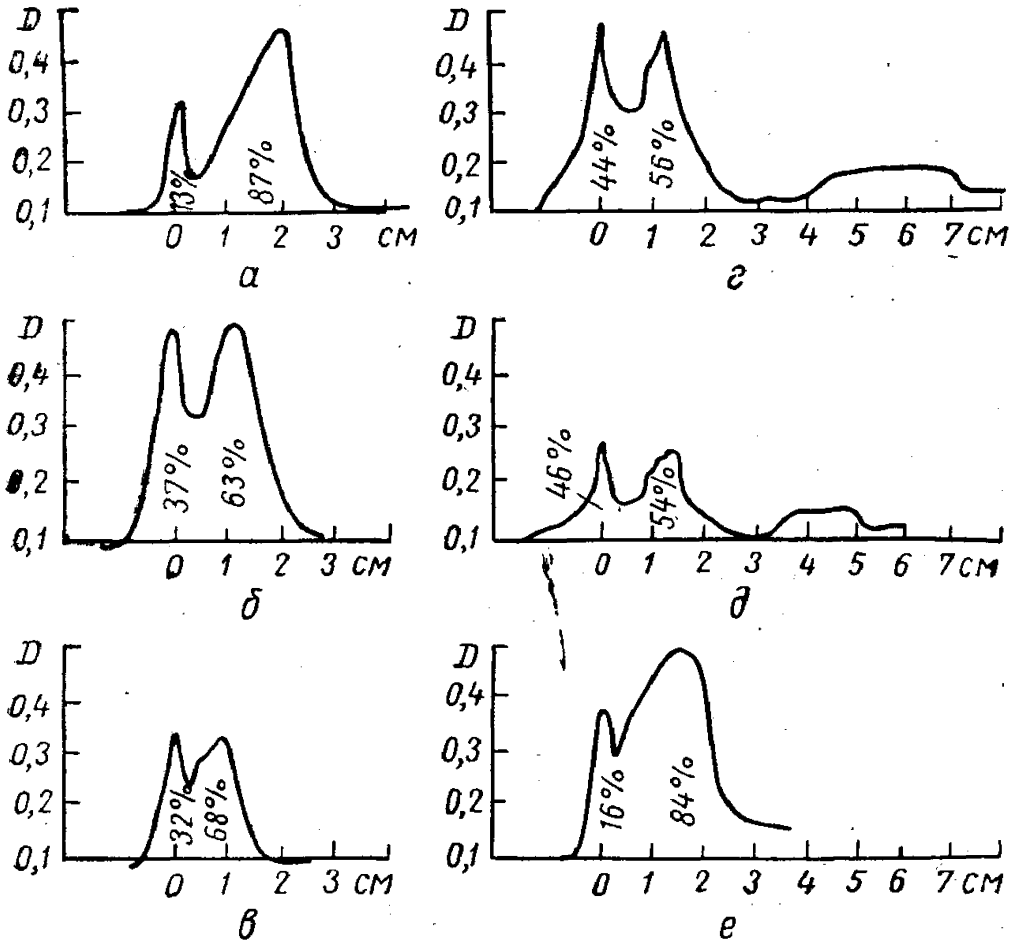


Рис. 16. Оптические плотности электрофореграмм УЩР и УЩР, модифицированного хроматами (денситометрические кривые).

а — УЩР; *б* — УЩР с добавкой 0,5% хромата; *в* — УЩР с добавкой 2% хромата; *г* — УЩР с добавкой 4% хромата; *д* — УЩР с добавкой 8% хромата; *е* — УЩР, прогретый при 200° С.

ными катионами, например Cr^{III}, обладающим в момент восстановления большой активностью. Гидрат окиси хрома связывает при повышенных pH гуматы и увлекает в осадок значительное количество их. Исследование инфракрасных спектров гуматов, окисленных хроматами при повышенных температурах, показывает уменьшение интенсивности полос поглощения при длинах волн 1700, 1600 и 1220 $см^{-1}$, что можно объяснить за счет изменения кислородсодержащих групп, декарбоксилирования и комплексообразования с хромом. Активизацию молекул при окислении подтверждают и спектры электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) (табл. 19). Снижение более чем на один-два порядка концентрации парамагнит-

ных центров при термообработке УЩР, окисленного хроматами, видимо, связано с изменением химической структуры гуматов — исчезновением семихинонных группировок и взаимодействием парамагнитных центров с Cr^{III}.

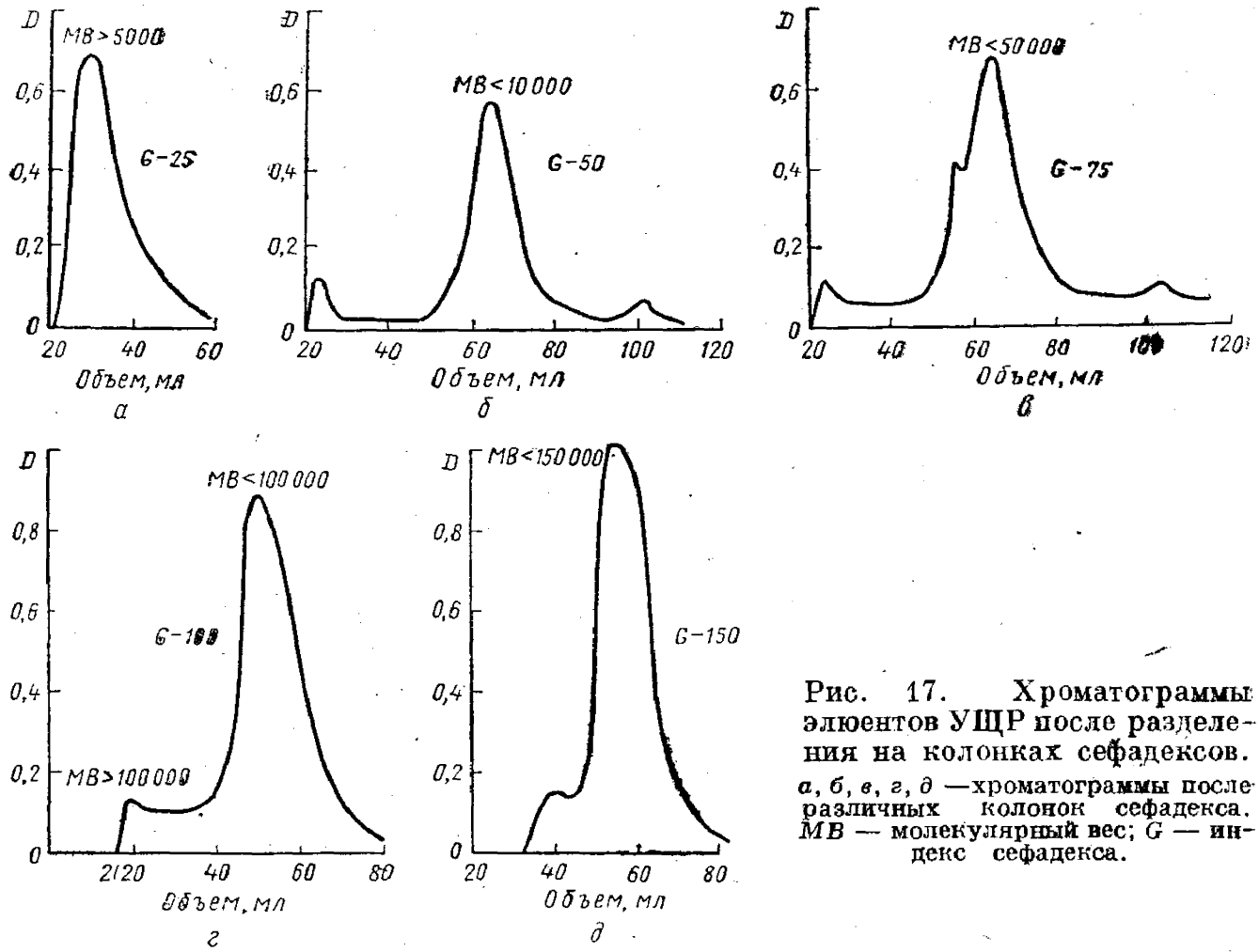


Рис. 17. Хроматограммы элюентов УЩР после разделения на колонках сефадексов.

а, б, в, г, д —хроматограммы после различных колонок сефадекса. *MB* — молекулярный вес; *G* — индекс сефадекса.

Таблица 9

Спектры ЭПР гуматных реагентов

Реагент	Концентрация парамагнитных центров, пмц/г	Ширина линий, Å
УЩР	$8 \cdot 10^{18}$	7,0
УЩР, прогретый до 200° С	$6 \cdot 10^{19}$	6,2
УЩР, обработанный 2% хромата и прогретый до 200° С	$2{,}1 \cdot 10^{17}$	7,0

Усиление значения боковых функциональных групп характеризуется повышением гидрофильности гуматов и соответственно большей коагуляционной устойчивостью. Если порог коагуляции ультрафильтрата исходного УЩР отчетлив уже при добавке 10 мг-экв хлористого кальция, то после обработки 4% хромата легкое помутнение отмечается лишь при 26 мг-экв, а полная коагуляция не достигается даже при добавке 100 мг-экв хлористого кальция.

Подобные изменения макромолекул и их гидрофильности усиливают взаимодействия гуматов с глиной, на поверхности которой закрепилась часть восстановленного хрома. Это подтверждает изучение адсорбции, в 2—3 раза усиливающейся при нагревании. Обычно это характерно для хемосорбционных процессов. Изотермы адсорбции имеют S-образный вид, причем перегиб, показывающий переход

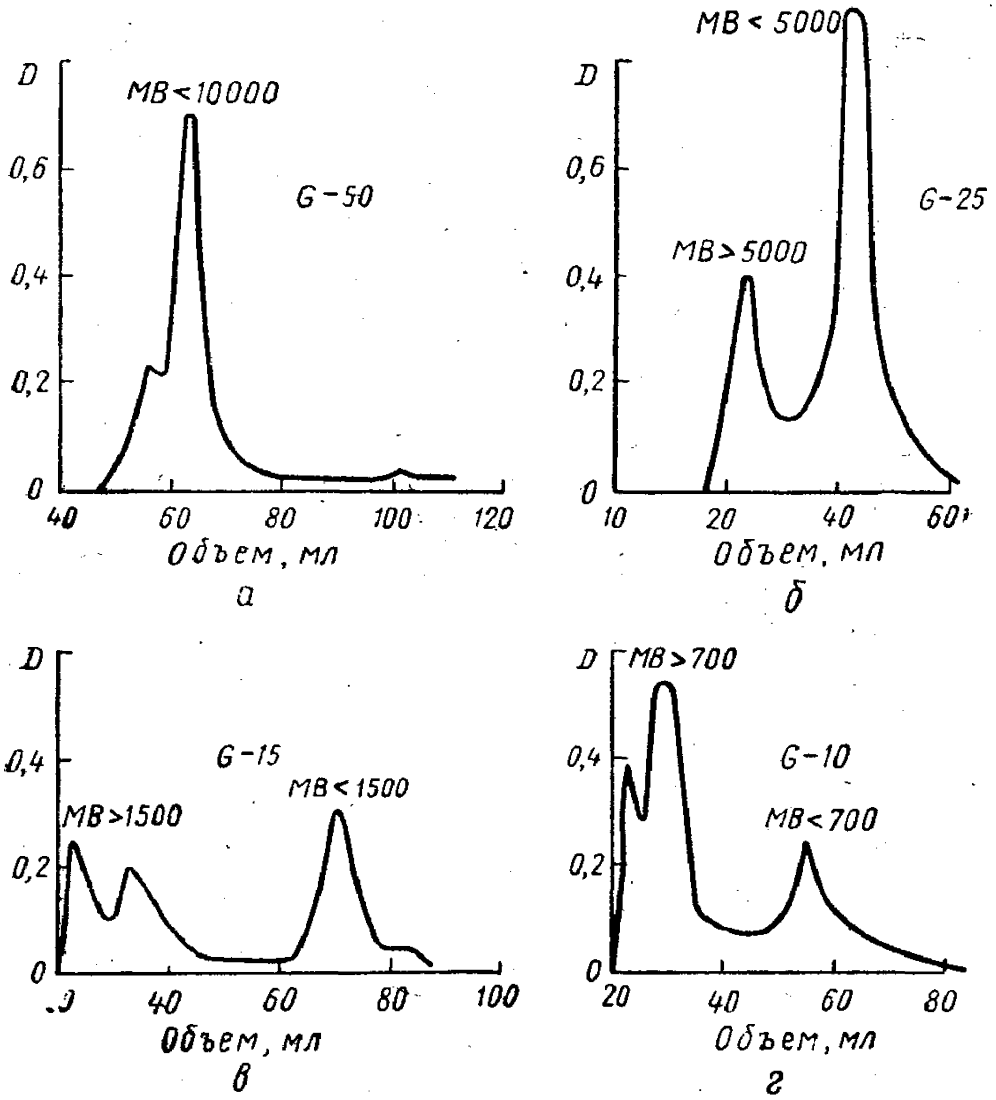


Рис. 18. Хроматограммы элюентов УЩР, обработанного хроматом калия, после разделения на колонках сефадексов.
а, б, в, г — хроматограммы после различных колонок сефадекса.

от мономолекулярной адсорбции к полимолекулярной при термообработке, достигается при меньших равновесных концентрациях (рис. 19). Отсутствие существенной разницы между величинами адсорбции обычных и модифицированных гуматов показывает, что стабилизирующее действие последних объясняется не столько количеством адсорбированного вещества, сколько свойствами образовавшихся при окислении соединений и прочностью их связи с кристаллической решеткой.

Закрепление гуматов на глине приписывают обычно адсорбционным силам. Однако некоторые авторы указывают на существование

более прочных связей. И. Н. Антипов-Каратаев с сотрудниками [5, 107], а также А. Ф. Тюлин считают, что глино-гумусовые комплексы образуются через мостики из обменных поливалентных катионов. Это оспаривается Л. Н. Александровой [1], полагающей, что гуматы и фульваты, связанные с обменными катионами, не могут закрепляться на кристаллической решетке и находятся в состоянии равновесного обмена. Отрицаются ею и прямые связи между глиной и гумусовыми веществами, исходя из электростатических и стерических соображений. По Л. Н. Александровой [2, 3], наиболее вероятно связывание гумусовых веществ несиликатными формами полуторaокисей, присутствующими в почве. В дальнейшем, в процессе дегидратации образовавшиеся комплексы склеивают сближающиеся

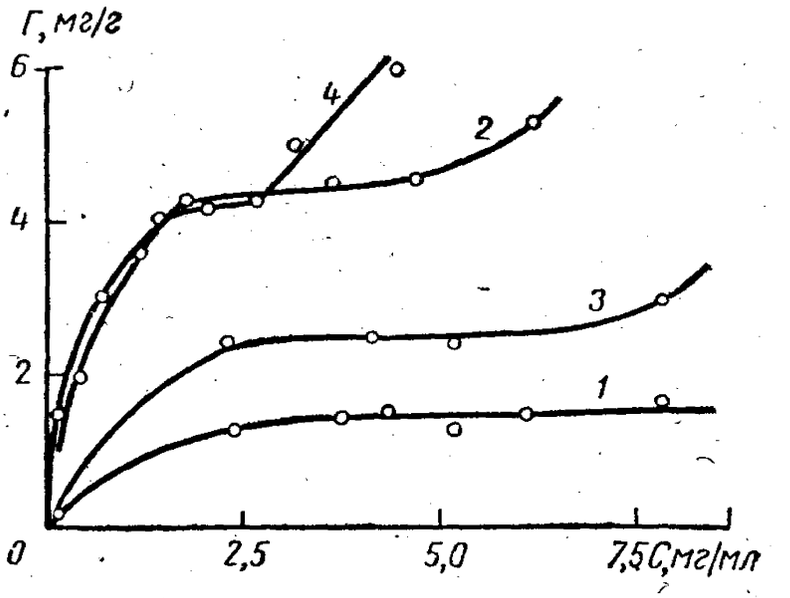


Рис. 19. Изотермы адсорбции гуматных реагентов из 10%-ной суспензии дружковского глинопорошка, обработанного УЩР.

1 — при 20° С; *2* — после термообработки при 200° С; *3* — УЩР без хроматов при 20° С; *4* — то же после термообработки при 200° С.

при этом глинистые частицы поляризационными и водородными связями и закрепляются в их структуре. Эта схема вызывает ряд возражений. Если она может быть применима для почв, находящихся в режиме периодического увлажнения и высыхания, то для глинистых суспензий механизм «склеивания» совершенно неприемлем. Неубедительно и отрицание возможности непосредственного взаимодействия гумусовых веществ с глиной. Мозаичный характер поверхности глины допускает связывание ею анионов и полианионов среды. На этом основаны, в частности, анионный обмен и анионная адсорбция. Недостаточно обоснованы и соображения стерического характера. Для модифицирования глинистых частиц необязательно проникновение гуматов в межплоскостные промежутки, хотя для наиболее хелатоактивных и сравнительно низкомолекулярных фульватов эта возможность не исключается. Обработка монтмориллонита протеинами, как показали Л. Энсмингер и Д. Гизекинг, ведет к расширению межплоскостных расстояний до 27 Å.

Возможность химического взаимодействия гумуса с глиной основана на способности ряда веществ реагировать с глиной и частично разлагать ее с извлечением атомов металлов, входящих

в ее кристаллическую решетку. Еще в начале 19 века И. Берцелиус указал, что гуминовые вещества реагируют с силикатами и даже их разлагают. Наиболее интенсивен этот процесс у гуминовых веществ со сравнительно невысоким уровнем конденсированности (фульвокислот, ульминовой, апокреновой кислот). Необратимое поглощение гуминовых веществ и взаимодействие с глинами и почвами установлено и более поздними исследованиями [69, 125].

Аналогичные процессы происходят и при взаимодействии глин с веществами другой природы: белками и нуклеотидами (Л. Энсмингер и Д. Гизекинг, К. Горинг и В. Бартоломью, С. Матсон и др.), сахарами [140], меланоидинами и флавоноидами, в частности пирокатехином [8, 74], лигносульфонатами [64], различными комплексонами типа трилона Б (двузамещенная натриевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты) [86]. В связи с этим все большее распространение получают представления, объясняющие взаимодействие гуматов и глин комплексообразованием. Обширный фактический материал, подтверждающий это, приведен в обзоре И. Н. Антипова-Каратаева и И. Г. Цюрупы [6] и работах Ф. Шефера с сотрудниками [165, 166].

Наибольшее значение имеют внутрикомплексные соединения — хелаты, образующие циклы, замкнутые донорно-акцепторными связями между концевыми атомами и центральным атомом-комплексообразователем, выполнять роль которого особенно склонны переходные металлы: Fe, Cu, Cr и др. [68, 135, 143]. Подобного рода соединения закрепляют гуматы на поверхности глины, а в ряде случаев могут даже вызвать вырывание атомов металла из кристаллической решетки.

На основании изложенных соображений может быть предложен механизм стабилизации глинистых суспензий, который у каждого реагента отличается известным своеобразием. Применительно к гуматам этот механизм схематически выражается следующим образом: при обычных температурах гуматы взаимодействуют с обменными катионами. Так как наиболее реакционноспособны гуматы с функциональными группами в орто-положении, необходим избыток реагента. Образовавшиеся соединения удерживаются на поверхности слабыми молекулярными силами, поэтому прочность стабилизирующих слоев невелика. Как видно из изотерм на рис. 19, нагревание интенсифицирует взаимодействия, что подтверждает их хемосорбционный характер.

Хроматная обработка приводит к окислению гуматов, снижению их молекулярного веса, уровня конденсированности, появлению новых функциональных групп и повышению активности. Одновременно Cr^{III} в момент восстановления модифицирует глину, необменно закрепляясь на обменных позициях и образуя хелаты с гуминовыми веществами. Такое закрепление весьма прочно и, как видно из рис. 19, усиливается в гидротермальных условиях. Следует считать возможным комплексообразование не только с хромом, закрепившимся на поверхности, но и с алюминием и другими

ионами кристаллической решетки. Не исключено взаимодействие и с тетраэдрическими слоями вследствие изоморфных замещений в них и возможного проявления амфотерности кремния в щелочной среде подобно тому, как это происходит, по Н. А. Измайлову [38], в стеклянном электроде или в кремнеорганических соединениях (М. И. Батуев и др.).

Щелочная среда является важным фактором стабилизации также потому, что оптимум ее находится в интервале pH 10—12, соответствующем наибольшей диссоциации функциональных групп гуматов и развернутым конформациям их макромолекул. По мере приближения к кислой области развернутые конформации сменяются глобулизованными, что ослабляет стабилизирующее действие реагента. С повышением pH возрастает и обменная емкость глин, усиливающая эффективность стабилизации и ингибирования. Это обеспечивает успех так называемого «микрокальцинирования». Появление дополнительных Са-ионов в обменном комплексе позволяет связать соответствующее количество гуминовых веществ.

Существенно и химическое действие щелочи, приводящее к ее необменному поглощению и частичному разложению глинистого вещества (К. К. Гедройц). Такого рода процессы проходят в геологическом масштабе. Известно, например, что разрушение алюмосиликатов усиливается, когда они содержат большие количества обменного натрия. В буровых растворах, обычно подщелоченных, разрушение поверхности глинистых частиц становится весьма действенным фактором, как это видно, например, из табл. 6. Еще более он усиливается в гидротермальных условиях. При этом нарушаются связи между элементами кристаллической структуры и на поверхности ее обнажаются отдельные атомы, способные связываться с хелатирующим агентом и в то же время удерживаться силами ионных связей в кристаллической решетке.

ПОЛИФЕНОЛЬНЫЕ РЕАГЕНТЫ

Группа полифенольных реагентов включает в себя распространенные и высокоэффективные понизители вязкости растительного и синтетического происхождения. К ним относятся южно-американское квебрахо и другие природные танниды, продукты их сульфирования, а также конденсированные фенолы (ПФЛХ) и близкие к ним по природе и действию конденсированные нафтолы (кортаны).

Растительные танниды

Содержание таннидов в различных растениях составляет от 3—7 до 15—30%. Танниды экстрагируются из измельченного растительного сырья горячей водой в диффузорах, иногда дополнительно сульфируются, концентрируются в многокорпусных выпарных аппаратах и высушиваются. Содержание таннидов в сухом продукте 70—80%. Действующим началом их, обусловливающим дубящий

и разжижающий эффекты, являются оксибензойные производные из ряда пирокатехина (с двумя оксигруппами в орто-положении) и пирогаллола (с тремя оксигруппами в вицинальном расположении). Фенольные гидроксилы составляют от 15 до 30% молекулярного веса таннидов.

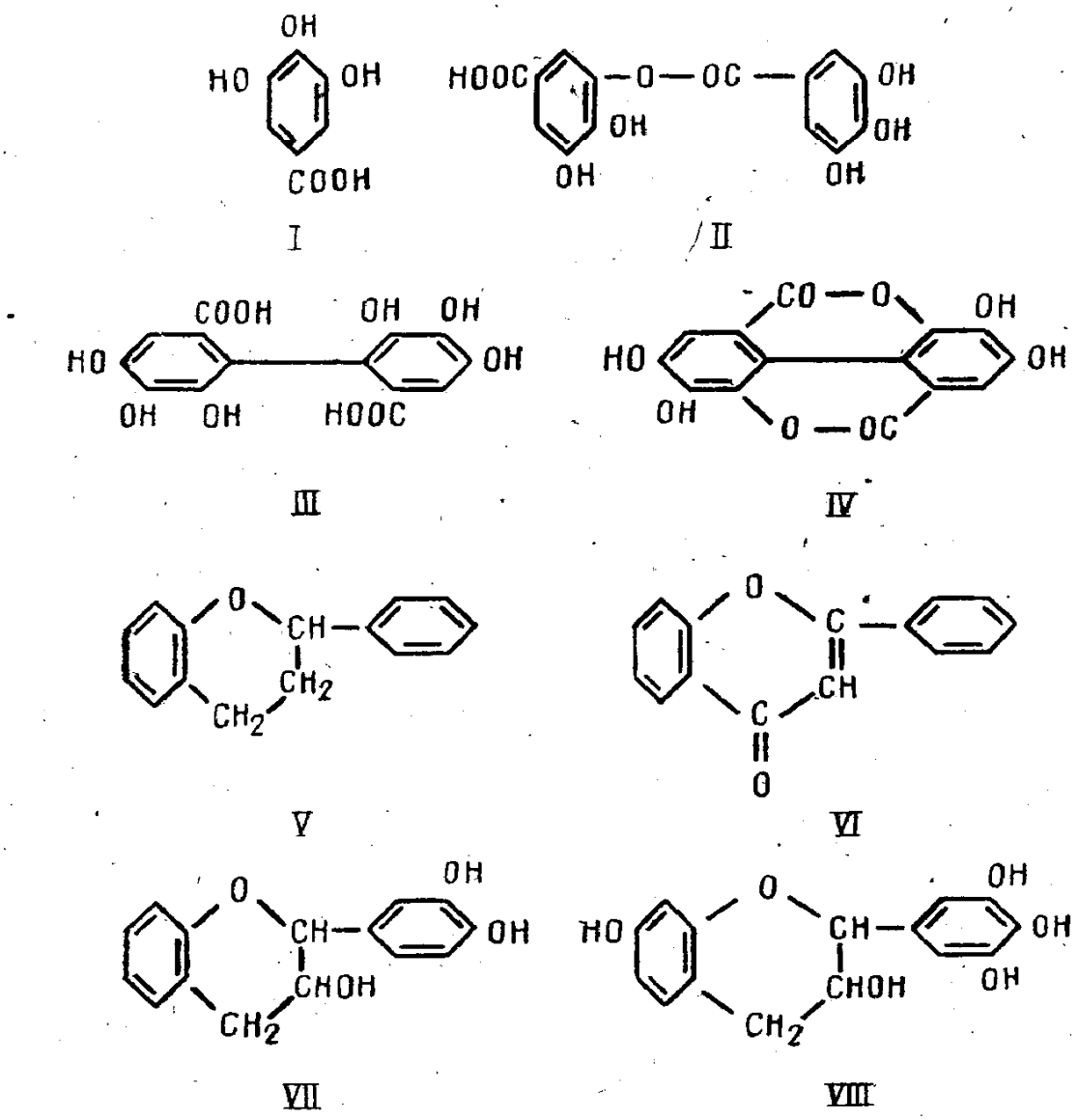


Рис. 20. Гидролизуемые (*I—IV*) и конденсированные танниды (*V—VIII*) растительного происхождения.

В зависимости от характера связей танниды разделяются на гидролизуемые (эстеротанниды) и конденсированные (котанниды) (рис. 20). Первые содержат 50—53% углерода и характеризуются сложноэфирными и гликозидными связями, скрепляющими глюкозные ядра и галловую кислоту *I*, депсиды (сложные эфиры фенолкарбоновых кислот, например метадигалловая кислота — *II*) или эллаговую кислоту *III*. Последняя образуется окислительной конденсацией двух молекул галловой кислоты и обычно встречается в виде лактона *IV*. Эфирные и гликозидные связи легко разрушаются даже разбавленными кислотами при нагревании, а также фермен-

тами — эстеразами (танназами) и карбогидразами с образованием более простых соединений.

Гидролизуемые танниды являются основным компонентом ряда дубителей и понизителей вязкости. К ним относятся: китайский таннин, получаемый из галлов, образующихся на листьях китайского сумаха от укусов насекомых. Это, в основном, сложный эфир β-глюкозы и шести остатков метадигалловой кислоты, т. е. пента-мета-дигаллоил-β-глюкоза;

экстракт из листьев сумаха (барбариса) — смесь сложного эфира глюкозы с одной молекулой метадигалловой кислоты и одной молекулой галловой кислоты. Этот реагент, наряду с экстрактом из скумпии, корней кермека, ореховой скорлупы, был предложен АзНИИ [120];

турецкий таннин — из галлов малоазиатского дуба. Смесь пентадигаллоилглюкозы и пента-галлоилглюкозы. Часть молекул удерживает гликозидной связью остатки лактона эллаговой кислоты;

экстракты из стручков кустарника диви-диви и из тропических плодов миробалана, находящиеся в ассортименте реагентов-понизителей вязкости США [49]. Первый из них не содержит углеводных компонентов и в основном представлен тетра-галлоилэллаговой кислотой. Второй освобождает при гидролизе дигалловую и хебулиновую кислоты, которые, в свою очередь, гидролизуются, выделяя глюкозу, три молекулы галловой кислоты и вещество, родственное эллаговой кислоте и ее лактону.

Наряду с этими таннидами как понизители вязкости были предложены экстракты: желудей валонейного дуба, отходов табачных растений, хлопчатника, коры дикого граната, виноградных выжимок [76], хвои [106], в частности, сахалинского отланника [96] и др.

Более эффективны и распространены конденсированные танниды. Они содержат более 60% углерода и при нагревании с разбавленными кислотами не только не расщепляются, но и еще более конденсируются, вплоть до образования бурых осадков (флобофенов). У этих таннидов, в отличие от гидролизуемых, бензольные ядра соединяются непосредственно через углеродные атомы [77].

Особенно распространены структуры типа флавана *V*, имеющие дополнительный пироновый цикл, и продукты его окисления — флавона *VI*. Полиоксипроизводными флавона (так называемыми катехинами) являются таннид квебрахо, возникающий при конденсации тетраоксифлавона *VII*, и таннид коры черной тропической акации (экстракт мимозы), образующийся при конденсации пентаоксифлавона *VIII* (см. рис. 20). Аналогичные танниды обнаружены в коре южноамериканской акации — катеху, давшей название группе катехинов, коре ивы, ели, сосны дугласа и канадской сосны хемлок. Реагент «катч» из высушенного экстракта древесины тропической акации, содержащий 45—65% таннина, применяется при бурении в Индии, Пакистане и Бирме. Экстракты из древесины или коры этих растений широко применяются как дубители, а в бурении —

как понизители вязкости. Реагент на катехиновой основе может быть получен и из отходов чайных листьев (В. Л. Квирикашвили, а также Д. Баруа и П. Рао) [123].

Механизм образования таннидов из катехинов до сих пор неясен. По А. Л. Курсанову, в зависимости от природы таннида возможны два варианта конденсации. Первый характеризуется смыканием катехинов вследствие образования ортохинонных групп при окислительном дегидрировании. Второй осуществляется в результате уменьшения оксигрупп в пирокатехиновых или пирогаловых ядрах, так что другим концом кислородный мостик присоединяется к углероду второго резорцинового или флороглюцинового ядра молекулы катехина. Оба варианта наиболее полно осуществляются в присутствии кислорода и ферментов, но могут быть реализованы и без них. В этом случае в результате таутомерных превращений, видимо, происходит образование хинонных групп.

Ряд таннидов обладает смешанным строением и выделяется в отдельную группу. В молекуле их сочетаются признаки гидролизуемых и конденсированных таннидов. Такими веществами являются танниды дуба и каштана. Экстракты из плодов конского каштана предлагались в качестве понизителей вязкости буровых растворов М. А. Гейманом. Реагент на основе высушенного каштанового экстракта — «дрекс» выпускается во Франции [49].

Полифенольные реагенты являются типичными коллоидными электролитами, молекулы которых имеют по две-три функциональные группы (главным образом фенольные, а также карбоксильные сульфогруппы и др.). В водных растворах они образуют мицеллы, объединяющие до 10—20 молекул [77], скрепляющиеся, главным образом, водородными связями между фенольными гидроксилами. По своей природе танниды являются анионогенными поверхностно-активными веществами. В кислой среде они адсорбируют значительное количество кислоты, а в щелочной еще большее количество щелочи, что характеризует их ионообменные свойства. Таннидные вытяжки образуют с электролитами буферные смеси, искажающие кривые потенциометрического титрования. Высокая гидрофильность таннидов обусловливает интенсивное, до 200—300%, связывание воды, что объясняет появление отрицательного участка на изотермах адсорбции.

Факторами, усиливающими мицеллообразование, является увеличение молекулы, повышение концентрации, старение раствора, понижение температуры и высаливающее действие различных электролитов, сопровождающееся выпадением осадков. Потеря агрегативной устойчивости таннидов в соленых средах изучалась рядом исследователей. По мере добавления соли в осадок выпадает все возрастающее количество коагулята. Противодействуют коагуляции щелочная среда и стабилизирующие вещества — сахара, простейшие жирные кислоты, многоядерные сульфоароматические кислоты, фенолы, спирты, кетоны и т. п., содержащиеся в нетаннидных примесях или специально вводимые в систему. Коагуляционная

неустойчивость таннидов предопределяет их поведение при обработке минерализованных буровых растворов.

Реагенты-понизители вязкости из растительных таннидов в Советском Союзе нашли ограниченное, главным образом местное, применение. В США они более распространены и до 50-х годов являлись основными средствами химической обработки. Наибольшее значение имеет порошкообразный экстракт квебрахо, вернее кебраччо, импортирующийся из Южной Америки. Из 21 таннидного понизителя вязкости, выпускаемого в США, 15 являются различными товарными разновидностями квебрахо или продуктами на его основе. Потребление квебрахо для обработки буровых растворов в США в 1957 г. достигло 18 тыс. т. В дальнейшем применение квебрахо снизилось в связи с вытеснением его другими реагентами, в особенности хромлигносульфонатами [139].

Квебрахо представляет собой тонкий коричневый порошок, содержащий 60—70% таннидов, главным образом пирокатехиновых. Квебрахо применяется со щелочью в сочетании 1 : 1 — 1 : 5. Из-за специфического красно-бурого цвета обработанные им растворы называют «красными».

Квебрахо — эффективный понизитель вязкости и структурообразования. Добавка 1% реагента в раствор из бентонита зачастую достаточна для снижения предельного статического напряжения сдвига в 10 раз. При этом снижается и водоотдача. В суспензиях гидрослюдистых глин последнее более затруднено, требует повышенной щелочности и в ряде случаев добавки защитных реагентов [175].

Квебрахо хорошо совместим с другими реагентами и применяется в различного рода комбинированных рецептурах. Особенно распространено комбинирование квебрахо и гуматов. Сочетание их в соотношении 65 : 35 лучше снижает водоотдачу, чем один квебрахо, сохраняя тот же разжижающий эффект. В. Роджерс [89] считает это проявление синергетического эффекта. Столь же хорошо проявляет себя квебрахо в известковых растворах, но он непригоден при солевой агрессии.

Термостойкость реагента ограничена 120—140° С, но и в этих пределах стабилизирующее действие пропадает уже при очень небольшой минерализации, легко переносимой в обычных условиях. Термоокислительные и ферментативные процессы существенно изменяют полифенолы. У пирокатехина, например, разрушаются ароматические ядра и образуются муконовая и адипиновая кислоты. В качестве ингибиторов деструкции квебрахо предложены различные сульфиты, тиосульфат, ароматические соединения, имеющие в бензольном ядре не менее двух замещенных групп типа гидроокисей, аминогрупп и алкильные, арильные, алкиларильные цепи, содержащие не менее восьми атомов углерода. Замещающие группы должны находиться в положениях, удобных для хиноидного окисления. Ингибиторами также могут быть различные альдегиды, суспензии металлов, обладающие восстановительной способностью в щелочной среде и медленно реагирующие с ней с выделением водо-

рода (К. Тайхман и др.). Легко окисляясь, квебрахо сам может быть антиоксидантом, прерывающим радикально-цепную реакцию окисления других реагентов, например КМЦ (П. Ветем).

Помимо указанных таннидов за рубежом применяются экстракты канадской сосны хемлок (тсуги), дугласова дерева, коры красного дерева — кондори (реагент «палкотан-905»), мангрового дерева, шелухи семян вики, шелухи южно-американского ореха (пекано, канду), миробалана, древесины эвкалипта, австралийской акации и другие.

Сульфитированные танниды

Простейшим методом модифицирования таннидов является щелочная экстракция, позволяющая увеличить выход экстрактивных веществ в 2—3 раза и более. Если из еловой коры водой извлекается 8—13% таннидов, щелочными растворами удается извлечь до 70% таннидов. Щелочная среда улучшает и стабилизирующие свойства реагента. Еще более усиливает их сульфитирование, вызывающее пептизацию таннидов и повышение их агрегативной устойчивости. В щелочной среде при нагревании большая часть содержащих серу групп, присоединившихся при сульфитировании, отщепляется, но оставшаяся сера прочно связывается с таннидами, образуя новые гидрофильные группы. Видимо, при сульфитировании помимо присоединения сульфогрупп происходит и деструкция молекул.

Количество SO_2, связывающееся с таннидами дубового экстракта, составляет около 1%, а с таннидами квебрахо 2—3%. Этого, однако, достаточно, чтобы уменьшить выпадение осадка (в дубовом экстракте от 10—25 до 2—8%) и усилить их устойчивость. Во ВНИИБТ была показана эффективность разжижения буровых растворов сульфитированным еловым экстрактом, производящимся в качестве дубителя.

Большой эффективностью обладает сулькор — реагент, разработанный во ВНИИБТ и ЦНИЛХИ, получаемый сульфитированием щелочных экстрактов коры или одубины. При этом становится возможным частично использовать кору, скапливающуюся в больших количествах при обдирке древесины, или одубину — многотоннажный, практически неиспользуемый отход дубильного производства.

Получают сулькор экстрагированием еловой коры или одубины 2%-ным раствором каустика в течение 3 ч при 90—100° С. Соотношение коры и щелочного раствора 1 : 9. Через 2 ч после начала экстракции добавляют 1,5—2% сульфита и бисульфита (1 : 2). Затем остаток удаляют, экстракт выпаривают и высушивают до 10—20%-ной влажности. Выход продукта 50—70% от веса коры. Наиболее целесообразна комплексная переработка корья, когда водой извлекаются танниды для дубления, а дальнейшей переработке подвергается уже одубина. Сулькор представляет собой твердую, черную, хорошо растворимую массу.

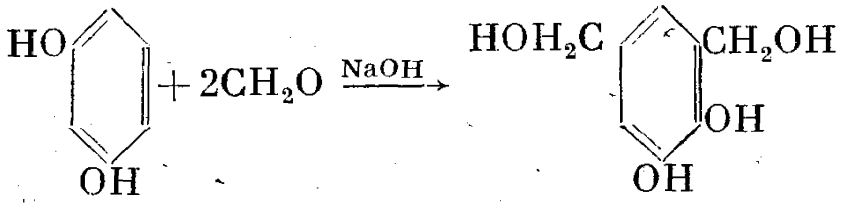
Для обработки буровых растворов достаточна добавка 0,1—0,5% сулькора. Он совместим со всеми реагентами, и помимо разжижающего действия в пресных условиях хорошо снижает водо-

отдачу. Применение сулькора в Азербайджане показало, что в глинистом разрезе при pH 9—11 он позволяет даже при утяжелении до 2,37 гс/см³ поддерживать хорошую прокачиваемость и водоотдачу раствора и снижать расходы утяжелителя и каустика.

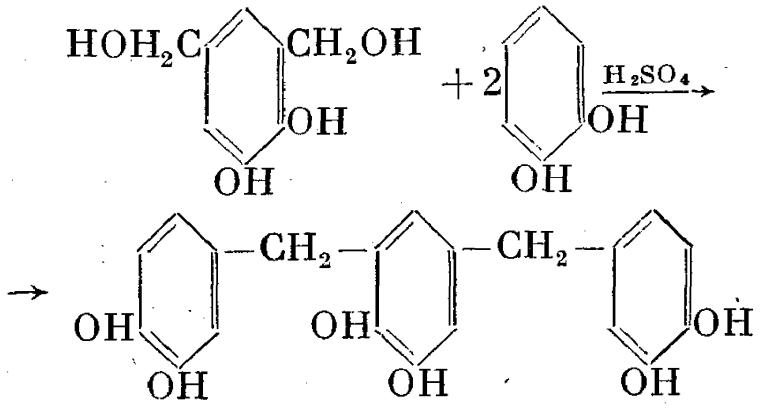
Синтетические танниды (синтаны и кортаны)

Наряду с естественными и модифицированными таннидами для понижения вязкости служат и синтетические реагенты (синтаны), обычно применяемые как дубители. Они представляют собой водорастворимые продукты конденсации сульфированных ароматических углеводородов (фенолов, нафтолов, антрацена) и альдегидов, образующих многоядерные цепи, скрепляемые метиленовыми мостиками. Простейшие представители синтанов — сульфированные продукты конденсации полифенолов (пирокатехина, резорцина и др.) с формальдегидом. Исходными материалами для производства синтанов служат отходы переработки древесины, углей, торфа, горючих сланцев и т. п. По строению и свойствам синтаны близки к растительным таннидам. Во ВНИИБТ была показана пригодность некоторых синтанов (ПЛ, № 4, № 5 и др.) для обработки растворов. Однако из-за сырьевых и производственных трудностей практическое значение имеют лишь ПФЛХ и кортаны.

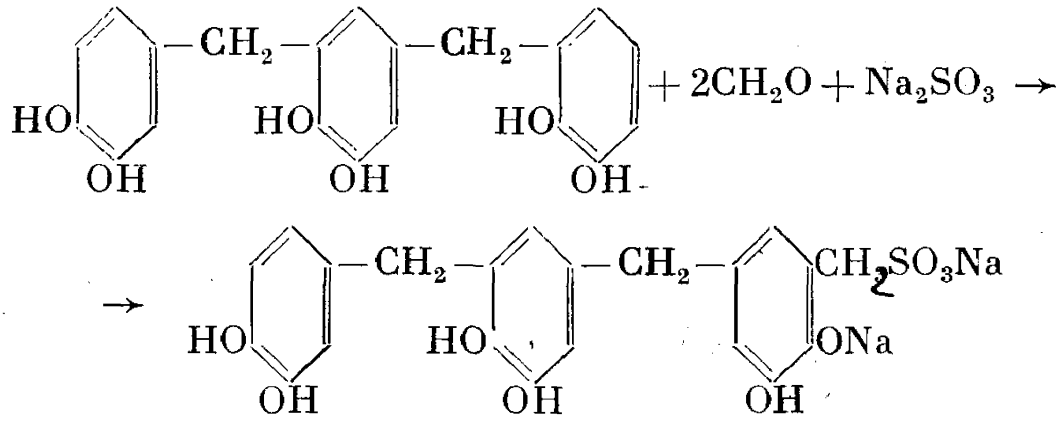
ПФЛХ — полифенольный лесохимический реагент был разработан во ВНИИБТ и ЦНИЛХИ. Сырьем для производства его служат фенольные экстракты кислых вод, получающиеся при термолизе древесины и содержащие 55—60% различных фенолов, из которых около половины пирокатехин или метилпирокатехин. ПФЛХ производится в три стадии. Первая — конденсация фенолов с формальдегидом (соотношение 1 : 2) в щелочной среде до образования диметилолфенолов



Вторая стадия — конденсация диметилолфенолов с исходными фенолами в кислой среде при слабом кипячении до образования трехкольчатого новолака



В промышленном масштабе конденсация проводится в одну стадию, сразу в кислой среде, что дает новолаки смешанного строения. Третья стадия процесса — формальсульфитирование новолака с образованием водорастворимой смолы, обладающей кислотной функцией.



Далее этот продукт упаривается и высушивается до влажности 10—20%. Готовый реагент представляет собой темно-коричневое твердое вещество. Технологическая схема производства ПФЛХ представлена на рис. 21.

ПФЛХ применяют в виде 5—10%-ных растворов в соотношении со щелочью от 1 : 0 до 1 : 0,5. Реагент проявляет себя как высокоэффективный понизитель вязкости пресных буровых растворов. ПФЛХ обеспечивает хорошую подвижность даже при большом содержании глинистой фазы, сокращает расходы жидкости на разбавление и соответственно уменьшает расход утяжелителей. Действие полифенольных реагентов оптимально при pH 9—11. Минимальными добавками, вызывающими разжижение, являются уже 0,2—0,3% реагента (в пересчете на сухое вещество). Наряду с разжижающей функцией ПФЛХ вызывает снижение водоотдачи. При больших добавках реагента водоотдачу можно снизить до 0,5—3 $см^3$. Как все полифенольные реагенты, ПФЛХ не стабилизирует минерализованные растворы и не снижает их вязкости при термообработке. Еще более снижается разжижающая способность при совмещении нагревания и даже небольшой минерализации.

В настоящее время ПФЛХ выпускается лесохимическими заводами: Амзинским (Башкирская АССР) и Свалявским (УССР). Выпуск ПФЛХ в 1970 г. составил 3,0 тыс. т.

Аналогом ПФЛХ является другой реагент-пекор, разработанный ВНИИБТ и ЦНИЛХИ. Он представляет собой щелочную соль оксиарилметансульфокислоты. полученной формальсульфитированием фенолокислот древесно-смоляных пеков. Этот реагент менее эффективен, чем ПФЛХ, и не нашел промышленного применения.

Большое распространение получили в ЧССР и ГДР кортаны — реагенты типа синтанов. Среди них должны быть отмечены: ВУН-кортан, ВУН-кортан АМ и термокортан, предложенные для

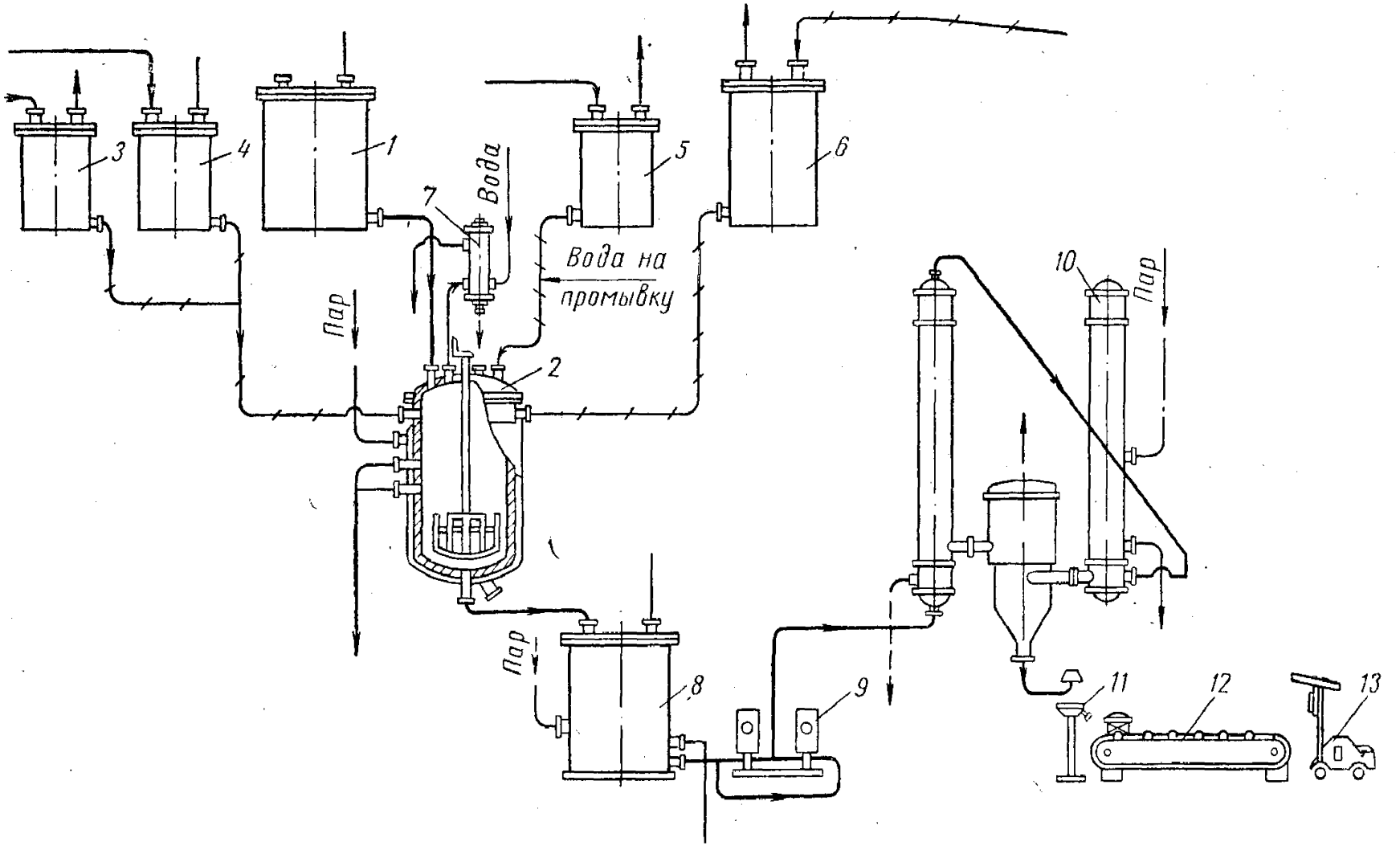
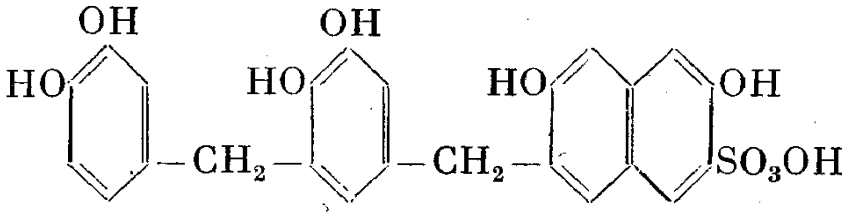


Рис. 21. Технологическая схема производства ПФЛХ.

1 — мерник фенольного экстракта; *2* — реактор; *3* — мерник формалина; *4* — мерник серной кислоты; *5* — мерник каустика; *6* — мерник формальдегидбисульфитного раствора; *7* — обратный холодильник; *8* — сборник ПФЛХ; *9* — дозировочный насос; *10* — выпарной аппарат; *11* — воронка для разлива; *12* — транспортер; *13* — автопогрузчик.

обработки буровых растворов Ф. Эстерка [136]. Получают ВУН-кортан обработкой β-нафтола концентрированной серной кислотой при 115° С до образования β-нафтолсульфоновой кислоты, которая конденсируется в соотношении 1 : 1 с «дифеном» — пирокатехиновым отходом производства синтетического топлива — и формальдегидом в течение 4 ч при 55° С. Смесь нейтрализуется аммиачной водой и вновь подкисляется уксусной кислотой. Активная часть ВУН-кортана может быть выражена формулой



Реагент представляет собой хорошо растворимый красно-коричневый порошок; 10%-ный раствор его имеет pH 4,5—5. Применяется в виде 5—10%-ного раствора в соотношении со щелочью 1 : 1 — 5 : 1. В присутствии 0,2% извести добавки 0,4—0,8% реагента особенно эффективно снижают вязкость и структурообразование. В ГДР подобный продукт выпускается под наименованием даброган.

ВУН-кортан АМ — окисленный, сульфированный и конденсированный реагент, 10%-ный раствор которого имеет pH 12—13. Он не требует при обработке добавок щелочи. По своему действию аналогичен ВУН-кортану.

Термокортан также является окисленным и сульфированным реагентом; 10%-ный раствор его имеет pH 9—10; разжижающее действие проявляется и в процессе нагревания. Все кортаны обеспечивают понижение вязкости и прочности структуры растворов даже при небольшой минерализации, порядка 3—5% хлористого натрия, выгодно отличаясь этим от другого чехословацкого реагента хлорщелочесульфитолигнина. Разжижающий эффект кортанов находится на уровне отечественных синтанов.

Менее активные аналоги синтанов и кортанов — румынские реагенты фенольдин и крезольдин. Последний представляет собой сульфонированную новолачную смолу, получаемую поликонденсацией ближайшего гомолога фенола — крезола с формальдегидом.

Влияние строения полифенольных реагентов и их функциональных групп на стабилизирующие свойства исследовалось во ВНИИБТ и ЦНИЛХИ на специально приготовленных модельных продуктах [35]. Результаты этих опытов приведены в табл. 10.

Исследование влияния исходного фенола показало, что лучшей разжижающей способностью обладает реагент, содержащий ортодиоксибензольную группировку и приготовленный из пирокатехина. Несколько хуже реагент из пирогаллола, три гидроксила которого имеют вицинальное расположение. Как показывает сравнение реагентов из двухатомных фенолов — резорцина и гидрохинона, параположение предпочтительнее мета-положения гидроксилов. Сопоставление пирокатехинового реагента, квебрахо и ПФЛХ показало

преимущества реагента из пирокатехина. Квебрахо занимает промежуточное положение (рис. 22).

Расположение в определенной последовательности фенольных реагентов связано с их реакционной способностью и определяется числом реактивных позиций в молекуле. Появление их вызвано тем, что атомы водорода в ядре, находящиеся в орто- и пара-положениях по отношению к фенольным гидроксилам, активируются ими. Число таких позиций у фенола равно 3, у орто-, пара- и метакрезола соответственно 2,2 и 3. Максимально возможным числом реактивных позиций — 4 — обладает пирокатехин. Известно, что для синтеза фенолформальдегидных смол необходимо, чтобы не менее 40% фенолов имело 3 реактивные позиции и чтобы среднее число их было не менее 2,4 [114]. Предпочтительность орто- и до некоторой степени пара-положений также в том, что при конденсации диметилолфенолов с фенолами, имеющими два свободных орто- и пара-положения, образуются только линейные полимеры.

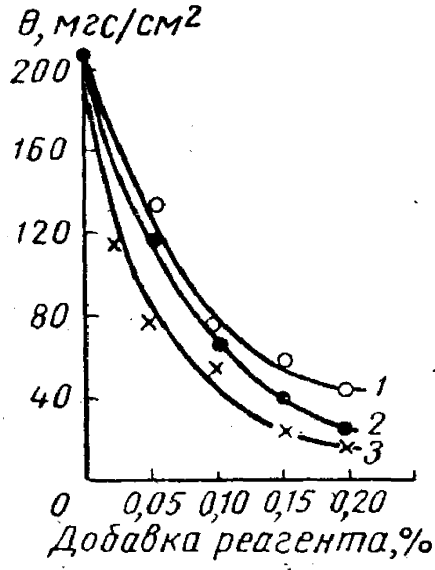


Рис. 22. Предельное статическое напряжение сдвига растворов, обработанных различными реагентами.
1 — квебрахо; *2* — ПФЛХ; *3* — пирокатехином.

В следующей серии опытов у фенолов с наиболее выгодным ортоположением менялись замещающие функциональные группы. И в этом случае лучшим оказался пирокатехиновый реагент, а худшим — реагент на основе *о*-крезола. Промежуточное положение у реагента из гваякола. Последнее подтверждает точку зрения И. П. Уварова [102] об активировании соседних атомов водорода в ядре не только гидроксильными, но и метоксильными группами. Прямыми опытами он показал, что гваякол обладает не двумя реактивными позициями, как это следует из его структуры, а тремя.

Для выяснения роли степени конденсированности О. С. Загармистр и Г. М. Рябовой были синтезированы метансульфонированные реагенты, содержащие от одного до семи бензольных колец. Стабилизирующие свойства реагентов проверялись по способности разжижать 50%-ную глинистую пасту и снижать водоотдачу. Наибольшую разжижающую способность и в этом случае проявил формальсульфитированный пирокатехин. По мере увеличения молекулярного веса и числа ядер закономерно снижается стабилизирующий эффект. Оптимум разжижающего действия лежит в области низкомолекулярных малоконденсированных фенолов.

Для объяснения стабилизирующего действия полифенольных реагентов Д. В. Тищенко [100] предложил теорию, исходящую из особенностей строения молекул реагента и их закрепления ковалентными силами на кристаллической решетке глин. Как указывалось в главе III, эта концепция носит ограниченный характер.

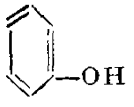
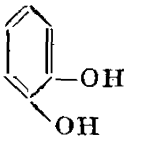
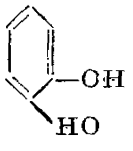
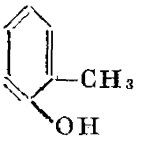
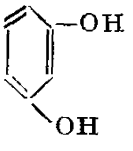
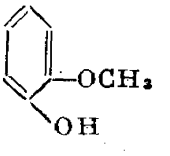
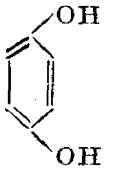
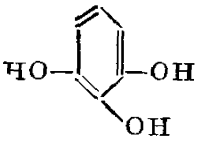
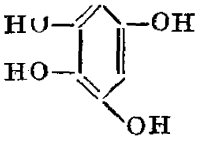
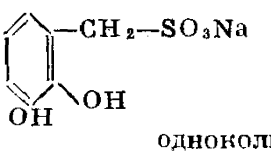
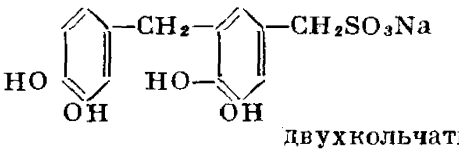
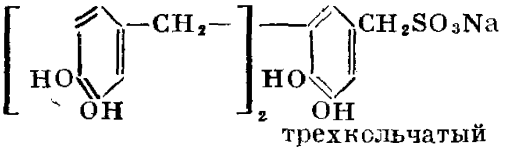
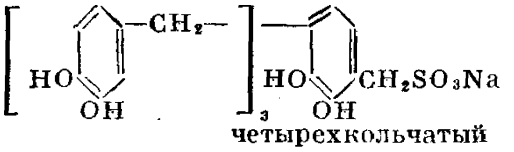
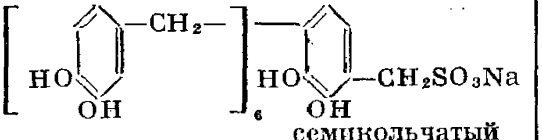
Реагент	Показатели раствора			Реагент
	T_{100}	θ_1	θ_{10}	
Исходный раствор	16	160	200	Исходный раствор
	Влияние исходного фенола			
 фенол	13	67	149	 пирокатехин
 пирокатехин	9	0	24	 о-крезол
 резорцин	13	53	147	 гваякол
 гидрохинон	12	35	88	
 пирогалол	10	8	40	
 флороглюцин	12	53	120	

Таблица 10

дельными фенольными реагентами

Показатели раствора			Реагент	Показатели раствора			
T_{100}	θ_1	θ_{10}		T_{100}	θ_1	θ_{10}	B
38	200	200	Исходный раствор	Не течет	200	200	19
Влияние функциональных групп			 однокольчатый	Влияние степени конденсированности фенолов			
9	0	48		11,5	0	22	12
12	180	200	 двухкольчатый	14	21	75	15
10	104	160	 трехкольчатый	17,5	27	75	13
			 четырехкольчатый	85	173	200	14
			 семикольчатый	Не течет	200	200	15

Есть достаточно оснований считать, что и в случае полифенольных реагентов проявляется более общий механизм стабилизирующего действия

В процессе стабилизации мицеллы полифенолов выступают как самостоятельные, хотя и весьма лабильные структурные единицы, функциональные группы которых способны к взаимодействию с адсорбентом. Р. Пршибил [86] показал, что танниды, синтаны и кортаны являются активными хелатогенами, способными координироваться поливалентными катионами, поскольку в их молекуле содержатся бензольные ядра, скрепленные метильными мостиками, и имеется не менее двух функциональных групп, которыми они могут фиксироваться на реагирующих частицах. Хелатирующую активность усиливают конфигурации функциональных групп в ортоположении. По этому принципу действуют и такие классические комплексоны, как двухзамещенная натриевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты (трилон Б, версенат). Ряд авторов (К. Блумфилд, Л. К. Бабко, И. В. Пятницкий и др.) подтвердил хелатогенную способность фенолов и образование ими внутрикомплексных соединений с поливалентными переходными металлами. Было показано, что галловая кислота, пирокатехин, пирогаллол и другие подобные им вещества даже разрушают силикаты и алюмосиликаты, образуя комплексы с металлами, входящими в их состав [68].

Таким образом, к полифенольным реагентам приложима та же схема стабилизирующего действия, что и для гуматов. Наряду с физической адсорбцией связывание полифенолов на поверхности твердой фазы обусловлено образованием внутримолекулярных соединений между ними и катионами обменного комплекса. Более прочное хемосорбционное закрепление полифенолов поверхностными атомами кристаллической решетки глин проходит в обычных условиях в незначительном масштабе, но может быть активизировано обработкой хроматами при нагревании. Высокогидрофильные стабилизирующие слои, удерживающиеся вместе с обменными катионами молекулярными силами у поверхности, экранируют ее коагуляционно уязвимые участки, предотвращая агрегирование. Щелочная среда, увеличивая емкость обмена и придавая мицеллам реагента развернутую конформацию, способствует стабилизации. Наоборот, минерализация ведет к глобулизации мицелл, высаливанию реагента, а высокие забойные температуры — к разрушению стабилизационных слоев, распаду мицелл и необратимым термоокислительным изменениям полифенольных молекул.

РЕАГЕНТЫ НА ОСНОВЕ ЛИГНИНА

Реагенты на основе лигнина включают в себя группу производных самого лигнина и различные лигносульфонаты. Лигнин является инкрустирующим материалом древесины и растительных масс. В них содержится до 30—35% лигнина, но рационально используется лишь незначительная часть этого источника растительного

сырья. В отходах целлюлозно-бумажной и гидролизной промышленности Советского Союза в 1965 г. содержалось около 3,5 млн. т лигнина.

Лигнин, его строение и свойства

Лигнин является трехмерным сшитым полимером нерегулярного, окончательно еще не установленного строения с цепями из различных структурных звеньев. Генетически лигнин связан как с фенолами, так и с углеводным материалом, в котором он распределен [79].

Главным структурным элементом молекулы лигнина являются фенилпропановые группировки, скрепленные простыми эфирными, ацетальными, углеродными и другими связями. Наибольшее значение имеют пропановые цепочки, связывающие фенольные ядра и обладающие сравнительно более активными α-углеродными атомами. Метоксильные группы фенольных ядер обладают малой реакционной способностью. Различия активности отдельных функциональных групп сказываются при реакциях окисления и сульфонирования, имеющих наибольшее значение [117]. Для древесины двойных пород типично гваяцильное расположение фенилпропановых мономеров. У лигнина лиственного происхождения отмечается и сирингиловое расположение, вследствие чего усиливается удельный вес метоксильных групп. Структура молекулы лигнина, ее отдельные звенья и скрепляющие их связи схематически показаны на рис. 23 [18].

Гипотетические формулы лигнина, типа приведенной выше, следует рассматривать лишь как схемы, поскольку экспериментально они обоснованы недостаточно. По Н. Н. Шорыгиной, лигнин образован макромолекулами, существенно отличающимися расположением звеньев и связей между ними.

Неопределенность состава лигнина и изменчивость его при различных условиях выделения обусловливают широкие колебания молекулярных весов. Для лигнина Бьеркмана, получаемого в мягких условиях и, вероятно, близкого к природному лигнину еловой древесины, фенилпропановую цепь можно выразить формулой: $C_9H_{7,68} - (OH_{\text{фенольный}})_{0.29} - (OH_{\text{алифатический}})_{0,86} - (O_{\text{карбонильный}})_{0,41} - (O_{\text{эфирный, алкиларильный}})_{0,71} - (O_{\text{эфирный диалкильный}})_{0,10} - (OCH_3)_{0,96}$. Молекулярный вес этого лигнина около 11000, что соответствует приблизительно 60 фенилпропановым единицам [113].

Практическое значение для обработки буровых растворов имеет не сам лигнин, а продукты его модифицирования, главным образом лигносульфонаты, окисленные лигнины и их производные. Эффективность этих продуктов усиливают введением дополнительных функциональных групп.

Лигносульфонаты и их производные

Реагенты на основе лигносульфонатов по объему их применения для обработки буровых растворов занимают в СССР второе место после гуматов. Потребность бурения в лигносульфонатах в 1975 г. составит около 40 тыс. т.

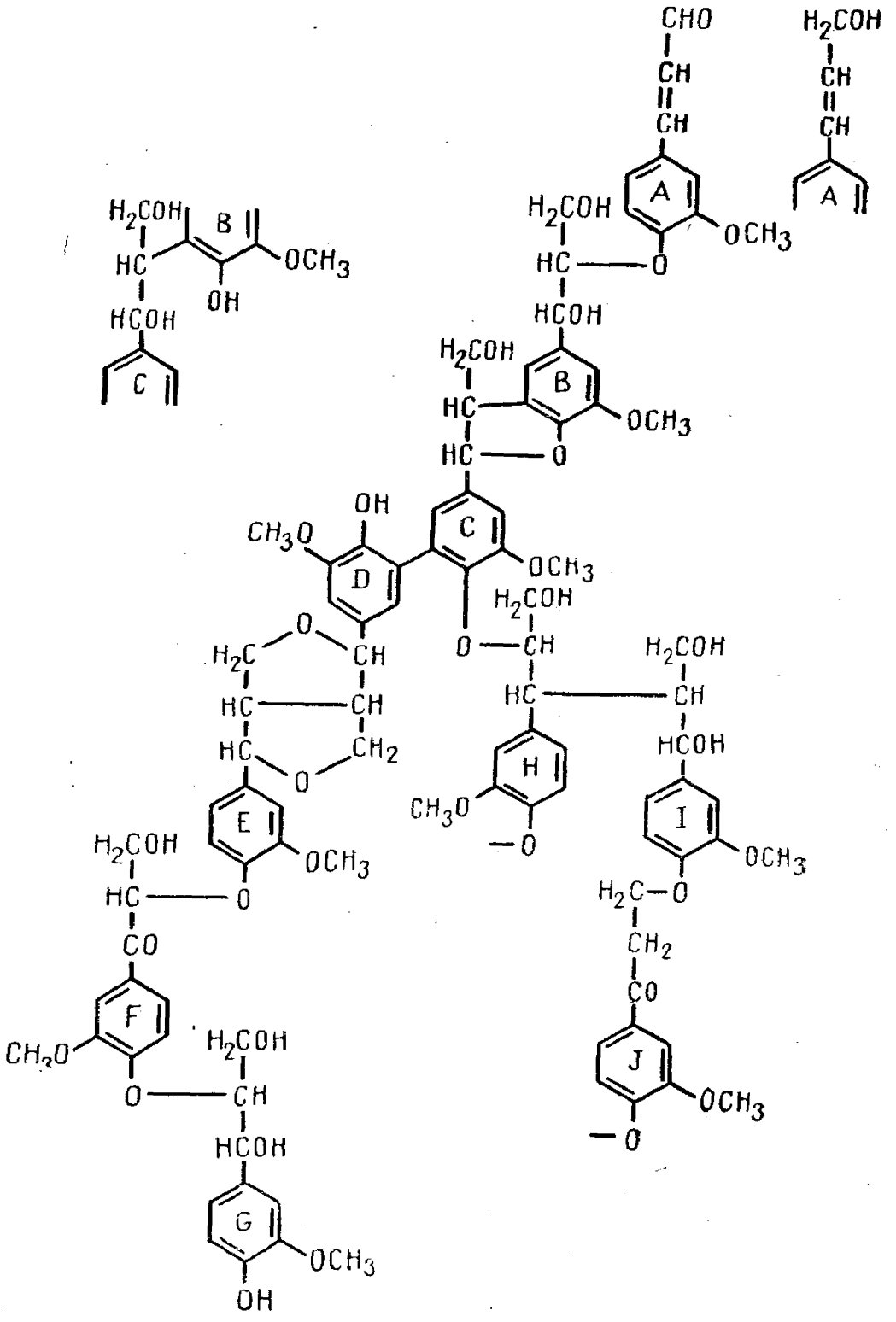


Рис. 23. Схематическое строение молекулы лигнина по Ф. Браунсу [31].

Лигносульфонаты являются побочными продуктами целлюлозного производства, получаемыми в процессе варки древесины с водными растворами сернистой кислоты и ее кислых солей. Варочная кислота содержит от 2 до 10% SO_2 в виде свободной сернистой кислоты и от 1,3 до 2,5 SO_2 в виде бисульфита. При обработке ею древесной щепы почти весь лигнин и бо́льшая часть сахаров переходят в раствор — так называемый сульфитный щелок. В нерастворенном виде остается сырая целлюлоза. В 1970 г. количество ССБ как отхода производства достигла 3,5 млн. т (в расчете на 50%-ную концентрацию). Задача утилизации этого отхода является одной из наиболее острых проблем целлюлозно-бумажной промышленности.

По Э. Хегглунду, в процессе сульфитной варки, обычно проводимой при 125—150° С и pH 1,5—2,5, растворение лигнина протекает в две стадии, взаимно накладывающиеся в промышленных условиях. Во время первой на каждый метоксил фенилпропанового звена вводится от 0,5 до одной группы SO_3H с образованием непосредственно на древесном волокне твердых лигносульфоновой кислоты и ее солей. Наиболее вероятно, что спиртовой гидроксил α-атома углерода боковой цепи замещается на сульфогруппу. На второй стадии продолжается сульфирование и растворение лигнина, по мнению М. Г. Элиашберга, в результате кислотного гидролиза и коллоидно-химической пептизации [79].

Современные представления о механизме образования лигносульфоновых кислот также рассматривают его как двухстадийный процесс, носящий автокаталитический окислительно-восстановительный характер [80]. На первой стадии α-окси-*п*-фенол превращается в хинон, а на второй — к хинонметиду присоединяется сернистая кислота или ее соли с образованием соединений, содержащих сульфогруппу. Образование хинонметидов каталитически ускоряется ионами водорода. По мере образования сульфокислоты внутри частиц древесины повышается кислотность и ускоряется образование новых ее количеств. Сульфиты вступают в реакции обмена с сульфокислотами с выделением сернистой кислоты. Образование лигносульфонатов замедляет сульфирование. При взаимодействии лигносульфоновых кислот с гидроксилами других молекул лигнина или полисахаридов образуются сульфоэфиры и возникают поперечные связи между макромолекулами. Уменьшение количества ионов водорода в реагирующей массе снижает сульфирование лигнина. Для нормальной и быстрой варки необходимо образование достаточного количества хинонметида и подведение к нему сернистой кислоты. В противном случае может происходить инактивация лигнина.

На рис. 24 показана структурная формула лигносульфоновой кислоты (по Ф. Браунсу) [18]. Брутто-формула ее $C_{26}H_{30}O_{12}S$. Средний элементарный состав: С—53,46%, Н — 5,37%; S — 5,02%, OCH_3 — 12%.

Сульфитный щелок содержит от 8 до 14% сухих веществ, в том числе 3,5—5,5% лигносульфоновых кислот и их солей, 1,75—3,40% моносахаридов (пентоз и гексоз), 2,9—3,9% таннидов, до 1%

полисахаридов. Наибольшее значение имеют лигносульфонаты, сахара и танниды. Кроме того, в сульфитном щелоке содержится 0,3—0,9% летучих и около 0,75—1,65% минеральных веществ [115]. В дальнейшем из сульфитного щелока после его нейтрализации до pH 5,5—6,0 сбраживается бо́льшая часть сахаров на спирт и дрожжи. Конечным продуктом является 8—10%-ная (удельный вес 1,022—

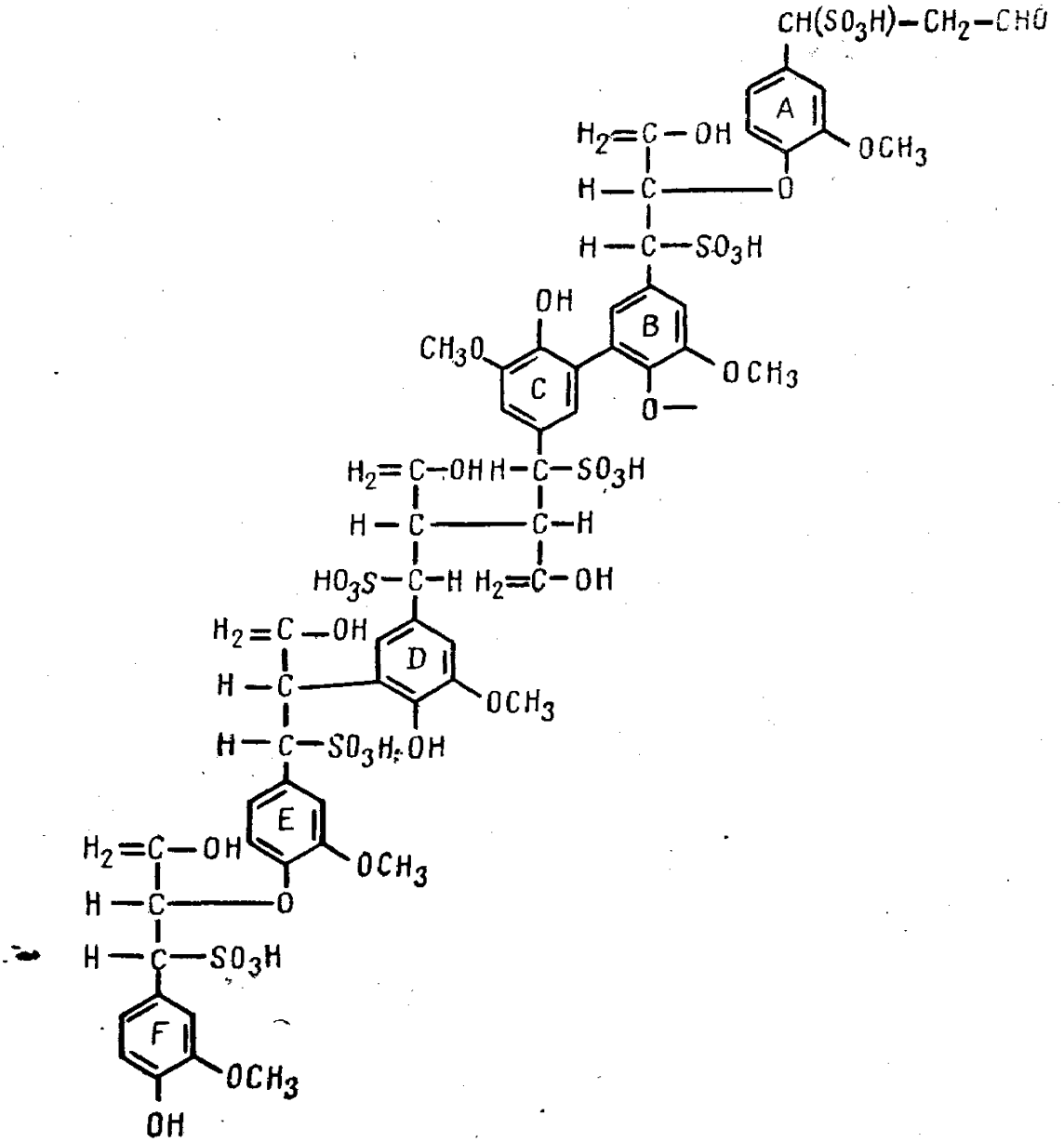


Рис. 24. Схематическая формула лигносульфоновой кислоты по Ф. Браунсу [31].

1,088 гс/см³) сульфит-спиртовая барда (ССБ) с pH 3,5—4,5. В товарном виде она выпускается после упаривания как литейный концентрат (КБЖ) с влажностью 50% (удельный вес 1,27 гс(см³), твердый продукт (КБТ) с влажностью 24% и порошок (КБП) с влажностью 13—15% (ГОСТ 8518—57). Выход концентрата ССБ (КБЖ) на 1 т целлюлозы составляет 1—1,2 т.

Главный компонент ССБ-лигносульфонаты. Они являются солями сильной, на 60% диссоциированной кислоты и представляют собой полиэлектролиты (молекулярный вес от 250 до 25 000 и более), обладающие катионообменными свойствами и склонные к термополимеризации. Содержание серы в них колеблется от 4 до 16%, причем большему молекулярному весу соответствует меньшая степень сульфирования. Лигносульфонаты образуют в воде коллоидные растворы и сравнительно легко высаживаются хлоридами натрия и кальция, солями тяжелых металлов, минеральными кислотами, а также солянокислыми растворами ароматических аминов. Фракционирование промышленных лигносульфонатов с помощью этих осадителей показывает неоднородность лигносульфонового комплекса, включающего, по С. Авербух и К. Жигачу, частицы от молекулярно растворенных до макромолекулярных нитей в зависимости от условий осаждения (температуры, кислотности и т. п.). Молекулы лигносульфонатов представляют собой неупорядоченные, ветвистые спирали с различной степенью уплотнения. Низкомолекулярные фракции могут иметь линейный характер. Отчетливая полидисперсность, наличие заряда, высокая степень диссоциации указывает, что преимущественное значение имеют сильно ассоциированные высокогидрофильные полионы. Строение их в виде ароматических цепей с включенными в них функциональными группами определяет дипольный характер, поверхностную активность и высокую адсорбционную способность лигносульфонатов.

Большое влияние оказывает катион, входящий в состав лигносульфонатов. В связи с применением варочных кислот на известковом основании наибольшее распространение имеют лигносульфонаты кальция. Переход на варочные кислоты, с другими основаниями дает аммонийные, натриевые, калиевые, магниевые лигносульфонаты и их смеси с кальциевыми. С. А. Сапотницкий [92] показал, что по мере увеличения валентности катиона происходит укрупнение молекулы. Конденсирующее действие усиливается при реагировании с поливалентными катионами — Cu, Al, Fe, Cr и др. Образующиеся комплексы имеют большое значение при модифицировании ССБ.

В практике бурения лигносульфонаты впервые применили в 1936—1937 гг. П. З. Швейцер и Е. А. Яишникова. Лигносульфонаты в виде сульфит-целлюлозного экстракта призваны были заменить дефицитные растительные дубители. В 50-е годы лигносульфонаты получили широкое распространение и за рубежом, особенно в связи с внедрением известковых и гипсовых растворов, а также хроматных реагентов.

Главной функцией лигносульфонатных реагентов является понижение вязкости, основанное на сочетании стабилизирующего и ингибирующего эффектов. Ингибирующее действие кальциевой ССБ в пресных растворах мягче, чем действие извести, хотя реагент содержит в растворенной фазе большое количество кальций-иона (до 12—15% в пересчета на CaO), т. е. намного больше, чем его может быть введено с малорастворимой известью. Смягчающий

эффект, видимо, вызван стабилизирующим действием лигносульфонатов.

Наиболее эффективно применение ССБ в комбинированных рецептурах. При бурении в глинистых разрезах комбинирование ССБ и УЩР разжижает больше, чем каждый из реагентов порознь. По В. С. Баранову [10], эти реагенты дополняют друг друга — УЩР снижает водоотдачу, а ССБ ограничивает рост вязкости. Б. С. Воробьев обосновал преимущества раздельного введения УЩР и ССБ перед комбинированным. Особенное значение приобрела ССБ, в частности кальциевая, в известковых растворах.

В соленых средах применяется бесщелочная ССБ, в пресных необходимы добавки щелочи. Функциями последней являются: повышение pH и соответственно ионообменной способности глин; регулирование содержания растворимых солей кальция с образованием путем обменной реакции малорастворимой $Ca(OH)_2$; пептизация ССБ и усиление стабилизирующего действия. Нами было показано, что для достижения этих результатов натриевая, калиевая и аммонийная барда требуют меньших расходов каустика.

Вследствие преобладания ингибирующего эффекта водоотдача пресных буровых растворов, обработанных ССБ, увеличивается. Параллельно усиливается и стабилизационное разжижение. В соленых средах лигносульфонаты являются и понизителями водоотдачи. Это связано с высаливанием лигносульфонатов, начинающих играть роль новой коллоидальной фазы. Даже без глины солевые, достаточно концентрированные растворы ССБ обладают большой вязкостью, тиксотропией и малой водоотдачей. С этим связана популярность, которую приобрели в свое время так называемые сульфит-солевые растворы. В главе VIII рассмотрены такие растворы и дано объяснение их низкой эффективности [44].

Обработка лигносульфонатами обусловливает аномалию фильтрации. Обычно водоотдача закономерно возрастает при увеличении градиента давления до 15—20 кгс/см^2 и вследствие уплотнения фильтрационной корки замедляет свой рост при дальнейшем повышении перепада давления. Растворы, содержащие лигносульфонаты, имеют максимум на кривой фильтрация — давление обычно в интервале 5—20 кгс/см^2, с последующим резким падением, далее постепенно затухающим [10]. Этот аномальный ход кривой объясняется сжимаемостью корок. По В. С. Баранову, в подобных случаях давление, усиливая фильтрацию, в то же время уменьшает проницаемость корок. Баланс этих противоречивых влияний вызывает появление максимума. Такого рода аномалия пока отмечалась только при обработке лигносульфонатами.

Поверхностная активность лигносульфонатов является важным фактором их стабилизирующего действия. Наряду с этим она имеет и отрицательную сторону, обусловливая пенообразование. Последнее вызывается уже 0,2—0,3% ССБ и быстро возрастает по мере увеличения ее добавок, особенно в щелочных и соленых средах. Содержание воздуха, вносимого с пеной, может доходить до 20% и более,

снижать удельный вес раствора на 0,2—0,3 гс/см³ и существенно ухудшать промывку скважин из-за неудовлетворительной работы насосов на сжимаемых жидкостях. Повышенная вязкость вспененных растворов затрудняет их дегазацию. Противодействует пенообразованию увеличение содержания твердой фазы, особенно утяжелителя, и обработка защитными реагентами. Для борьбы с пеной предложен ряд специальных реагентов.

Термостойкость лигносульфонатов значительно выше, чем исходного лигнина. Температура воспламенения их 235° С, но уже задолго до этой температуры лигносульфонаты подвергаются структурным изменениям. Термическая устойчивость лигносульфоновой кислоты изучалась Т. Киогоку и И. Хачияма [18]. Термообработка ее при 100° С вызывает выделение сернистого ангидрида. Потеря веса после 18-часового нагревания достигает 14,18%, главным образом за счет удаления 38,7% серы. Содержание метоксильных групп при этом снижается незначительно (на 2,09%). Продукт полностью теряет водорастворимость. Менее чувствителен к нагреванию лигносульфонат кальция. У него не происходит потери метоксильных групп, а содержание серы снижается значительно меньше (на 9%). Сохраняющееся отношение $\frac{S}{CH_3O} = 10{,}5$ обеспечивает растворимость, но она уменьшается с уменьшением pH, что, видимо, обусловлено конденсацией с образованием трехмерных структур.

Наши опыты подтверждают укрупнение молекулы при термообработке. ССБ, выдержанная 5—6 ч при 150° С, теряет разжижающие свойства и усиливает способность снижать водоотдачу. Термоконденсация лигносульфонатов, сопровождающаяся потерей разжижающей способности, наблюдается в процессе бурения глубоких «горячих» скважин. В подобных условиях поддерживать подвижность буровых растворов одной ССБ невозможно и поэтому необходимо комбинировать ее с хроматами или модифицировать.

Соблюдая необходимые для термоконденсации условия (pH, температуру, длительность прогрева, содержание аммонийных солей), обработкой при 150—275° С сульфит-целлюлозного щёлока, содержащего несброженные сахара и аммонийные соли, удается получить высоковязкий водорастворимый продукт, который, как показал Г. Смит с сотрудниками, в щелочном растворе эффективно понижает водоотдачу. Подобные продукты термоконденсации были получены Г. Эренспергером, а также В. Хирионом из аммонийной ССБ.

Улучшение защитных свойств реагента при некотором ослаблении разжижающей способности, как указывалось, может быть достигнуто укрупнением его молекул. Это легко осуществимо методом конденсации лигносульфонатов с формальдегидом и фенолом в кислой среде, разработанным И. Хачияма с сотрудниками и З. Кином, например, для ионообменных смол. Конденсация при этом доводилась до стадии образования трехмерного термореактивного полимера.

Меньшие уровни конденсации дают водорастворимые смолы, используемые как дубители (А. Рихе).

З. П. Букс и В. С. Баранов [11] разработали метод получения конденсированной ССБ (КССБ), получившей в СССР значительное

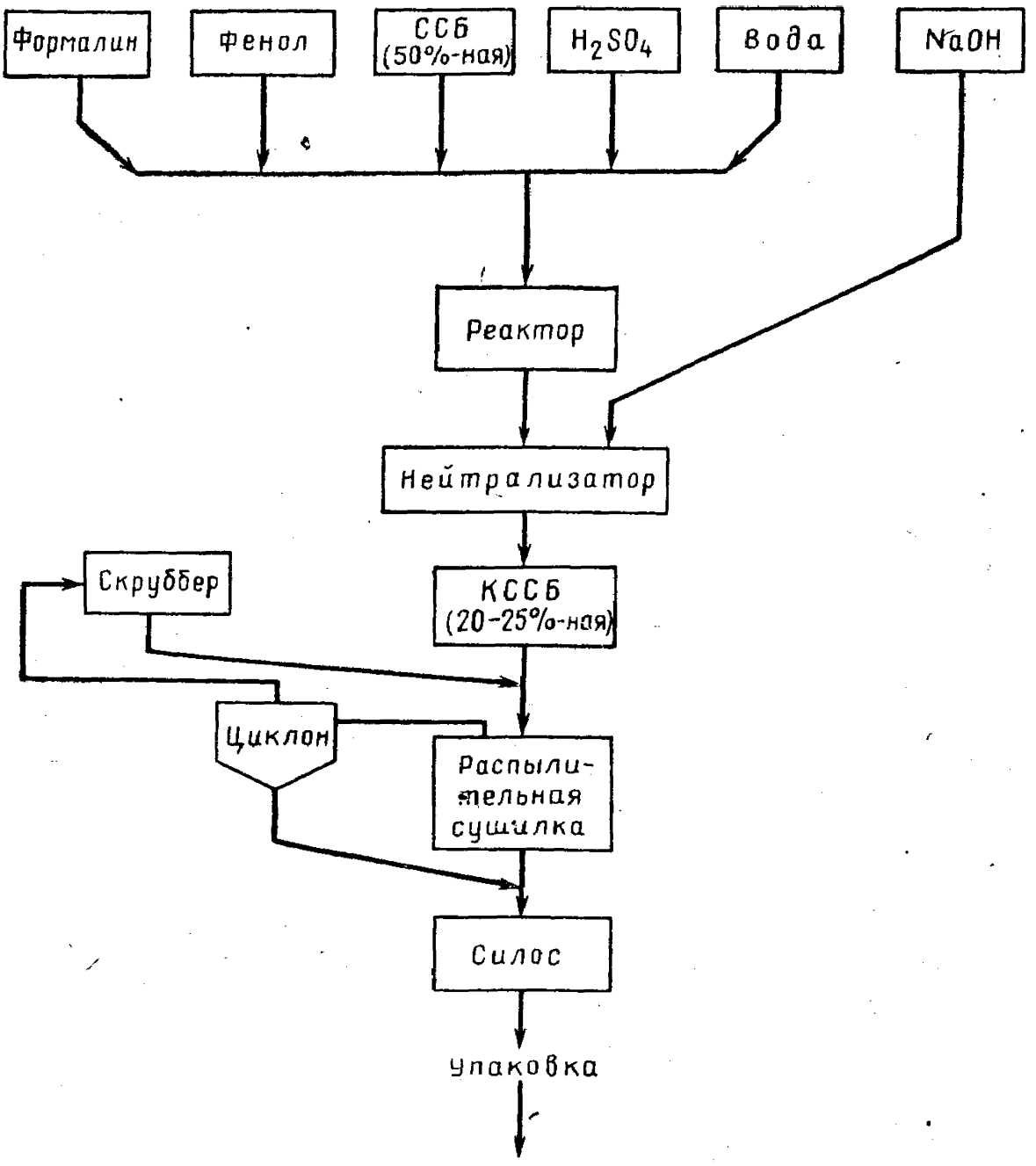


Рис. 25. Технологическая схема производства КССБ.

применение. Технологическая схема производства КССБ приведена на рис. 25. Реакционная смесь состоит по объему из 100 ч. 30%-ной ССБ, 8 ч. 30%-ного формалина, 50 ч. серной кислоты (1,84 гс/см³). Смесь нагревают при перемешивании около 1 ч при температуре 80° С, в этом случае конденсация почти не идет, и 1,5—2 ч при 95° С, когда осуществляется конденсация, уровень которой ограничивают

достижением определенной вязкости. Затем продукт нейтрализуют каустиком до pH 10—12. Для предотвращения коррозии в реакционную смесь вводят 1 ч. фенола. При увеличении добавок фенола до 2 ч. и уменьшении содержания серной кислоты до 3 ч. получают более солестойкий продукт КССБ-2.

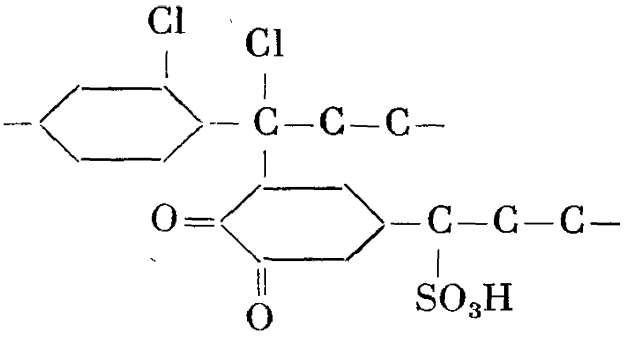
Присутствие в реакционной смеси фенола обусловливает с одной стороны сополимеризацию формалинлигносульфонатной смолы с фенолформальдегидной, активизирующей основной полимер, а с другой — образование феноллигнинных производных, с большой скоростью конденсирующихся в кислой среде. Последний продукт, вносящий дополнительные концевые функциональные группы, способствует дальнейшему укрупнению макромолекулы вплоть до образования трехмерных полимеров [18]. Метиленовые мостики приводят к дальнейшему росту цепи. В США Ф. Герриком предполагалась конденсация лигносульфонатов с низкомолекулярным полиметилолфенолом и сульфитом натрия. Термоконденсация при 150° С в щелочной среде (pH не менее 9) позволяет получать термостойкий реагент. Близкий к этому продукт — лигнол был получен М. И. Липкесом и А. Н. Ананьевым.

Опыт применения КССБ показал, что этот реагент в большей степени, чем УЩР, снижает водоотдачу растворов пресных и на морской воде и эффективен при малых и средних минерализациях, в частности, в условиях сульфатной и хлоркальциевой агрессий, что позволяет КССБ выполнять роль защитного реагента хлоркальциевых растворов. При больших соленостях КССБ, в том числе КССБ-2, может применяться лишь в комбинированных рецептурах. Добавки КССБ, в зависимости от минерализации и температуры, колеблются в пределах 1—3% (на сухой продукт). В пресных растворах КССБ обладает значительной термостойкостью (до 200° С и выше). Комбинирование КССБ и хромпика обеспечило проводку ряда скважин с высокими забойными температурами. Однако при сочетании высоких температур даже с небольшой соленостью водоотдача обработанных КССБ растворов сильно возрастает [52].

В неутяжеленных растворах добавка КССБ зачастую вызывает образование пены и требует введения пеногасителей. Наряду с улучшением фильтрационной характеристики КССБ в известной мере улучшает и реологические свойства буровых растворов. В. С. Баранов и З. П. Букс [11] отмечают пониженную липкость фильтрационных корок растворов, обработанных КССБ, и соответственно уменьшение слипания шлама в комки, образования наростов на стенках скважин и сокращения затяжек и прихватов бурильных колонн.

Близкий к КССБ реагент дает обработка ССБ хлором. Это сопровождается окислением лигносульфонатов и частичным их хлорированием. Такой реагент был разработан в Чехословакии под названием хлоралкалисульфитолигнин [134]. При хлорировании выделенного из ССБ лигносульфонового комплекса может быть получен продукт, у которого замещения на хлор имеют место как в бензольном ядре,

так и в боковой цепи, а гидроксильные группы в результате окисления замещены хиноидными



Аналогичный продукт дает и нитрование. В дальнейшем, при взаимодействии со щелочью нестойко связанный хлор боковой цепи (или нитрогруппа) может быть замещен гидроксилом, усиливающим гидрофильные функции реагента.

Хлоралкалисульфитолигнин — натриевая соль хлорлигносульфоновой кислоты (сокращенно хлор-AS-лигнин) представляет собой бурый, хорошо растворимый порошок, который в щелочном растворе эффективно разжижает неминерализованные буровые растворы.

В ФРГ И. Вольфом был предложен подобный реагент, содержащий не более 16—20% хлора и 1,5—3,0% метоксильных групп. Как и у хлоралкалисульфитолигнина, разжижающая способность этого реагента определяется замещениями в боковых цепях и бензольных ядрах. Более интенсивное хлорирование вызывает окислительную деструкцию и снижение качества.

Н. Н. Беллер с сотрудниками [13] обрабатывали ССБ хлором при нагревании до 90—95° С и нейтрализовали полученный продукт каустиком. При этом параллельно протекают хлорирование и окисление, приводящие к конденсации за счет связей, освобождающихся при отщеплении водорода метильных групп различных молекул. Нагревание стимулирует конденсацию, поскольку без него в основном происходит только хлорирование. А. В. Каратаев показал, что при хлорировании в лигносульфонатах отщепляются метоксильные группы и падает содержание серы, причем тем больше, чем выше температура. По своему действию хлорированная барда напоминает КССБ. Применение хлорированной ССБ для обработки бурового раствора было предложено также Э. Кингом и К. Адолфсоном.

В качестве окислителя ССБ может быть использована азотная кислота или смесь ее с серной (меланж). Полученный реагент (НССБ) обладает меньшей вязкостью, чем исходная барда, и может быть использован как понизитель вязкости буровых растворов и сырьевых цементных шламов [24].

Значительно распространено окисление ССБ хроматами с образованием различных хромлигносульфонатов. Получение их основано на способности окисленных и конденсированных лигносульфонатов образовывать комплексы с ионами металлов Cr^{III}, Fe^{III}, Al^{III}, Cu^{II}, Co^{II} и др. Обработка ССБ солями хрома и других комплексообразующих

металлов известна уже давно и применялась для получения твердеющих нерастворимых гелей, например катионообменных смол, дорожных и аэродромных покрытий и т. п. Скорость образования геля и его прочность возрастают с увеличением хромпика, повышением температуры и снижением содержания сахаров. Имеет значение и катионный состав ССБ. Для целей бурения применимы, однако, только водорастворимые продукты.

Есть два способа получения растворимых хромлигносульфонатов. Первый — обработка ССБ солями трехвалентного хрома с образованием комплексов с частично конденсированными макромолекулами в соответствии с представлениями С. А. Сапотницкого [92] о влиянии поливалентных катионов. Таким образом во ВНИИБТ были получены продукты с удовлетворительными стабилизирующими свойствами [9]. Было показано, что по мере замены части хрома железом за счет падения разжижающих свойств возрастает способность улучшать водоотдачу. Продукты такого рода были получены также Н. Н. Беллером с сотрудниками, румынскими и другими исследователями.

Вторым способом является более глубокое модифицирование лигносульфонатов путем их окисления. Вследствие образования активных функциональных групп и процессов, связанных с диспропорционированием и конденсацией, эффективность реагента резко возрастает. Окисление может быть осуществлено действием различных агентов — перекисями, перманганатами, перборатáми, хроматами, хлором и другими окислителями, а также электролизом.

Наиболее эффективно совмещение окислительной и замещающей обработок, предложенное Э. Кингом и К. Адолфсоном. За рубежом из полученных таким образом продуктов особенно распространены феррохромлигносульфонаты, у которых, наряду с трехвалентным хромом, замещающим металлом является железо. Феррохромлигносульфонаты под фирменными названиями «куброксин», «сперсен», «LS-33», «телнайт-х», «пелтекс», «форкалжил» и другие производятся в ряде стран. В качестве комплексообразователей предложены также магний, алюминий, медь, кобальт и некоторые другие металлы.

Оптимальными окисляющими агентами являются анионные соединения хрома, в частности хромпик. Применение их позволяет избежать специальной стадии — введения комплексообразующего металла. ССБ в кислой среде интенсивно восстанавливает Cr^{VI} до Cr^{III}, который в момент образования особо активно взаимодействует с продуктами окисления. Задача получения реагента сводится к удержанию процесса взаимодействия с хромпиком на стадиях оптимального окисления и конденсации. Получение отечественного хромлигносульфоната — оксила осуществляется обработкой 30—35%-ной ССБ серной кислотой и хромпиком до pH 1—1,5. Смесь перемешивается, отстаивается, отделяется осадок гипса, производится частичная нейтрализация до pH 4—4,5 и высушивание [63]. Схема технологического процесса приведена на рис. 26. Весовые соотношения компонентов (в пересчете на сухое вещество): ССБ — 1,

хромпик — 0,09—0,13, серная кислота — 0,12—0,16, каустик — 0,06—0,07. Выход продукта составляет 112% от веса сухой ССБ. Процесс растянут во времени и сопровождается повышением pH за счет

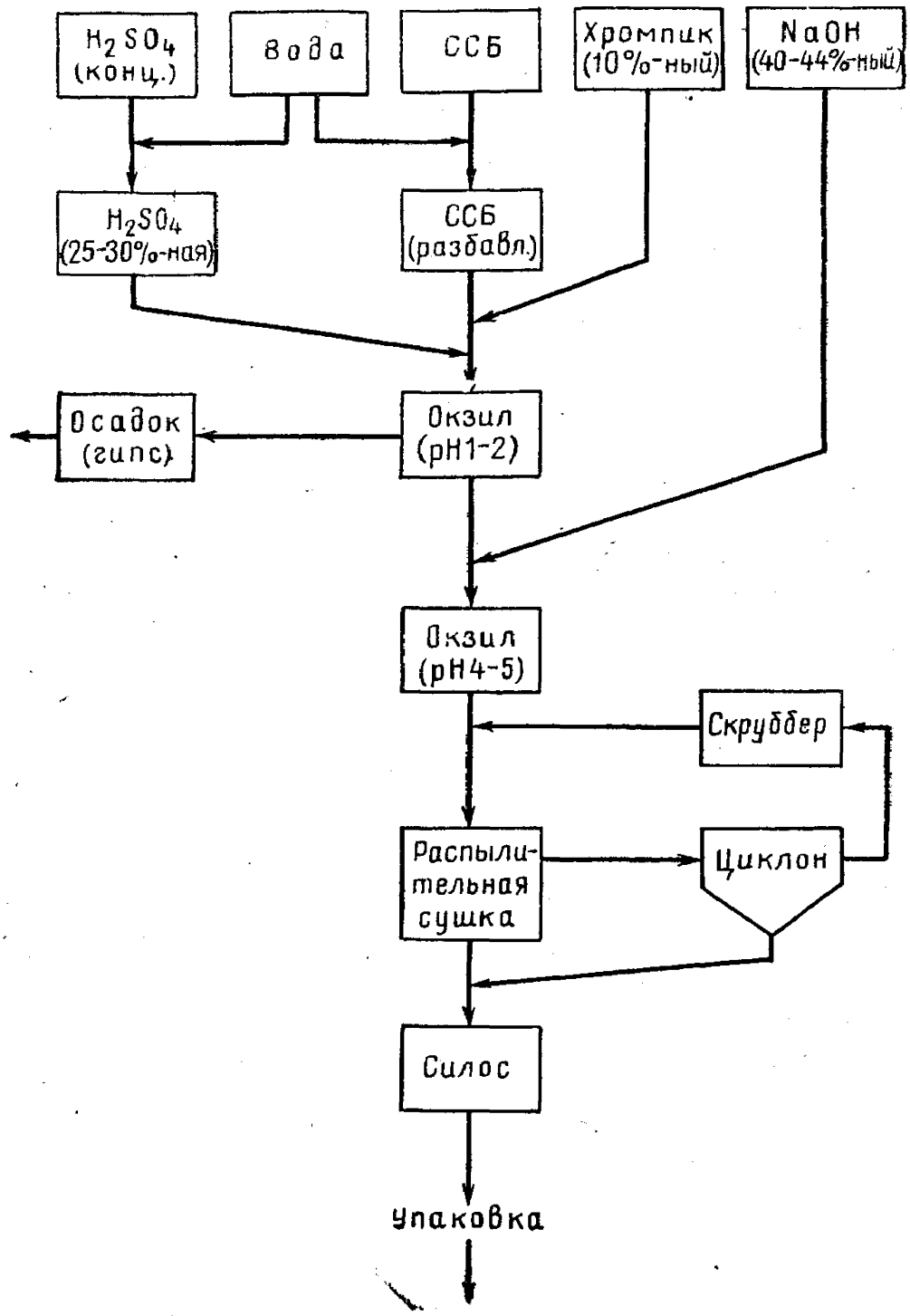


Рис. 26. Технологическая схема производства оксила.

щелочи, образующейся при восстановлении хромпика. Одновременно увеличивается вязкость готового продукта с 6,5 у исходной ССБ до 10—12 и даже 20 спз. Готовый реагент имеет концентрацию 23—27 % и плотность 1,12—1,14 г/см³. Высушивание на вальцах или распыление позволяют получать порошкообразный продукт.

Наиболее эффективны реагенты из кальциевой ССБ с минимальным содержанием редуцирующих сахаров (РВ). Модифицирование обусловливает появление дополнительных редуцирующих групп. Это является одним из критериев качества оксила. У хорошего реагента «медные числа» (количество граммов меди, восстанавливаемой 100 г сухих веществ) должны быть на 5—8 единиц больше, чем у исходной ССБ, а содержание окисляемых, по И. В. Тюрину, не ниже 135 мг-экв/г сухого остатка. Другим критерием является сохранение у оксила присущего лигносульфонатам пика оптической плотности

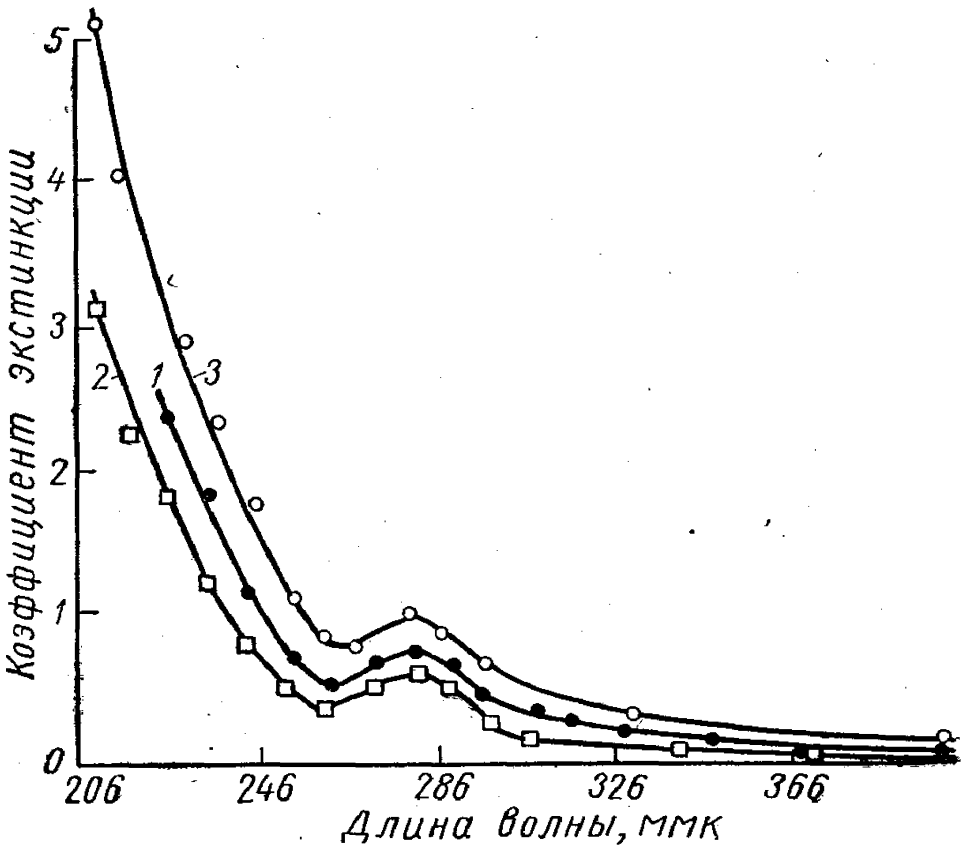


Рис. 27. Оптические плотности 1%-ных растворов ССБ и оксила в ультрафиолетовой области.

1 — ССБ Котласского ЦБК; *2* — ССБ Краснокамского ЦБК; *3* — оксила.

в ультрафиолетовой области спектрофотометрических кривых (длина волны 278—280 ммк), характеризующего наличие фенольного гидроксила и сглаживающегося при сильном подщелачивании. У оксила этот пик менее интенсивен, но разница коэффициентов экстинкции на пике и перед ним должна быть не менее 0,135 (рис. 27). Оптические плотности в видимой области спектра у оксила в 3—4 раза интенсивнее, чем у исходной ССБ, что надо связывать с большей его конденсированностью [64].

Наши исследования показали, что оксил и подобные ему хромлигносульфонаты являются сравнительно малоокисленными продуктами, содержащими 134—141 мг-экв окисляемых веществ на 1 г сухого остатка. При этом расходуется лишь около 1,3% окислительной способности лигносульфонатов, или приблизительно в 30 раз меньше, чем в случае приготовления из них дубителей. Столь незначительное окисление не вызывает глубокой деструкции

лигносульфонатов, хотя и существенно изменяет их свойства. Последнее связано с укрупнением молекул реагента и связыванием восстановленного Cr^{III} в водорастворимые хроморганические соединения, преимущественно одноосновные [64].

По мере увеличения молекулярного веса растет разжижающая способность, максимальная у последних фракций диализа и у недиализуемого через целлофановую перегородку остатка, содержащего до 70% сухого вещества окзила. Гельфильтрация через колонки сефадексов показала, что основная часть окзила имеет молекулярный вес не менее 10 000 и 45% его превышает 50 000, в то время как у исходной ССБ эта фракция составляет не более 15%.

При адсорбции окзила глиной связывается почти весь имеющийся хром (от 91 до 99,9%), частично или полностью извлекающийся из хроморганических соединений [64]. Адсорбция сопровождается вытеснением из обменного комплекса эквивалентного количества обменных катионов [149]. Закрепление хрома на глине носит уже необменный характер, и он не вытесняется хлористым барием. С хромом адсорбируется и органика, но в значительно меньших количествах. Соотношение между хромом и органическим веществом у адсорбированной части реагента возрастает до пятикратного по сравнению с исходным. Но адсорбированным остается от 22 до 42% органического вещества. Такие различия не могут быть объяснены сосуществованием в реагенте органики, не содержащей хрома и содержащей его в больших количествах. Более правдоподобно, что при адсорбции на поверхности глины происходит разложение части хроморганических комплексов и закрепление выделяющегося хрома глиной [64]. На возможность этого указывают также Ф. Джессен и Ч. Джонсон [149].

Стабилизирующее действие лигносульфонатов и хромлигносульфонатов может быть объяснено механизмом, приниципиально близким изложенному ранее применительно к гуматам и полифенольным реагентам [62]. Это характеризует общие закономерности действия реагентов-стабилизаторов.

Наряду с физической адсорбцией лигносульфонатов, значительную роль в возникновении стабилизирующих слоев играет связывание полианионов реагента обменными катионами глины, особенно щелочноземельными и полуторaокисями. На склонность лигносульфонатов к связыванию поливалентных катионов указывает С. С. Сапотницкий [92]. Г. Ганчарчик получал комплексы лигносульфонатов с железом, а Н. М. Цыпкина и И. М. Балашова — с солянокислыми и азотнокислыми аммиакатами кобальта. Активным комплексообразователем лигносульфонатов является алюминий и в особенности хром. Комплексообразующая способность лигносульфонатов подчеркивалась различными исследователями и является основой многочисленных практических применений их как структурообразователей почв, в аэродромном и дорожном строительстве, в качестве дубителей и т. п. При этом связывание обменного комплекса с двух- и поливалентными катионами предпочтительнее, чем с одновалент-

ными. Это обстоятельство и усиление ингибирования делает ССБ эффективной в кальциевых буровых растворах.

Сравнительно невысокая энергия связи обменного комплекса с поверхностью глин обусловливает лабильный характер стабилизации лигносульфонатами, особенно при повышенных температурах. Значительно эффективнее модифицированные лигносульфонаты, в частности хромлигносульфонаты. Обработка ССБ хроматами приводит к появлению новых функциональных групп, усиливающих гидрофильность реагента, обусловливает конденсацию, повышение молекулярного веса и связывание восстанавливающегося хрома в хроморганические комплексы. В отличие от гуматов, эти комплексы находятся в жидкой фазе и активно адсорбируются глиной. Часть их разлагается и освобождающийся Cr^{III}, вытесняя из обменного комплекса другие катионы, уже необменно фиксируется глиной и ингибирует ее. Одновременно закрепившийся на поверхности хром координирует макромолекулы лигносульфонатов, не утрачивая связи с кристаллической решеткой глин. Такие высокогидрофильные слои удерживаются значительно прочнее, чем при взаимодействии с обменными катионами, не высаливаются из раствора при действии солей и не отщепляются при нагревании.

Опыт промышленного применения оксила показал его высокую стабилизирующую способность. В отличие от раздельной обработки хроматами и ССБ, эффективной лишь при повышенных забойных температурах, оксил применим в широком диапазоне, от обычных температур до 150—200° С. Табл. 11 характеризует действие оксила и показывает, что он находится на уровне лучших зарубежных реагентов этого рода, обычно содержащих дополнительно до 5% Fe^{III}. Это было подтверждено промышленными испытаниями оксила и американского феррохромлигносульфоната — куброксина в Азербайджане [63].

Наибольший разжижающий эффект оксил оказывает при pH буровых растворов 9—10, что обусловливает необходимость их подщелачивания. Введение щелочи в реагент дает худшие результаты. Действие оксила интенсифицирует небольшие добавки извести или гипса, усиливающие ингибирующее влияние. В ряде случаев становится возможным значительно упростить рецептуры известковых растворов и исключить из их состава защитные реагенты — УЩР, КМЦ или КССБ. Это объясняется наличием у оксила защитных функций. Опыт промышленного применения оксила в ряде районов показал, что если к водоотдаче не предъявляются очень высокие требования, представляется возможным вести обработку растворов одним оксилом. Главным назначением реагента является, однако, разжижение растворов, которое обеспечивается им в широком диапазоне температур и минерализации. В пресных условиях глиноемкость суспензий дружковской глины при обработке оксилом может быть доведена от 30 до 50%. При большом засолении оксил предотвращает коагуляционное загущение, но теряет способность снижать водоотдачу. Однако это сохраняется в присутствии больших

Таблица 11

Сравнительная характеристика окзила и различных феррохромлигносульфонатов

Содержание в растворе, % вес									Показатели раствора (после перемешивания 1 ч при 95° С)					
глины	ССБ	окзила	LS-22 (ФРГ)	куброксина (США)	ФХЛС (Румыния)	Форкалжиля (Франция)	гипса	соли	γ	T_{100}	θ_1	θ_{10}	B	pH
48	—	—	—	—	—	—	—	—	1,46	Густой			7,7	—
	0,5	—	—	—	—	—	—	—	—	»			3,8	—
		0,5	—	—	—	—	—	—	1,46	14	0	0	3,8	9,4
			0,5	—	—	—	—	—	1,46	12	0	0	5,3	9,4
				0,5	—	—	—	—	1,46	11	18	63	3,4	10,0
					0,5	—	—	—	1,46	23	7	22	3,7	10,2
						0,5	—	—	1,46	16	52	92	3,5	10,0
36	—	—	—	—	—	—	9	—	1,36	Густой				
		0,7	—	—	—	—	9	—	1,36	8	0	10	11,0	10,4
			0,7	—	—	—	9	—	1,36	52	195	>200	18,0	10,2
				0,7	—	—	9	—	1,36	7	62	100	12,8	12,0
					0,7	—	9	—	1,36	41	48	63	11,4	10,0
30	—	—	—	—	—	—	—	1,5	1,26	Густой				
		1	—	—	—	—	—	1,5	1,26	6	10	22	30,6	12,0
			1	—	—	—	—	1,5	1,26	8	52	68	27,0	10,0
				1	—	—	—	1,5	1,26	6	2	26	24,6	9,0
					1	—	—	1,5	1,26	«Не течет»	162	174	18,7	10,0
30	—	—	—	—	—	—	—	15	1,38	Густой			32,0	—
		1	—	—	—	—	—	15	1,38	18	45	66	29,0	10,0
			1	—	—	—	—	15	1,38	37	90	93	30,0	10,3

количеств выбуренного гипса и ангидрита. Эта особенность хромлигносульфонатов вызвала в конце 50-х годов широкое распространение гипсовых растворов [146]. В отличие от чисто хроматных обработок, эффективных лишь при повышенных температурах, окзил эффективен, начиная от низких температур до 150° С и более. Еще большая термостойкость может быть достигнута с помощью небольших добавок хроматов [150]. Как обычно при химической обработке, действие хромлигносульфонатов расширяется и усиливается при комбинировании их с другими реагентами. За рубежом получило распространение сочетание хромлигносульфонатов и гуматных реагентов [129, 158].

Эффективность хромлигносульфонатов обусловила их широкое применение в бурении. В настоящее время они считаются самыми перспективными реагентами-стабилизаторами буровых растворов. Уже в 1963 г. потребление их в США составило 35 тыс. т., т. е. значительно больше, чем каких-либо других реагентов.

Окисленный лигнин

В последние годы получил распространение как понизитель вязкости буровых растворов окисленный лигнин. В 1970 г. его было произведено около 1,5 тыс. т, а в дальнейшем планируется выпуск 3,0 тыс. т. Этот реагент, разработанный в Институте органической химии АН СССР и ВНИИБТ, является продуктом окисления гидролизного лигнина.

Гидролиз древесины и растительных отходов производят с целью получения пищевых, кормовых и технических продуктов путем каталитического превращения нерастворимых полисахаридов в водорастворимые монозы. Гидролизное производство имеет в своей основе обработку измельченных растительных материалов 0,5—1%-ной серной кислотой при нагревании до 160—190° С и давлении до 14 кгс/см². Нерастворимым остатком является лигнин, составляющий до 30% древесной массы и еще не нашедший рационального промышленного применения из-за своей химической инертности.

Наиболее перспективно активирование гидролизного лигнина окислением, сопровождающееся приобретением новых функциональных групп и способности растворяться в слабых растворах щелочи. Наибольшее значение как окислители имеют азотная кислота и хлор. При действии на лигнин азотной кислоты происходят процессы окисления, нитрования и оксинитрования, в значительной мере регулируемые концентрацией кислоты и температурой.

Окисление приводит к уменьшению числа метоксильных групп и появлению карбоксильных, образованию хиноидных структур, частичной фрагментации полимерных молекул лигнина и появлению более простых продуктов их окисления— небольших количеств щавелевой кислоты и 3,5-динитрогваякола. Параллельно проходит реакция нитрования, при которой группа NO_2 вступает в ядро в положении 6. На каждые три элементарных звена приходится до двух нитрогрупп. В техническом продукте содержание азота составляет 2,5—3,5%. Легкость нитрования лигнина даже 3—8%-ной азотной кислотой обусловлена наличием у него фенольных гидроксилов.

Установлена связь между растворимостью окисленного продукта и содержанием карбоксильных групп. Последних должно быть не менее 8,5—9%, чтобы обеспечить растворимость на 75—80%. Видимо, растворимость на 80—85% является пределом. Нерастворимый в щелочах плотный черный осадок представляет собой неокисляемые примеси исходного лигнина [35]. Опыты на лигнине Вильштетера как модели показали, что повышение числа карбоксильных групп усиливает также разжижающую способность. Максимум ее обеспечивает наличие 11—12 карбоксильных групп. Наоборот, с увеличением числа метоксильных групп эффективность реагента падает (табл. 18).

При обработке лигнина разбавленной азотной кислотой наряду с окислами азота образуется значительное количество синильной

Таблица 12

Влияние различных функциональных групп на стабилизирующую способность нитролигнина
(окисленного лигнина Вильштетера)

Образец	Функциональные группы				Показатели бурового раствора					Расход на три обработки бурового раствора, г	
	N	COOH	CO	OCH_3	γ	T_{100}	θ_1	θ_{10}	B	утяжелителя	реагента
Лигнин Вильштетера, обработанный окислами азота	2,92	11,60	5,98	12,0	2,10	21,0	32	120	5,8	237	124
Фракция, растворимая в абсолютном метиловом спирте . .	3,70	9,40	6,00	13,7	2,10	20,8	29	112	6,3	239	150
Фракция, не растворимая в спирте	2,65	7,09	6,89	12,5	2,10	22,4	21	112	5,3	265	187
Образец, содержащий сложноэфирные группы	2,70	2,43	3,13	20,3	2,10	24,0	53	142	6,5	700	340
Образец, восстановленный $LiAlH_4$	2,48	2,50	4,08	16,0	2,04	55,0	59	142	6,7	860	460

кислоты (до 735 г/т лигнина), содержащейся в маточном растворе и газовой фазе. Для предотвращения образования столь высокотоксичного продукта нитрование проводят меланжем — смесью 7—8% азотной и 20—30% серной кислот при соотношении лигнина и кислоты 1 : 10—1 : 15 в течение 2,5—3 ч при 30—34° С. Для получения 1 вес. ч. нитролигнина расходуется: 1,05 вес. ч. гидролизного лигнина, 0,561 вес. ч. азотной кислоты (моногидрата), 0,307 вес. ч. купоросного масла (45%-ного), 0,214 вес. ч. гашеной извести, 0,003 вес. ч. газойлевого контакта. Окисление серно-азотной смесью, помимо уменьшения выхода синильной кислоты в 3—4 раза, сокращает длительность процесса по сравнению с действием одной азотной кислоты и снижает температуру с 45—48° С до 30—34° С. Основными технологическими стадиями являются: 1) отсев гидролизного лигнина от посторонних включений; 2) окисление; 3) отделение окисленного продукта от маточного раствора на нутч-фильтрах; 4) промывка его до нейтральной реакции; 5) отжим избыточной влаги; 6) выгрузка и упаковка; 7) нейтрализация промывных вод перед сбросом. Эта технология положена в основу производства нитролигнина на Андижанском гидролизном заводе.

А. Т. Таджиевым и Д. Т. Забрамным было предложено окислять гидролизный лигнин концентрированной азотной кислотой (моногидратом). Это позволяет сократить длительность процесса и устранить стадию фильтрации. Недостатками способа являются повышен-

ные расходы кислоты, выделение большого количества окислов азота, высокая кислотность готового продукта (pH около 1), затрудняющая его транспортировку и использование и вызывающая значительный расход щелочи или соды на нейтрализацию остающейся в реагенте кислоты. На Апполонском гидролизном заводе, где был применен этот метод, расходы азотной кислоты удалось сократить.

Нитролигнин представляет собой желто-бурый зернистый порошок с влажностью до 60%, содержащий в сухом виде не менее 70% лигнина (по Кенигу) и не более 4% золы. Реагент растворяется в разбавленной щелочи в соотношениях 1 : 0,1—1 : 0,5, чаще всего 1 : 0,3 и используется в виде 5%-ных растворов. Область применения реагента — пресные буровые растворы, загустевшие от перехода в них выбуриваемой породы. Глиноемкость при этом может быть повышена в неутяжеленных растворах на 10% и более. Наиболее эффективна, однако, обработка утяжеленных растворов, резко сокращающая добавки жидкости и расходы утяжелителя. Для агрессивных сред реагент непригоден, так же как и для забойных температур более 110—130° С. Термостойкость может быть повышена добавками хроматов. Как и у других реагентов-стабилизаторов, при комбинировании нитролигнина с защитными реагентами эффективность обработок повышается. Распространению нитролигнина в большой мере способствовали его сравнительно низкая цена и поставка в виде мелкозернистого порошка.

Одной из модификаций окисленного лигнина является сульфированный нитролигнин (сунил) [40]. Введение дополнительных функциональных групп делает реагент хорошо растворимым в воде, но существенного улучшения разжижающего действия, в частности в соленых средах, при этом получено не было. Недостатками сунила являются значительно большая стоимость по сравнению с нитролигнином и поставки в растворенном виде.

Другой разновидностью окисленного лигнина является хлорлигнин. Хлорирование гидролизного лигнина легко осуществляется уже при нормальной температуре растворами хлора в четыреххлористом углероде, хлорной водой и электрохимически с помощью соляной кислоты или хлористого натрия. Н. Н. Шорыгина предложила хлорировать лигнин, пропуская хлор в водную суспензию его или обрабатывая лигнин хлорной водой. При этом параллельно проходят замещение и окисление образующейся хлорноватистой кислотой, что подтверждается значительным уменьшением числа метоксильных групп и появлением карбоксильных. Подобный механизм возможен только в водной среде. Хлорирование сухого лигнина не сопровождается окислением. Замещения хлором проходят как в боковой цепи, так и в ароматическом ядре, однако в боковых цепях хлор весьма неустойчив. Кипячение хлорлигнина 1 ч с 5%-ной щелочью гидролизует продукт с выделением до 60% хлора. По разжижающей способности хлорлигнин менее эффективен, чем нитролигнин. Хлорлигнин неприменим в агрессивных средах и не отличается термостойкостью. Окисляя хлорлигнин, Н. Н. Шорыгина

и Л. И. Колотова получили хлорванилин. В бурении хлорлигнин был испытан М. И. Липкесом с сотрудниками.

Окисление лигнина достигается также обработкой его 15%-ным раствором перекиси водорода в нейтральной среде. Процесс длится около 6 ч при 90° С и модуле 1 : 10. Полученный щелочерастворимый продукт, названный лиоксидом, обладает свойствами понизителя вязкости [39].

Для повышения термостойкости реагентов на основе лигнина З. К. Клименко делались попытки ввести в его состав кремний или фосфор, обладающие значительной энергией связи. Для этого на гидролизный лигнин и нитролигнин действовали 2,3-эпоксипропоксипропилтриоксисиланом. Реакция эта проходит с трудом, но с помощью малеинового ангидрида как катализатора удается ввести в молекулу 1—1,5% кремния. Активный термостойкий понизитель вязкости буровых растворов при этом, однако, получен не был. Н. Н. Шорыгина с сотрудниками производили фосфорилирование нитролигнина треххлористым фосфором или его хлорокисью в среде четыреххлористого углерода при 65—70° С, что позволяет ввести в реагент до 0,88% фосфора. Однако и этот продукт, названный лифонитом, не обеспечивает достаточно эффективной химической обработки в минерализованных средах при высоких температурах.

РЕАГЕНТЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИСАХАРИДОВ

В практике химической обработки буровых растворов большое значение имеет обширная и все увеличивающаяся группа реагентов на основе полисахаридов. В эту группу входят КМЦ и другие эфиры целлюлозы, крахмал, реагенты из природных растительных камедей и морских водорослей, продукты микробиологического синтеза и др. У этих реагентов есть много общего в составе, строении и свойствах. Схематически они представляют собой совокупности макромолекулярных цепей, образованных ангидроглюкозными циклами различных углеводных остатков, скрепленных непрочными гликозидными связями, а между цепями — ван-дер-ваальсовыми силами, водородными связями или поперечными мостиками. Обилие функциональных групп обусловливает реакционную активность цепей и придает им характер полиэлектролитов. Природа углеводных мономеров и их функциональных групп, степени замещения, полимеризации и ветвления, однородность полимера, а также характер связей, конформация цепей и структур определяют коллоидно-химические свойства этих реагентов. Все они различаются по стабилизирующей способности и обладают сравнительно невысокой термической, ферментативной и гидролитической устойчивостью. Из исходных полисахаридов их получают путем деполимеризации и введения достаточного количества функциональных групп, с тем, чтобы обеспечить водорастворимость и необходимый уровень физико-химической активности. Таким образом, свойства будущего реагента непосредственно связаны с природой и строением исходного полисахарида.

Целлюлоза и ее свойства

Целлюлоза — главная составная часть стенок клеток высших растений. В стеблях однолетних растений (камыш, кукуруза, подсолнечник) ее содержится 30—40%, в древесине — 40—50%, хлопчатнике — 97—98%. Выделение целлюлозы производится разрушением или растворением нецеллюлозных компонентов путем сульфитной варки и натронной или сульфатной варкой. В первом случае древесину 4—12 ч обрабатывают под давлением и при нагревании до 135—150° С варочной кислотой с pH 1,5—2,5, содержащей 3—6% свободного SO_2 и около 2% связанного в бисульфит кальция, магния, натрия или аммония. При этом лигнин сульфируется и переходит в раствор в виде лигносульфонатов. Часть гемицеллюлоз гидролизуется, образующиеся олиго- и моносахариды растворяются. При натронной варке щепу 5—6 ч при 170—175° С под давлением обрабатывают 4—6% каустика, при сульфатной варке — смесью его с сульфитом натрия. При этом происходит растворение лигнина, растворение и гидролиз части гемицеллюлоз и превращение образующихся сахаров в оксикислоты (молочную, сахариновую и др.) и кислоты (муравьиную). Смоляные и высшие жирные кислоты (абиетиновая, линолевая, линоленовая и др.) переходят в варочный щелок в виде натриевых солей (сульфатное мыло).

После очистки, обычно путем щелочной обработки, целлюлоза содержит: 94,5—98% α-целлюлозы, 0,15—0,25% лигнина, 1,8—4,0% пентозанов, 0,06—0,14% смол и жиров, 0,02—0,13% золы. Степень полимеризации для хлопковой целлюлозы колеблется в пределах 10—12 тыс., а для древесной — 2,5—3,0 тыс. Целлюлоза представляет собой полисахарид, состоящий из $n > 1500$ целлобиозных остатков, и может квалифицироваться как поли-1,4-β-*D*-глюкопиранозил-*D*-глюкопираноза. Пиранозная форма ангидро-*D*-глюкозы является следствием замыкания цикла в результате внутримолекулярного взаимодействия карбонильной группы с замещающими группами при $C_{(5)}$. Энергетически наиболее выгодна изогнутая конфигурация пиранозного цикла (форма кресла). Однако молекула может перейти в возбужденное состояние и принять конформацию менее выгодную, но необходимую для того, чтобы произошла реакция [109].

Целлюлоза, как и другие высшие полиозы, является смесью полимергомологов общей формулы $[C_6H_7O_2(OH)_3]_{2n}$, отличающихся величиной коэффициента n, т. е. длиной цепей. Рентгеновские, электронографические и спектроскопические данные показывают, что длина молекул целлюлозы составляет от 15 000 Å и более, поперечные размеры 48×8 Å.

Структура целлюлозы имеет надмолекулярный характер. Нитевидные пучки макромолекул представляют собой микрофибриллы, которые соединяются в фибриллы, хорошо различимые в электронном микроскопе. Фибриллы расположены под углом одна к другой или в виде спиралей. Элементарная кристаллическая ячейка

целлюлозы имеет моноклинную сингонию и содержит четыре ангидроглюкозных звена, расположенных параллельно вертикальной оси *b* с целлобиозными звеньями по углам и одним в центре [110].

Вдоль оси *b* ангидроглюкозные звенья прочно удерживаются валентными силами, вдоль оси *a* соседние цепи скрепляются водородными связями, а по оси *c* действуют слабые ван-дер-ваальсовые силы. В кристаллическую структуру целлюлозы включены аморфизованные некристаллические участки. В них также проходят приблизительно взаимопараллельные цепи главных валентностей, но менее ориентированные и содержащие меньше водородных связей. Механическая прочность целлюлозных волокон обусловлена их кристаллической природой, а набухание и реакционная способность наличием рыхлых аморфных полостей.

Химические свойства целлюлозы обусловлены энергетической неоднородностью ее макромолекулы, неустойчивостью гликозидных связей между элементарными звеньями и наличием трех разнородных гидроксильных групп, позволяющих рассматривать целлюлозу как полиатомный спирт. Поэтому ей присущи реакции деструкции и гидролиза, окисления, замещения и этерификации. Столь широкие возможности химического модифицирования позволили создать на основе целлюлозного сырья огромное количество разнообразных продуктов.

Термическая, химическая и ферментативная деструкция целлюлозы, так же как и гидролиз ее, основаны на разрушении гликозидных связей, расщеплении цепей и образовании большого числа реакционноспособных частиц. Гидролиз целлюлозы под действием кислот, пройдя через стадию гидроцеллюлозы, в конечном счете приводит к образованию глюкозы. Окисление также является деструктивным фактором и может носить в зависимости от окислителя избирательный характер. Продуктом частичного окисления является оксицеллюлоза. Наличие нескольких реакционноспособных групп делает возможным окисление и в сравнительно мягких условиях. Усиливается оно нагреванием и изменением pH. Окисление кислородом воздуха в щелочной среде (стадия «предсозревания» алкалицеллюлозы) сопровождается значительной деструкцией и накоплением карбонильных и карбоксильных групп.

Спиртовая функция целлюлозы обусловливает два типа реакций со щелочами — с образованием алкоголятов и присоединением NaOH. Параллельно протекает набухание целлюлозы, частичное растворение низкомолекулярных фракций и структурные превращения. Именно это является основной задачей стадии мерсеризации. В щелочной среде у первичных и вторичных гидроксилов реакционные способности различны. Наиболее ярко выражены кислотные свойства гидроксильной группы у $C_{(2)}$, входящей в состав гликолевой группировки и находящейся в α-положении к ацетальной связи. Алкоголят, видимо, образуется за счет этих групп, в то время как при взаимодействии с другими гидроксилами происходит молекулярное

присоединение. Надо полагать, что сильные органические основания также образуют молекулярные соединения.

Спиртовой характер макромолекулы целлюлозы обусловливает возможность ее этерификации с образованием простых и сложных эфиров. Эти соединения представляют значительный интерес для обработки буровых растворов.

Карбоксиметилцеллюлоза

Из эфиров целлюлозы чаще всего применяется карбоксиметилцеллюлоза (КМЦ) как один из наиболее эффективных защитных реагентов. КМЦ представляет собой простой эфир, получаемый обработкой щелочной целлюлозы монохлоруксуснокислым натрием по уравнению:

$$[C_6H_7O_2(OH)_3]_n + nx\,NaOH + nx\,ClCH_2COONa \rightarrow$$

$$\rightarrow [C_6H_7O_2(OH)_{3-x}(OCH_2COONa)_x]_n + nx\,NaCl + nx\,H_2O.$$

Технический продукт содержит значительное количество примесей: 22—25% хлористого натрия и 14—18% гликолята натрия.

КЦМ получают тремя методами.

1. Традиционным с применением мерсеризационных ванн, прессов-измельчителей и использованием этерифицирующего агента не более чем на 40—50%. Более экономичен одноаппаратный вариант этого метода, основанный на этерификации целлюлозы специальных марок (ЦА, РБ) или порошкообразной в измельчителе. Использование этерифицирующего агента составляет в этом варианте 65—72%.

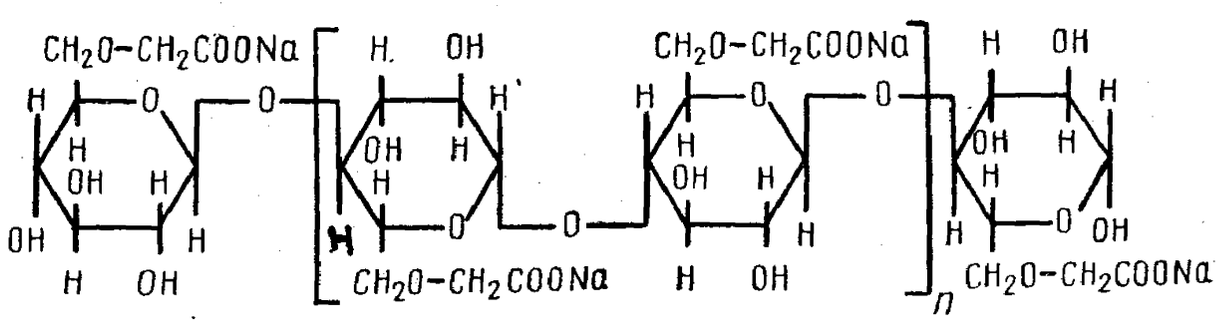
2. Полунепрерывным с использованием целлюлозы в виде порошка или ленты.

3. Суспензионным в среде этанола и бензола, позволяющим довести использование этерифицирующего агента до 86% [29].

Для некоторых назначений КМЦ очищают [141]. Для буровой практики эта операция излишня.

Впервые КМЦ была получена В. Янсеном в 1921 г., по другим данным еще ранее Шпонзелем [118]. В СССР КМЦ получили в 1933 г. Данилов и Крестинская. Промышленный метод производства разработали Ш. З. Финкельштейн, К. Ф. Жигач и Е. М. Могилевский.

Схематически структурная формула КМЦ имеет вид:



Степень полимеризации (СП) и распределение активных групп по длине цепи зависит от свойств исходной целлюлозы и условий

эфиризации. Производящаяся в СССР КМЦ имеет степень полимеризации (количество ангидроглюкозных циклов в макромолекуле) в пределах 250—600 и соответственно разделяется на три сорта: низко-, средне- и высоковязкую (МТУ-67). Степень замещения (СЗ) отечественной КМЦ — 60—90 карбоксиметильных групп в 100 ангидроглюкозных циклах. Теоретически возможный предел замещения соответствует 300, но практически это недостижимо из-за стерических и электростатических факторов. Замещения менее 60—50 нецелесообразны из-за потери водорастворимости. Для химической обработки глинистых суспензий оптимально замещение порядка 85—90. Более высокие замещения не дают существенного улучшения, а зачастую оказываются даже менее эффективными.

Тимелл и Спурлин обнаружили, что в макромолекуле КМЦ наблюдаются различные уровни замещения — от 0 до 200 [83]. Из двух соседних вторичных гидроксильных групп целлюлозы только одна замещена карбоксиметильным радикалом. Авторы объяснили это электростатическим отталкиванием между хлорацетатными и карбоксиметильными группами, находящимися в положении 2 или 3. По этим же соображениям затруднено одновременное замещение гидроксилов в положениях 2, 3 и 6. Было установлено, что при карбоксиметилировании первичная гидроксильная группа примерно в 2 раза более реакционноспособна, чем вторичная.

КМЦ, обладающую натрийзамещенной карбоксильной группой в боковой цепи, можно рассматривать не только как эфир, но и как соль целлюлозогликолевой кислоты. Последняя может быть получена кислотной обработкой. Она нерастворима в воде и имеет константу диссоциации около $5 \cdot 10^{-5}$, близкую к кислоте типа уксусной, но значительно большую, чем у угольной или синильной. Нейтрализация щелочью вновь дает водорастворимую соль, которая является защитным коллоидом.

Неоднородность исходной целлюлозы, усугубляемая неравномерностью ее мерсеризации и этерификации, а также присутствием побочных продуктов, приводит к неоднородности реагента. Он содержит широкий диапазон макромолекул различной полимеризации и этерификации, вплоть до практически нерастворимых. В связи с этим качество КМЦ в большой мере характеризует ее фракционный состав [32]. В ряде случаев она содержит большие количества гелеобразной низкоэтерифицированной фракции, обладающей незначительными защитными свойствами, но интенсивно загущающей растворы. Такова, например, ГЭЦ — высоковязкая КМЦ с СЗ $\approx$ ≈ 65 и 20% гелеобразной фракции.

Этот продукт предполагалось использовать в качестве коллоидной присадки при бурении на воде. Наряду с этим может производиться КМЦ высокой этерификации с незначительным содержанием геля, растворы которой обладают большой вязкостью за счет высокого уровня полимеризации. Такова КМЦ марок «500» и «600», выпускаемая Наманганским химическим заводом.

Таким образом, для оценки технологических и физико-химических

свойств КМЦ большое значение имеет реологическая характеристика ее растворов, сильно зависящая от концентрации, фракционного состава, степени полимеризации, содержания электролитов, pH и температуры. Чем выше концентрация раствора и полимеризация, тем ощутимее влияние pH и электролитов. Область максимальной вязкости лежит в пределах pH 6—9. При pH ниже 6 она быстро падает, видимо, вследствие образования H-КМЦ, при pH выше 9 также падает, сначала медленно и, начиная, с pH 11,5 — быстро, что связано с переходом к глобулизованной конформации макромолекул. По мере нагревания растворы КМЦ разжижаются, причем эти изменения обратимы лишь частично. Гистерезисный характер процесса усиливается при температуре выше 120—130° С. Необратимость на начальных стадиях связана с деполимеризацией, а при более высоких температурах — с термоокислительной деструкцией. Решающее значение этот фактор приобретает в интервале температур 120—150° С.

Фазовая неоднородность, конформационные изменения макромолекул КМЦ и склонность их к ассоциации обусловливают реологические аномалии системы, ведущей себя как псевдопластическая жидкость с криволинейной *S*-образной зависимостью между напряжением и скоростью сдвига. Только начальные и конечные участки кривой прямолинейны, соответствуя минимальной и максимальной ньютоновской вязкости. Переменная $\eta_{эф}$ между этими участками характеризует изменения степени распада ассоциатов и реассоциации в процессе течения. По реологическим кривым растворов разной концентрации можно установить то значение скорости сдвига, при котором происходит переход от мицеллярного к молекулярному диспергированию. По И. Шурцу [167], у щелочных растворов КМЦ точка перегиба инвариантна от концентрации, при этом КМЦ находится в молекулярно дисперсном состоянии, что позволяет устанавливать ее молекулярный вес и степень ассоциации. Повышение концентрации и степени полимеризации усиливает ассоциацию, при этом частицы гелеобразной фазы начинают играть роль центров структурообразования. Дюриг и Бандерет рентгенографически показали их кристаллический характер [83].

И. М. Тимохин [98] полагает, что в разбавленных водных растворах КМЦ ассоциирована, а в щелочных — молекулярно дисперсна и объясняет это тем, что в растворах с большой ионной силой диссоциация подавлена, карбоксильные группы экранированы и КМЦ ведет себя как полимер, не несущий заряда. Из-за отсутствия взаимодействия между цепями она приобретает свернутую конформацию. В этом же направлении действует и увеличение концентрации. При разбавлении или понижении pH диссоциация растет, усиливаются взаимодействия между отдельными макромолекулами и их цепями. При этом они распрямляются и приобретают жесткость.

Эти соображения не могут объяснить причин улучшения стабилизирующего действия с возрастанием pH и противоречат фактам усиления взаимодействия между макромолекулами по мере увеличения их содержания. Дипольный момент для Na-КМЦ составляет около

1000 единиц Дебая [83]. Несмотря на столь значительную полярность, адсорбция проявляется только в очень разбавленных растворах. При повышении концентрации усиливается ассоциация молекул и экранирование функциональных групп. Кривая зависимости диэлектрической постоянной от концентрации указывает на сильные взаимодействия цепей, уже начиная с 0,01%. В разрез с господствовавшей теорией моющего действия КМЦ, Г. Штюпель [118] показал, что КМЦ, входящая в состав моющих средств, практически не удерживается на целлюлозных волокнах.

Наши опыты свидетельствуют о том, что в пресных условиях КМЦ не адсорбируется и на глине. Адсорбция возникает лишь при засолении и усиливается по мере повышения солености (табл. 13). Этот факт показывает ограниченность представлений, объясняющих защитное действие лишь образованием стабилизирующих адсорбционных слоев.

Таблица 13

Адсорбция КМЦ в бентонитовых суспензиях
(содержание КМЦ-500 — 0,5%, аскангеля — 6%)

Количество NaCl, %	Количество «связанной» воды от веса глины, %	Количество КМЦ в жидкой фазе, %	Адсорбция КМЦ	
			мг/1 г глины	%
0	400	0,714	—	—
1	73	0,296	40	48
5	18	0,195	55	66
10	22	0,178	59	71
15	29	0,127	82	98

К подобным выводам пришли также Н. А. Заворохина и В. Г. Бенькovский [33], исследовавшие адсорбцию КМЦ на глинах и считающие определяющим фактором стабилизации высокую вязкость дисперсионной среды. Однако замена КМЦ другими высокогидрофильными веществами, дающими еще более вязкие растворы, не обеспечивает стабилизации глинистых суспензий, особенно засоленных. Так, защитное действие гелеобразной фракции КМЦ значительно хуже, чем фракции золя, в 10—15 раз менее вязкой. Не могут объяснить эти представления и различия в поведении пресных и соленых суспензий. Более убедительна концепция, связывающая стабилизацию со свойствами всей системы и активностью защитного коллоида (глава III).

В пресных растворах с малым содержанием твердой фазы нитеобразные макромолекулы полимера затрудняют соударения глинистых частиц. В этих условиях добавки КМЦ вызывают разжижение. Однако при достаточно высоком содержании твердой фазы КМЦ усиливает структурообразование, объединяя частицы, даже находящиеся за пределами действия молекулярных сил. Сопряженные полимер-глинистые структуры особенное развитие получают в филь-

трационных корках вследствие повышенного содержания в них глинистой фазы и реагента. Последнее объясняется тем, что макромолекулы реагента задерживаются коркой и накапливаются в ней. Это вызывает ассоциацию макромолекул и усиление структурообразования. Наши опыты показали, что в пресных буровых растворах КМЦ в фильтрат практически не поступает. Усиление сопряженного структурообразования и гидрофильности корок обусловливает интенсивное снижение водоотдачи.

В соленых буровых растворах этот механизм существенно меняется. В присутствии соли резко снижается гидрофильность глин, что видно по изменению толщины диффузных водных слоев — «связанной» воды (см. табл. 13). Это позволяет глобулизующимся в соленой среде макромолекулам КМЦ адсорбироваться на глине. В результате полимер-глинистые структуры разрушаются, вызывая стабилизационное разжижение. Этот же процесс, хотя и в меньших масштабах, происходит в фильтрационных корках, вследствие чего возрастают проницаемость и водоотдача. Снижение гидрофильности глины отчасти компенсирует адсорбированный на ней реагент, а частичное сохранение полимер-глинистых структур в высококонцентрированных слоях корки позволяет удерживать водоотдачу на приемлемом уровне. По мере засоления, в связи с ингибированием глины и уменьшением эффективного объема глобулизованных макромолекул, все большие количества КМЦ поступают в фильтрат. Накопление ее в корке происходит поэтому значительно менее интенсивно.

Предложенная схема защитного действия носит в значительной мере общий характер. Образование полимер-глинистых структур, иммобилизующих дисперсную среду, является стабилизирующим фактором и предполагает определенный уровень активности реагентов.

Стабилизационное разжижение соленых глинистых суспензий зачастую сопровождается потерей кинетической устойчивости и вызывает ряд трудностей, особенно при необходимости утяжеления. Введение структурообразующих глинистых компонентов в столь интенсивно ингибированную систему весьма затруднено, а специальные приемы (усиление диспергирования, предварительные гидратация и эмульгирование) не всегда применимы и зачастую технологически неудобны. Загущение добавками солестойких волокнистых силикатов (палыгорскита, сепиолита, асбеста) также осложнено их низкой размокаемостью, а зачастую и плохим качеством. Новым направлением регулирования структурно-механических свойств стабилизированных, насыщенных солью буровых растворов является введение загустителей на углеводородной основе, например окисленного петролатума.

Постепенное падение вязкости буровых растворов вообще характерно для обработки КМЦ, особенно при нагревании. Разжижение и сопутствующий ему рост водоотдачи следует приписать форсированию деполимеризации, гидролиза и термоокислительной деструкции, сопровождающихся выделением продуктов, уже не облада-

ющих защитными свойствами. Большое развитие эти процессы получают при температуре 120—140° С, практически являющейся температурным пределом устойчивости реагента (рис. 28). Однако при избытке его в растворе даже после нескольких часов термообработки может быть сохранена удовлетворительная водоотдача, в особенности если КМЦ имела высокую степень полимеризации, поддерживалось оптимальное значение pH и присутствовали реагенты-антиоксиданты. Это следует связывать с механизмом термоокислительной деструкции. Последний у КМЦ, подобно целлюлозе и другим ее эфирам, обусловлен разрывом на окисляемой поверхности одной из валентных связей молекулы кислорода с образованием промежуточных перекисных соединений, тут же разрушающихся с выделением активного кислорода и свободных радикалов, вызывающих цепную реакцию. В процессе окисления и автоокисления происходят повторная пероксидация, внутримолекулярные перегруппировки и др. Деструкция при повышенных температурах является следствием разрушения гликозидных связей и окисления карбонильных групп кислородом воздуха или диспропорционирования их в водной среде по типу реакции Канниццаро. При этом происходят деполимеризация и падение pH вследствие появления свободных ионов водорода. Прогрессирующее разложение характеризует «йодное число» (изменение числа альдегидных групп), устанавливаемое 1,8-диоксинафталиндисульфоновой или фуксинсернистой кислотой.

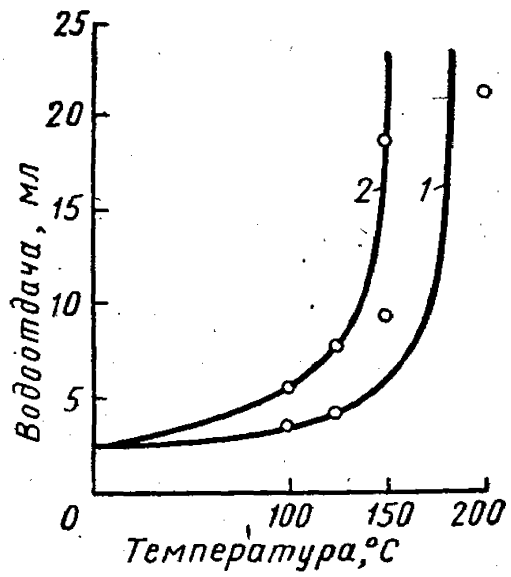


Рис. 28. Влияние термообработки на водоотдачу буровых растворов, обработанных КМЦ-300.
1 — через 1 ч, *2* — через 5 ч.

В атмосфере кислорода КМЦ, по данным Д. Келли, интенсивно деградирует при 150° С, в атмосфере азота она при этой температуре стабильна, но выше 170° С быстро разлагается.

Кинетику термоокислительной деструкции КМЦ исследовал В. Н. Тесленко [72], показавший, что при окислении пленок КМЦ при 150° С после небольшого периода индукции отмечается поглощение кислорода, носящее слабо выраженный автокаталитический характер. Введение перекисей, образующих свободные радикалы, усиливает процесс, а ингибиторов — замедляет. Ингибиторами деструкции являются обычные антиоксиданты, которые, окисляясь, разрушают перекиси и обрывают цепную реакцию. Радикально-цепной механизм термоокислительной деструкции был подтвержден фактом образования гидроперекисей и исследованиями хемилюминесценции, интенсивность которой пропорциональна скорости рекомбинации свободных радикалов. В отсутствии ингибиторов хемилюминесцентное сечение наблюдается почти без периода индукции.

В качестве антиоксидантов применяются различные фенолы, тиобисфенолы, амины, аминофенолы, некоторые фосфорорганические соединения (трибутилфосфит, трифенилфосфит и др.). Интенсивно ингибируют термоокислительную деструкцию, по данным П. Ветема, добавки квебрахо, активной составной частью которого являются фенолы типа пирокатехина, а также введения гидрохинона или парааминофенола. В качестве ингибиторов В. Н. Тесленко были предложены отходы переработки сланцев — смеси одно-, двух- и многоатомных фенолов (ФЭС-1, ФЭС-2). Как показали промышленные испытания, эти добавки повышают термостойкость растворов, обработанных КМЦ, до 175—180° С, но они вряд ли найдут промышленное применение из-за высокой токсичности. Более перспективно введение их в процессе этерификации целлюлозы и применение конденсированных фенолов (новолаков).

Деструкцию реагента и водоотдачу раствора снижает также щелочная обработка. После 10-часовой выдержки при температуре 150° С и давлении 200 кгс/см^2 раствор, содержащий КМЦ, с pH 8,5 имел водоотдачу 8 мл и эффективную вязкость 43 спз, в то время как при pH 11 водоотдача была 5,5 мл, а вязкость 58 спз [243]. Это согласуется с данными П. Ветема, что при высоких значениях pH (12,3) скорость деструкции КМЦ может быть существенно уменьшена.

Антиоксидантами являются и акриловые полимеры. По промысловым данным, комбинирование с ними может повысить термостойкость КМЦ. Ингибирует деструкцию также предложенная Р. С. Лернер и Д. Е. Злотником обработка окисленным петролатумом, позволяющая сохранить термостойкость буровых растворов даже при насыщении солью. И. и Ю. Огивара показана также возможность ингибирования термоокислительной деструкции КМЦ хелатогенными веществами, в частности 8-оксихинолином, салициловой кислотой, трилоном Б и др.

Если удовлетворительные водоотдачи буровых растворов, охлажденных после термообработки, являются показателем устойчивости защитного действия реагента или избытка его в растворе, то большие динамические водоотдачи при высоких температурах свидетельствуют о коагуляционном строении фильтрационных корок и их высокой проницаемости. Это видно, например, из графика на рис. 28, характеризующего резкое возрастание водоотдачи, начиная со 120—130° С [52]. Чем выше температура и длительнее нагревание, тем меньше обратимость и больше площади необратимых гистерезисных изменений.

Особенно снижает защитную способность КМЦ одновременное действие нагревания и минерализации. Комбинирование реагентов (например, КМЦ с акриловыми полимерами) помогает при этом лишь отчасти. Для столь жестких условий необходима разработка более активных реагентов.

Ограничивают применение КМЦ агрессивные воздействия солей двух- и трехвалентных металлов. Поливалентные соли КМЦ (Al^{3+},

Fe^{3+}, Cu^{2+} и др.), как правило, малорастворимы. Понижена растворимость и двухвалентных солей. Спектроскопически показано, что многовалентные катионы могут реагировать более чем с одной карбоксильной группой и являться сшивающим мостиком между соседними цепями. Образование таких поперечных связей вызывает даже в присутствии небольших количеств солей двух- и трехвалентных металлов рост водоотдачи и синеретическое разделение фаз. Интенсивность этих воздействий зависит от концентрации агрессивных солей, реагента и глины, природы катиона и pH среды. Повышение щелочности несколько усиливает устойчивость к хлоркальциевой агрессии. Возможно, известную роль здесь играет пептизация и повышение растворимости Са-КМЦ, а также образование двойных кальциево-натриевых солей. Сказывается на устойчивости и степень замещения. Зависимость водоотдачи от этерификации имеет экстремальный характер с минимумом около СЗ = 85.

Комбинирование КМЦ с раствором другого высокогидрофильного полимера — поливинилового спирта — обеспечивает устойчивость соленых буровых растворов к хлоркальциевой агрессии [50]. Р. Салатиел предложил для улучшения КМЦ комбинирование ее с сульфидами, полисульфидами или гидросульфидами щелочных металлов.

Наряду с коагуляционной, окислительной и термической устойчивостью большое значение имеет ферментативная устойчивость КМЦ. В этом отношении она имеет преимущества перед крахмальными реагентами. Тем не менее, при хранении, особенно при повышенных температурах, в растворах КМЦ отмечается микробиологическая активность, приводящая к ее деструкции. В ряде случаев ферментативная и окислительная деструкции проходят параллельно, особенно при длительном пребывании при высоких забойных температурах. Установлено, что гидролизуют КМЦ как целлюлотические, так и не целлюлотические плесневые грибки. В. Вилен это связывает с выделяемыми ими ферментами, действующими на гликозидные связи β-1,4. Полагают, что ферментативная устойчивость эфиров целлюлозы зависит от степени этерификации, причем необходимо иметь не менее одного заместителя в каждом ангидроглюкозном звене [160]. Ферментативный гидролиз замедляется также у гомозамещенных эфиров, причем тем больше, чем выше степень полимеризации. Любопытный метод использования ферментативных процессов предложил Д. Апдеграф. Частичный гидролиз КМЦ с помощью микроорганизмов может привести к улучшению водоотдачи, вязкости и тиксотропии.

Для обработки буровых растворов КМЦ применяют в СССР с 1950 г. [43]. Ежегодный расход ее самостоятельно или в сочетании с другими реагентами составляет 4—5 тыс. т [36, 46]. За рубежом КМЦ также является одним из наиболее популярных реагентов [139, 168] и выпускается под различными торговыми наименованиями: в США — дрискоза целлекс, квалекс, во Франции — целофас, фласель, ФРГ — тилоза, Нидерландах — нимцель, Великобритании — киркоза, Австрии — полифиброн и др. Разные фирмы производят

по четыре-пять специализированных сортов КМЦ, отличающихся по вязкости. В табл. 14 приведена характеристика КМЦ, выпускаемой для бурения фирмой «Валсредер» (ФРГ). За рубежом из общего объема производства КМЦ, главным образом как компонента моющих средств, на долю бурения приходится 8—15%.

Таблица 14

Технические показатели КМЦ фирмы «Валсредер» (ФРГ)

Показатели	Вид КМЦ			
	высоковязкая	средней вязкости	низковязкая	очень низковязкая
Крупность, мм	0,15—2	0,15—2	0,15—2	0,15—2
Влажность, %	6—8	6—8	6—8	6—8
Содержание активного вещества, %	58—60	58—60	58—60	58—60
Содержание хлористого натрия, %	22—24	22—24	22—24	22—24
Содержание -гликолята натрия, %	14—15	14—15	14—15	14—15
Степень этерификации	85	85	90	85
Вязкость 5%-ного раствора при 20° С (по Геплеру), спз	4000	120—160	66—80	35—40

Таблица 15

Технические показатели КМЦ (по МТУ-67)

Показатели	Марка КМЦ		
	85/250	85/350	85/500
Крупность:			
проходит волокнистого продукта через сито с отверстиями 8×8 мм, %, не менее	90	90	90
проходит порошка через сито с отверстиями 2×2 мм, %, не менее	90	90	90
Влажность, %:			
волокнистого продукта, не более	15	15	15
порошка	10	10	10
Содержание основного вещества, %:			
в волокнистом продукте, не менее	40	40	40
в порошке	45	45	45
Растворимость, %, не менее	98	98	98
Степень замещения	80—90	80—90	80—90
Степень полимеризации	200—300	300—450	500
Вязкость 0,5%-ного водного раствора (по основному веществу) по Оствальду, спз	3—5	5—9	12
Содержание свободного едкого натра, %, не более	1,5	1,5	1,5
Водоотдача бурового раствора, мл, не более	10	5	4

В Советском Союзе требования к качеству КМЦ нормируются МТУ-67 (табл. 15). В зависимости от условий бурения расходы КМЦ колеблются от 2 до 20 кг/м, чаще всего они составляют 5—12 кг/м проходки.

Главными назначениями КМЦ являются: общее улучшение качества растворов, в частности при небольших и средних минерализациях, в сочетании с другими реагентами (КССБ, крахмалом, гипаном, оксилом и др.); стабилизация высокоминерализованных растворов, зачастую даже при повышенных температурах. Стабилизация КМЦ эффективна для эмульсионных растворов, при различных комбинированных обработках и т. п. Столь широкий диапазон действия делает КМЦ, несмотря на указанные ограничения, одним из наиболее ценных реагентов для обработки буровых растворов.

Сульфат целлюлозы и другие ее эфиры

Наряду с карбоксиметиловыми эфирами целлюлозы перспективно использование ее сульфоэфиров, не нашедших еще практического применения в буровой практике. В отличие от КМЦ, они являются сложными эфирами, которые получают воздействием на целлюлозу серной кислоты, серного ангидрида, галогенсульфонатов, сультонов и других сульфатирующих агентов. Нейтрализация щелочью дает соответствующую соль.

Получение натриевой соли кислого сернокислого эфира целлюлозы (СЭЦ) схематически можно выразить уравнением:

$$[C_6H_7O_2(OH)_3]_n + nxH_2SO_4 + nxNaOH \rightarrow$$

$$\rightarrow [C_6H_7O_2(OH)_{3-x}(OSO_2ONa)_x]_n + 2nxH_2O.$$

Осуществление этого процесса осложнено гетерогенными условиями реакции и неоднородностью строения целлюлозы [88]. Диффузия этерифицирующего агента в глубь целлюлозных волокон затруднена и неравномерна, тем более что подготовительные стадии, разрыхляющие целлюлозу (например мерсеризация), в данном случае отсутствуют. Существуют различные способы получения сульфата целлюлозы, которыми эти трудности преодолеваются (К. Малма и К. Крейна, Ш. З. Финкельштейна, А. И. Гершеновича, И. М. Тимохина с сотрудниками и др.).

Предложенная Ш. З. Финкельштейном и И. Л. Борисовым [104] технология сводится к взаимодействию целлюлозы с крепкой серной кислотой в среде алифатического спирта и углеводородного разбавителя (например дихлорэтана) на холоду. Соотношения компонентов в реакционной смеси на 1 вес. ч. целлюлозы: серной кислоты — 4,5—8, этилового спирта — 0,5—1, дихлорэтана — 8—12 вес. ч. В. А. Лопатиным, И. М. Тимохиным и другими этот метод был усовершенствован введением в реакционную смесь неионогенных ПАВ, облегчающих проникновение этерифицирующего агента, что улуч-

шило условия реакции и позволило уменьшить молярное отношение серной кислоты к целлюлозе до 2,5. Однако достигаемый уровень полимеризации еще не обеспечивает достаточной эффективности реагента.

Метод, предложенный А. И. Гершеновичем, отличается применением в качестве среды — растворителя (серной кислоты) и разбавителя (жидкого SO_2). При этом реакция проходит равномернее. Степень замещения получаемого эфира 30—50, степень полимеризации 200—600.

И. М. Тимохин, В. В. Першикова и Ш. З. Финкельштейн предложили получать сульфат целлюлозы обработкой целлюлозы фторсульфонатом натрия или аммония. Полученный продукт имеет степень замещения 85 и степень полимеризации 270—470.

Натриевая соль сульфата целлюлозы имеет волокнистый или порошкообразный вид. Она хорошо растворяется в воде с образованием вязкого раствора со слабощелочной или нейтральной реакцией. Низкополимеризованные продукты растворимы уже при степени этерификации 30—40.

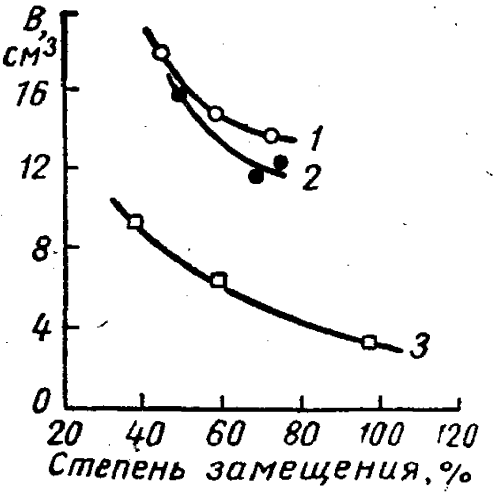


Рис. 29. Влияние степени замещения и полимеризации сульфата целлюлозы на водоотдачу буровых растворов, обработанных 1,7% реагента.
1, 2, 3 — водоотдача бурового раствора при обработке низко-, средне- и высоковязким сульфатом целлюлозы. 1%-ный раствор низковязкого сульфата целлюлозы имеет вязкость 3,5 спз, средневязкого — 3,5—5 спз, высоковязкого — 5 спз.

На перспективность применения сульфата целлюлозы в качестве защитного реагента указывалось уже давно [170]. Проведенными во ВНИИБТ исследованиями установлено, что при насыщении бурового раствора солью сульфат целлюлозы снижает водоотдачу несколько хуже, чем КМЦ, но превосходит ее при хлоркальциевой агрессии [85]. К этому продукту применимо общее правило об усилении стабилизирующего действия по мере возрастания степени полимеризации реагента. Соответственно влияет и степень замещения. Эти зависимости иллюстрирует рис. 29. Как и у КМЦ, термостойкость сульфата целлюлозы вследствие постепенной ее деструкции невелика [105]. Гидролитическое расщепление эфирной связи рассматривалось Г. А. Петропавловским [84].

Гомологом сульфата целлюлозы является этансульфонат целлюлозы. При взаимодействии целлюлозы с хлорангидридами алкил- (или арил-) сульфоновых (или метасульфоновых) кислот, в частности с хлорангидридом толуол-*п*-сульфоновой кислоты, показано, что константа скорости этерификации первичных гидроксильных групп элементарного ангидроглюкозного звена значительно больше константы вторичных, и для положений 2, 3, 6 они относятся приблизительно как 1,0 : 0,6 : 10,0. Таким образом, как и в случаях КМЦ и

сульфата целлюлозы, следует ожидать преимущественного замещения в положении 6. Увеличение размеров этерифицирующей молекулы затрудняет замещение. Это обстоятельство и необходимость иметь для обеспечения растворимости небольшую степень полимеризации снижают эффективность реагента по сравнению с КМЦ, хотя он и придает растворам более высокую устойчивость к агрессии поливалентных ионов. Технология получения реагента путем взаимодействия щелочной целлюлозы с хлорэтансульфонатом была разработана А. И. Гершеновичем с сотрудниками. Промышленные испытания его были проведены в Шебелинке [129]. Аналогичным продуктом является запатентованная в США В. Вейсом сульфатированная этилцеллюлоза.

Следующим гомологом сульфата целлюлозы является сульфопропилцеллюлоза, полученная Н. Н. Шорыгиной и З. И. Кузнецовой. Этот продукт готовят *о*-алкилированием целлюлозы пропансультоном в щелочной среде при соотношении целлюлоза : сультон : щелочь — 1 : 2 : 2. Исследованные во ВНИИБТ продукты имели степень замещения по сульфопропильным группам 50—90, были полностью растворимы в холодной воде с образованием вязких растворов, малоподвижных уже при концентрации 4%. Оптимум защитного действия лежит при степени замещения $\geqslant$80 при условии достаточно высокой полимеризации. Как видно из табл. 16, сульфопропилцеллюлоза (СПЦ) проявила хорошие защитные свойства при насыщении солью и при полиминеральной агрессии, в том числе после термообработки 5 ч при 150° С. Применение этого реагента сдерживает отсутствие сультона.

Из простых эфиров целлюлозы следует упомянуть метилцеллюлозу. Этот продукт становится водорастворимым при степени замещения не менее 130. Опыты показали ее весьма невысокие защитные свойства.

Для бурения представляет интерес оксиэтилцеллюлоза и ее производные. Различные их виды получают обработкой щелочной целлюлозы окисью этилена самостоятельно или совместно с алкилхлоридами. В последнем случае может быть получен ряд гомологов оксиэтилцеллюлозы (гликольцеллюлозы), которые вследствие наличия свободных гидроксилов повышают гидрофильность системы. Продукты, полученные взаимодействием с окисью этилена, обладают полиэтиленоксидными боковыми цепями, усиливающими гидрофильность макромолекул. Перспективны для бурения в солях смеси оксиэтиловых и карбоксиметиловых эфиров целлюлозы, растворы которых обладают большей вязкостью в соленых средах, чем в пресных. Значительно выше и температура их высаливания. Рекомендуемые Д. Батдорфом и Р. Гарднером добавки этой смеси 0,14—1,12%. Оксиэтилированная КМЦ применяется в качестве присадок, повышающих устойчивость КМЦ к действию двухвалентных катионов [131]. Один из такого рода оксиэтилированных продуктов — карбоксиметилоксиэтилцеллюлоза (КМОЭЦ) — был испытан во ВНИИБТ.

Таблица 16

Защитные свойства различных эфиров целлюлозы
(СПЦ — сульфопропилцеллюлоза, СЭЦ — сульфат целлюлозы, КМЦ — карбоксиметилцеллюлоза, КМОЭЦ — карбоксиметилоксиэтилцеллюлоза)

Состав раствора, % вес.				Реагент, %				Показатели после нагревания 1 ч с перемешиванием			
глина	NaCl	$CaCl_2$	$MgCO_3$	СПЦ	СЭЦ	КМЦ-500	КМОЭЦ	T_{100}	θ_1	θ_{10}	B
20	20	—	—	1	—	—	—	74	43	71	6,0
20	—	1	—	1	—	—	—	«Не течет»	86	108	3,0
20	20	1	—	1	—	—	—	То же	60	91	5,1
20	20	1	—	1	—	—	—	5*	0 *	0 *	8,2 *
15	20	5	—	1	—	—	—	—	0	0	7,5
15	10	5	5	1	—	—	—	29	6	20	3,0
10	10	10	10	1	—	—	—	«Не течет»	2	10	2,0
20	20	—	—	—	2	—	—	8	0	0	18,0
20	—	1	—	—	2	—	—	5	0	0	13,5
20	20	1	—	—	2	—	—	85	80	83	36,0
20	20	1	—	—	—	2	—	72	0	6	18,0
20	20	—	—	—	—	—	2	8	0	0	5,4
20	—	1	—	—	—	—	2	7	0	0	5,0
20	20	5	—	—	—	—	2	7	0	0	12,0
20	20	10	—	—	—	—	2	15	0	0	3,7
20	20	—	10	—	—	—	2	29	0	0	2,0
20	10	10	10	—	—	—	2	34	0	0	3,0

* После динамической термообработки 5 ч при 150° С.

Из табл. 16 видны высокие защитные свойства этого реагента, уступающие, однако, сульфопропилцеллюлозе, требующей меньших добавок. Р. Салатиелем запатентовано также применение карбоксиэтилцеллюлозы и других видов карбоксиалкилцеллюлоз, а К. Вагнером применение их солей с различными катионами, в том числе с органическими основаниями (В. Хатчинсон, К. Стратон).

Проводятся опыты по обработке буровых растворов другими эфирами целлюлозы. Среди них представляют интерес цианэтилированные производные, получаемые конденсацией с акрилонитрилом в присутствии щелочных катализаторов. Акрилонитрил эфиризует спиртовые группы ангидроглюкозных звеньев, причем степень этерификации зависит от температуры, концентрации щелочи и длительности реакции (Л. Бок и А. Хоук). Недостатком этих продуктов, если не приняты специальные меры предосторожности, является их гидролитическая неустойчивость с превращением цианэтильных групп в карбоксиэтильные. Цианэтилирование может быть осуществлено и путем получения смешанных эфиров, содержащих в молекуле различные активные группы со взаимнодополняющими функциями. Это может быть осуществлено как этерификацией по длине цепи, так и получением привитых полимеров, что представляется

менее выгодным из-за нарушений линейности. Смешанный карбоксиметилсерный эфир целлюлозы был получен взаимодействием алкалицеллюлозы с монохлорацетатом и фторсульфонатом натрия [99]. Этот продукт обладает большей защитной способностью, чем КМЦ, и обеспечивает устойчивость буровых растворов к хлоркальциевой агрессии. Смешанные эфиры целлюлозы являются многообещающей областью для получения новых защитных реагентов.

Крахмальные реагенты

Реагенты на основе крахмала применяются в бурении уже более 30 лет и принадлежат к числу наиболее эффективных средств химической обработки, обеспечивающих устойчивость к агрессивным воздействиям. Почти во всех случаях используются продукты модификации крахмала, обладающие, хотя бы частично, растворимостью и более подвижной и активной макромолекулой.

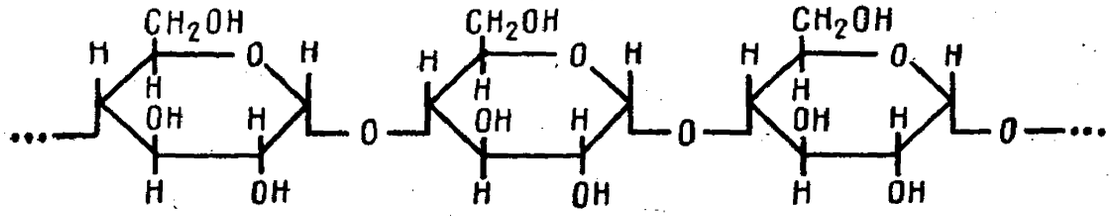
Крахмал представляет собой природную смесь полисахаридов с общей формулой $C_6H_{10}O_5$, образующихся в результате фотосинтеза и откладывающихся в корнях, клубнях и семенах растений. Крахмал является самым распространенным резервным полисахаридом и служит основным источником питания растительных клеток. В некоторых видах семян и зерен количество его доходит до 70%. В меньших, но все же значительных количествах (25—30%) он содержится в клубнях тропических растений. Основным сырьем для производства крахмала является зерно, главным образом маисовое (кукурузное), и клубнеплоды, в основном картофель, в меньшей степени батат, таниока, саго и др. Зерна крахмала содержат 10—20% воды и очень небольшие количества фосфатов, кремнезема, жирных кислот, липидов и т. п.

Основные структурные компоненты крахмала — линейный полисахарид — амилоза и разветвленный — амилопектин. Мономерами их, как и у целлюлозы, являются ангидроглюкозные циклы, скрепляемые гликозидными связями. Отличиями от целлюлозы являются наличие α-связей, конформация макромолекул и их полимеризация. Схематически фрагменты цепей амилозы и амилопектина представлены на рис. 30. В крахмале различных растений содержится от 15 до 25% амилозы и 75—85% амилопектина.

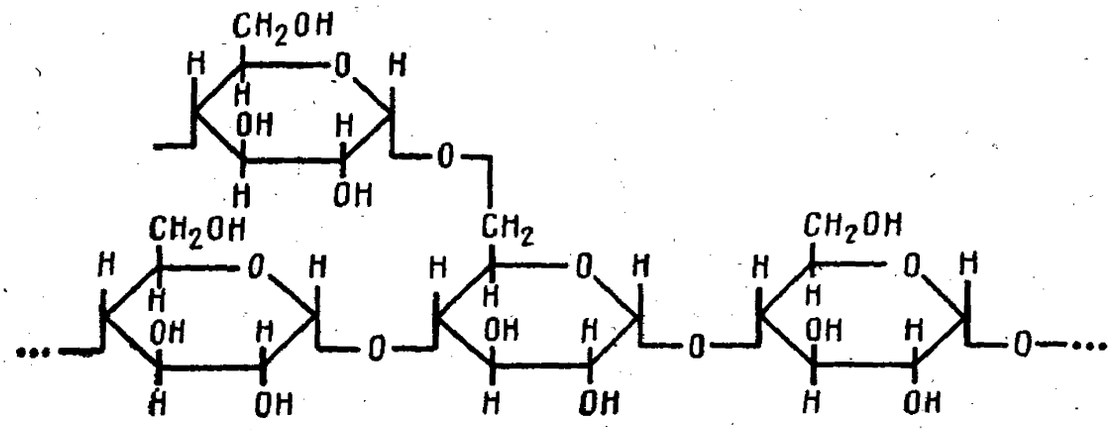
Макромолекулы амилозы представляют собой линейные или слаборазветвленные спиралеобразные цепи из 200—4000, а по другим данным 1000—6000 и более α-глюкопиранозных звеньев, соединенных α-1,4-гликозидными связями. В местах ветвления имеют место α-1,6-связи, кроме того, присутствует небольшое количество β-1,2-, β-1,3- и β-1,4-гликозидных связей. Молекулярный вес амилозы от 32 до 160 тыс. и даже до 1 млн. и более. В горячей воде амилоза дает гелеобразные нестойкие растворы, из которых выпадают агрегированные осадки (ретроградация).

Амилопектин сильно разветвлен и обладает, по К. Мейеру, дихомотомической («древовидной») структурой. Единичные звенья его

скрепляются в линейной части связями α-1,4, а в местах ответвлений α-1,6. Кроме того, присутствует некоторое количество α-1,3-связей. Молекулярный вес амилопектина 100.000—1.000.000 и более. Электронная микроскопия показывает глобулярную конформацию амилопектина в крахмале [41]. В связи с этим высоковязкие растворы амилопектина стабильны и не обладают желирующими свойствами.



а



б

Рис. 30. Фрагменты цепей амилозы — *а* и амилопектина — *б*.

Амилоза с йодом дает синее окрашивание, амилопектин фиолетовое. Разделение их может быть произведено путем избирательной адсорбции амилопектина на гидроокиси алюминия или связыванием амилозы в нерастворимые комплексы со спиртами, фенолами, жирными кислотами или любыми водорастворимыми соединениями, которые дают с крахмалом водородные связи [110].

Крахмал нерастворим в холодной воде и органических растворителях. Для того чтобы он приобрел способность образовывать с водой коллоидные растворы, его приходится модифицировать. Это достигается путем преобразования многочисленных функциональных групп углеводных цепей и их деполимеризации. Наличие гликозидных связей обусловливает возможность гидролиза в результате нагревания, действия кислот, щелочей, окислителей и ферментов. Концевые альдегидные группы позволяют осуществлять реакции конденсации и окисления. Большое количество спиртовых гидроксилов делает возможным реакции окисления, этерификации,

образования алкоголятов. Возможны также модифицирование с образованием поперечных связей, придающих макромолекулам особую устойчивость, диспергирование механическое, ультразвуковое или действием γ-лучей. Во всех случаях достигается клейстеризация — основной механизм образования коллоидных крахмальных растворов.

Клейстеризация — сложный процесс, который условно может быть разбит на три стадии.

1. Обратимое набухание с присоединением небольшого количества воды, сверх тех 25—30%, которые могут быть поглощены зернами крахмала в холодной воде. При этом происходит их разрыхление.

2. Необратимое набухание, обычно при нагревании, сопровождающееся увеличением объема в сотни раз. При 60° С кукурузный крахмал набирает до 300% воды, при 70° С — 1000%. Сорбция воды обусловлена присоединением ее водородными связями к гидроксильным группам на поверхности. На начальных стадиях молекулы воды присоединяются к двум гидроксильным группам, позднее лишь к одной, и в конечной стадии молекулы воды могут конденсироваться только на уже оводненных поверхностях. Термодинамически этот процесс близок к объемной конденсации [103]. Максимальное набухание соответствует 2500%. На этой стадии разрываются водородные связи между отдельными цепями, а также внутри агрегатов и происходит гидратация макромолекул.

3. Растворение полисахаридов с образованием вязкого геля — собственно крахмального клейстера.

Практически разделить эти стадии невозможно. Гетерогенные условия течения процесса таковы, что каждая из них проходит одновременно в различных участках системы.

Наиболее простой метод клейстеризации — нагревание. Высушивание крахмальной кашицы на вальцовой сушилке с последующим измельчением является одним из первых промышленных методов получения растворимого в холодной воде крахмала [23].

Клейстеризация может быть осуществлена и обработкой щелочью. Такие клейстеры более вязки, чем полученные нагреванием, но быстро разжижаются при повышении температуры. Щелочная клейстеризация — обычный способ получения крахмального реагента непосредственно на буровых. Соотношение воды, крахмала и каустика составляет 88—94 : 10—5 : 2—1% в зависимости от качества крахмала.

Набухание крахмала усиливают йодиды, бромиды, роданиды натрия и некоторые другие соли. Добавки их позволяют клейстеризовать крахмал и на холоду. Обработка йодом, по Д. Хитцману, улучшает стабилизирующее действие крахмала, а также природных смол и биополимеров. Отмечено клейстеризующее действие ряда хлоридов, в частности бария и кальция. Имеются различные методы модифицирования крахмала путем декстринизации кислотой, фосфатирования, окисления, обработки альдегидами, амидами, ферментами и т. п. [42].

Клейстеризация крахмала щелочью на буровых, как правило, не обеспечивает получения реагента с оптимальными свойствами, приводит к его перерасходам, загружает буровую бригаду несвойственной ей работой и затрудняет механизацию. Во ВНИИБТ и НИИкрахмалопродуктов исследовался вопрос централизованного производства порошкообразных крахмалов, позволяющих при непосредственном введении в буровой раствор избежать его разбавления. Термическое модифицирование крахмала было отвергнуто, поскольку в этом случае, хотя и образуется хорошо набухающий продукт, не обеспечиваются достаточная растворимость и оптимальные защитные свойства. Видимо, это связано с усилением агрегирования и ретроградации амилозы и образованием более жестких структур за счет водородных связей непосредственно между гидроксилами глюкопиранозных циклов соседних цепей, а не через водные мостики.

При щелочной клейстеризации крахмала получают высоковязкие растворы, которые в процессе сушки могут сильно разжижаться из-за развития гидролитических процессов. Защитная способность при этом снижается. Хотя, по данным Г. Грея, Д. Фостера и Т. Чепмана, щелочной клейстеризацией могут быть получены и хорошие реагенты, но регулирование этого процесса затруднено. При высокотемпературной сушке щелочного крахмала происходит сшивка макромолекул ковалентными поперечными связями. Этот процесс, обусловленный самоокислением и альдолизом, интенсифицируется повышением pH. Ингибирует его введение таких реагентов, как сульфат натрия [154].

В связи с этим приобретает интерес модифицирование крахмала как путем тщательно дозированной клейстеризации и конденсации (альдегидные и фосфатные обработки), так и регулируемой деполимеризацией с помощью некоторых реагентов, которым приписывается каталитическое действие (например, с солями алюминия). Альдегидные и фосфатные обработки имеют сходный механизм. При обработке крахмала формальдегидом последний сначала образует комплексы; кристаллическая решетка расширяется и создаются предпосылки для набухания и гидратации внутренних областей. Это сопровождается ростом вязкости, типичным для клейстеризации. Накопление альдегидных групп вызывает конформационные нарушения, препятствует спиралеобразованию амилозы и вызывает раскрытие ветвистых цепей. Это можно проследить по изменению окраски йодной реакции, постепенно обесцвечивающейся, что согласуется с ее механизмом по К. Фрейденбергу. На этой стадии становится заметной конденсационная функция альдегидов, обусловливающая образование поперечных метиленовых мостиков между цепями. При возрастании числа поперечных связей структура становится жесткой, крахмал теряет способность набухать и растворяться, уменьшается вязкость и растет устойчивость к действию кислот, щелочей и нагреванию. Дозируя интенсивность обработки, можно задержать процесс на желательной промежуточной стадии. Подобному действию формальдегида благоприятствуют уже небольшие

добавки других конденсирующих агентов — карбамида, фенолов, меламина, аммиака, различных органических оснований.

Аналогично действуют окись этилена, эпихлоргидрин, соли многоосновных полиоксикислот — бораты, хроматы, фосфаты и др. Вследствие образования поперечных связей разной прочности, даже при умеренных добавках этих реагентов, возрастают вязкость клейстера и устойчивость к нагреванию. При значительном увеличении числа поперечных связей вязкость клейстера, пройдя через максимум, снижается, крахмал теряет способность к набуханию и клейстеризации.

Особое значение имеет модифицирование крахмала с помощью фосфатов. Известны водорастворимые эфиры крахмала — моно- и дикрахмалофосфаты [23]. Фосфатирование ведется до умеренной сшивки эфирными мостиками со степенью замещения обычно 100—300. Эти продукты являются защитными реагентами — полиэлектролитами. Для их получения запатентовано много методов. Так Г. Ньюкомом предложено обрабатывать крахмал тринатрийфосфатом и содой или смесями ди- и монофосфатов с мочевиной. Однако растворимость этих производных крахмала при нагревании снижается. Г. Поровским описано также получение относительно термостойкого крахмального реагента действием смеси двухзамещенного натрий-ортофосфата, соды и диметилмочевины.

Во ВНИИБТ испытывались различные образцы фосфатных и формальдегидных крахмалов с варьирующими соотношениями воды, крахмала, модифицирующих агентов и мочевины. Она обладали большей защитной способностью, чем обычный крахмально-щелочной реагент. В особенности это относится к формальдегидному крахмалу. Он позволял сохранить водоотдачу насыщенных солью буровых растворов на уровне 5—7 мл даже после двухчасовой термообработки при 165—170° С, тогда как водоотдачи растворов, обработанных фосфатным и щелочным крахмалом, достигли 38—46 мл. Если растворимость последних при этом увеличилась до 82,5%, то у формальдегидного она составила лишь 44,6%, что позволяет сделать вывод о наличии у него значительно более прочных связей. После термообработки только формальдегидный крахмал дал положительную реакцию с йодом, остальные полностью гидролизовались и не могли противодействовать увеличению водоотдачи буровых растворов [67]. На основании этих опытов была предложена технологическая схема получения термостойкого формальдегидного крахмала путем обработки крахмальной суспензии 38% формальдегида и 0,3% мочевины в продолжение 3 ч с последующим высушиванием. Подобная технология положена в основу производства модифицированного крахмала в Польше, разработанного Б. Новицким с сотрудниками. Внедрение весьма перспективных формальдегидных крахмалов задерживают трудности ассимиляции этого производства на пищевых предприятиях, а также тот факт, что не всегда удается добиться достаточной растворимости продукта. В связи с этим значительный интерес представляет модифицирование крахмала путем

регулируемой деполимеризации, в частности получение декстринов.

Термин «декстрин» объединяет большую группу веществ, промежуточных между крахмалом и олигосахаридами, полученных кислотным, термическим, ферментативным методами или их комбинацией. В этом смысле термическая клейстеризация крахмала является, по существу, его декстринизацией. Обычно декстрины получают кислотной обработкой при нагревании. Декстринизация связана с укорачиванием цепей и разрушением молекулярных связей. Трудности регулирования уровня деструкции при этом весьма велики и обусловливают мнение А. Керра [42], что декстринизация является искусством. Попытка применить декстрин при обработке буровых растворов в Эмбенском районе, видимо, по этой причине не обнаружила преимуществ перед обычными крахмальными обработками.

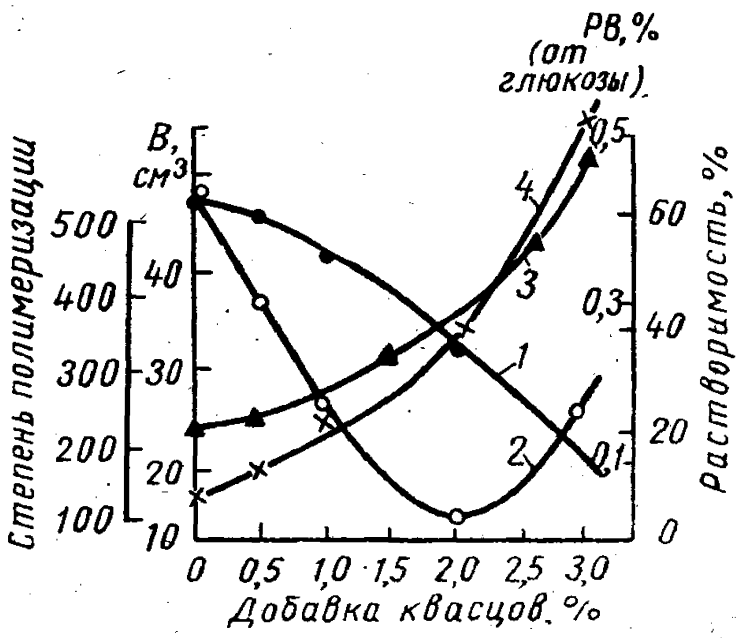


Рис. 31. Зависимость свойств модифицированного крахмала от добавки квасцов.

1 — степень полимеризации; *2* — водоотдача бурового раствора; *3* — редуцирующие вещества (РВ); *4* — растворимость в холодной воде.

По сравнению с продуктами, полученными высушиванием клейстеризованного крахмала, лучшие результаты дает высушивание суспензии его с добавками различных реагентов (буры, полифосфатов и т. п.). Эффективным оказался предложенный В. Э. Маркер в 1953 г. способ получения набухающего (растворимого) крахмала путем обработки крахмальной суспензии перед сушкой алюмокалиевыми квасцами. Как показали опыты ВНИИБТ и ЦНИИКП, защитные свойства реагента легко регулируются изменением добавки квасцов, вызывающих гидролиз гликозидных связей и деполимеризацию. На рис. 31 показано влияние этой добавки на основные свойства реагента — степень полимеризации, растворимость в холодной воде, число редуцирующих групп и водоотдачу соленого бурового раствора. Оптимальная добавка квасцов в пределах 1,5—2%. Квасцы во время сушки вызывают ослабление внутренней структуры зерен, их разрыхление, дезагрегирование высоковетвистого амилопектина и деструкцию крахмальных макромолекул, усиливающуюся с увеличением добавки и длительности высушивания. Модифицированный квасцами крахмал имеет степень полимеризации 300—380 и растворимость в холодной воде 31—38%. Степень полимеризации растворимой фракции — 90—120.

В процессе модифицирования квасцам приписывается роль катализатора (Е. К. Коптелова). Более вероятны, однако, химические взаимодействия, в которых соли алюминия выполняют этерифицирующую, а возможно, и комплексообразующую роль и в отличие от обычных декстринов дают поперечные связи. Бо́льшая часть их лабильна, легко распадается и вновь образуется, обусловливая тиксотропные и некоторые другие свойства клейстеров.

На эффективность химической обработки оказывает влияние также дисперсность реагента. Из рис. 32 видно, что оптимальна величина частиц до 0,15—0,10 мм. Более тонкое измельчение не повышает стабилизирующего действия растворимого крахмала.

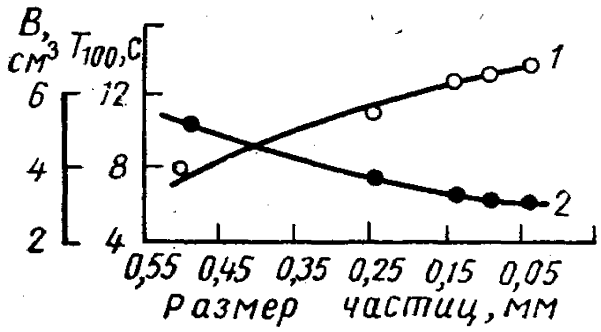


Рис. 32. Влияние степени измельчения модифицированного крахмала на водоотдачу и вязкость бурового раствора.

1 — вязкость; *2* — водоотдача.

Процесс модифицирования крахмала квасцами включает в себя получение 32—34%-ной суспензии, отделение белковых веществ, промывку на вакуум-фильтрах, перемешивание в реакторе с квасцами и содой, высушивание на вальцах при 150° С, измельчение и просев.

Большим недостатком крахмальных реагентов является ферментативная неустойчивость. Буровые растворы содержат большое количество микроорганизмов, попадающих в них из глины, воды, атмосферы и разбуриваемых пород [17]. Особенно богаты микрофлорой пластовые воды, содержащие бактерии: сульфатвосстанавливающие, денитрифицирующие, разлагающие нафтеновые кислоты и нафтенаты, сбраживающие углеводы и белковые вещества (Л. Е. Крамаренко). Содержащиеся в буровом растворе реагенты, особенно углеводные и таннины, являются питательной средой для этих микроорганизмов. Известны, по крайней мере, четыре группы ферментов, расщепляющих или трансформирующих гликозидные связи α-1,4. Это α- и β-амилазы, фосфорилаза, *Q*-фермент, превращающий связи α-1,4 в связи α-1,6, D-фермент и трансгликодазы, перемещающие эту связь вдоль цепи. Расщепление связей α-1,6, удерживающих ответвления, производится по В. Ве́лену группой R-ферментов. Результатом энзиматических процессов является упрощение макромолекулы вплоть до полной деградации. Источниками энзимов являются различные плесени, активизирующиеся при небольшом нагревании и зачастую сохраняющие жизнедеятельность даже при высоких температурах.

Для предотвращения загнивания в промысловой практике применяют увеличение pH до 11,5—12,0, засоление (не ниже 20%) и добавку бактерицидов. Хотя для большинства микроорганизмов, обитающих в буровых растворах, оптимальна среда с pH около 4—7, они могут сохранять жизнеспособность далеко за этими пределами.

Поэтому увеличение pH не всегда обеспечивает устойчивость реагентов. При кратковременном снижении щелочности вновь могут развиваться бурные энзиматические процессы. Применение этого метода встречает трудности, например, в присутствии хлоридов кальция и магния, реагирующих со щелочами и вызывающих падение pH. Зачастую вообще нежелательно чрезмерное повышение щелочности, сказывающееся на консистенции растворов, устойчивости стенок скважин, коррозии легкосплавных труб и т. п.

Засоление более эффективно, но также не радикально, поскольку существуют солестойкие разновидности бактерий. Андерсон и Смитс выделили из насыщенного солью раствора несколько видов галофильных бактерий. Один из них (*Basteriodes holomphilus*) разлагает крахмал до сахаров с выделением газа. Вызванное этим загнивание соленых буровых растворов отмечалось на скважинах Волгоградской области и в Туркмении. Выделяющийся газ оказался водородом, т. е. продуктом разложения крахмала бактериями маслянокислого брожения [67].

Наиболее часто применяется введение антисептиков, обычно формальдегида, фенола, крезола и их производных. Этот метод также не обеспечивает длительной устойчивости крахмальных реагентов, особенно при повышенной температуре. Даже систематические добавки антисептиков действенны лишь ограниченное время вследствие приобретения микроорганизмами иммунитета. Это вынуждает время от времени менять бактерициды. Накопление их в растворе вызывает коагуляцию и рост водоотдачи. Поэтому содержание антисептиков не должно превышать 1,2—2,4 л/м^3 [89].

Наряду с этим отмечается, что небольшие добавки формальдегида, помимо дезинфицирующего, оказывают общее улучшающее действие, повышая эффективность стабилизации крахмалом, особенно при повышенных температурах. Видимо, это связано как с ингибированием термоокислительной деструкции, так и с модифицирующей способностью формальдегида. Повышающими термостойкость добавками являются также фенольные реагенты, окисленный лигнин, лигносульфонаты.

Существен способ введения бактерицидов. Добавки непосредственно в буровой раствор менее эффективны, чем профилактическая обработка [156]. Поэтому большое значение приобретает производство модифицированных неферментирующихся крахмальных реагентов типа выпускающихся в США: «прескозы», обработанной раствором ортобензилпарахлорфенола (сантофена) в пропиловом спирте (В. Эшли), «миложела защищенного», обработанного параформальдегидом и лигносаном, «импермекса защищенного», обработанного полиоксиметиленом, и других [49].

Новые высокотоксичные бактерициды из класса галогенированных пиридиновых соединений — цетилпиридинхлорид, диоцид (смесь бромистого N-цетилпиридина и этанолмеркурхлорида), катапин (парадодецилметилбензилпиридиний хлорид), а также этанолмеркурхлорид исследовались во ВНИИБТ Т. И. Колесниковой [67].

Несмотря на снижение защитной способности крахмального реагента, даже в благоприятных для загнивания условиях, у буровых растворов, защищенных диоцидом или катапином, в продолжение месяца не было обнаружено ферментативного разложения. В связи с этим было предложено ввести в состав модифицированного квасцами крахмала 1% катапина. Ферментативной устойчивостью обладают также формальдегидный и цианэтилированный крахмалы, предложенные Г. Уолкером.

Применение модифицированного крахмала, в частности с антисептиками, имеет существенные преимущества перед клейстеризацией его на буровых из-за облегчения условий обработки, снижения расходов. Промысловый опыт применения модифицированного крахмала показал, что при этом экономится от 30 до 50% крахмала.

Сопоставление эффективности крахмального и других реагентов позволяет сделать вывод о его преимуществах при интенсивной солевой агрессии, если забойные температуры не слишком велики. Особенностью крахмала является устойчивая стабилизация при действии хлоридов одно- и двухвалентных металлов. Общее для всех защитных реагентов свойство разжижать насыщенные солью буровые растворы проявляется у крахмала не столь интенсивно, как, например, у КМЦ. Повышает стабилизирующую способность крахмала комбинирование его с другими реагентами, такими как КМЦ или гипан. В этом случае проявляется эффект взаимной стабилизации [36]. Подобно КМЦ, действие крахмальных реагентов может быть улучшено, по мнению Р. Салатиела, добавками сульфидов, полисульфидов или гидросульфидов щелочных металлов. Добавка 10—40% хроматов к частично окисленному крахмалу для бурения, модифицированному альдегидной обработкой, превращает его, как утверждает Д. Парк, из защитного реагента в понизитель вязкости. Действие крахмала улучшает сочетание его с окисленным петролатумом, создающим структуру у буровых растворов, насыщенных солью [62]. Термостойкость крахмальных реагентов повышают добавки оксила.

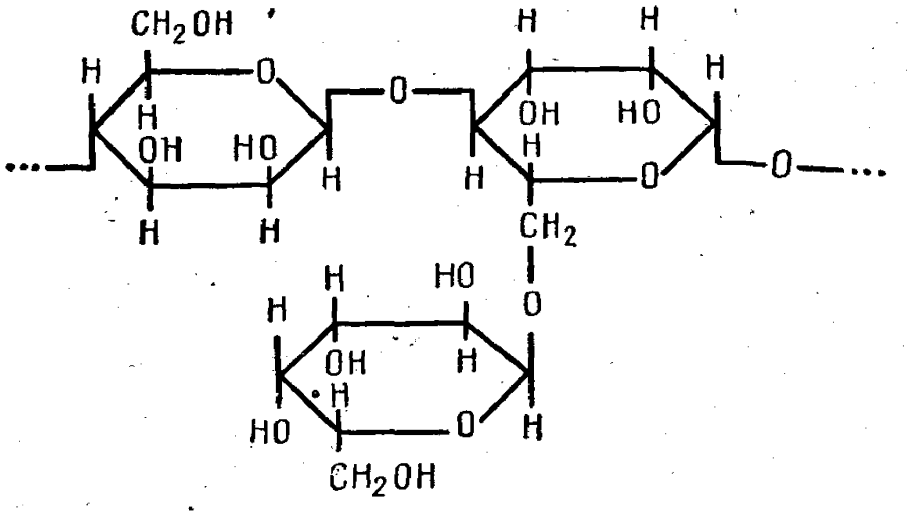
Эти свойства крахмала и сравнительно невысокая стоимость обусловили его значительное применение в бурении. В США в 1957 г. для обработки буровых растворов было израсходовано 27 тыс. т крахмала. Постепенно, по мере расширения ассортимента синтетических реагентов объем потребления крахмала сильно снизился. В Советском Союзе потребление крахмала составляет около 3 тыс. т, главным образом из-за ограниченных поставок пищевого сырья для технических целей. В связи с выпуском модифицированного крахмала Кабардинским заводом применение его возрастает.

Крахмальные реагенты в основном используются для стабилизации соленых растворов и борьбы с хлоркальциевой и хлормагниевой агрессией при забойных температурах не более 120—130° С. Несмотря на возрастание объемов бурения в солях, это ограничение сдерживает применение крахмала и остро ставит вопрос о его замене более стабильными синтетическими реагентами.

Реагенты на основе камедей

Некоторое распространение в качестве защитных реагентов получили природные водорастворимые смолы из класса камедей — гетерополисахаридов, образующихся в ряде растений и водорослей. В отличие от нерастворимых камедей они способны в воде набухать и давать вязкие растворы полимерного характера. Камеди являются солями высокомолекулярных кислот, состоящих из остатков гексоз, пентоз, метилпентоз и уроновых кислот. Существуют три группы камедей: нейтральные, кислые за счет остатков уроновых кислот и кислые за счет эфирносвязанных остатков серной кислоты.

Нейтральные камеди представлены главным образом галактоманнанами — полисахаридами, построенными из остатков *D*-маннозы и *D*-галактозы, и глюкоманнанами, состоящими из остатков *D*-маннозы и *D*-глюкозы. Они являются основой ряда реагентов для буровых растворов, полученных из эндоспермы семян вики, сои, льна, айвы, рожкового дерева, некоторых бобовых. Наиболее известна так называемая смола гуар (реагент «ло-лосс»), получаемая при помоле индийских бобов [128]. Водорастворимая фракция их содержит 63% маннозных и 35% галактозных остатков. Это светло-серый порошок, хорошо растворимый в горячей и холодной воде, дающий в 5—8 раз более вязкие растворы, чем крахмал. Действующим началом реагента является гуаран, повторяющийся фрагмент строения которого имеет вид:



Таким образом, гуаран представляет собой маннопиранозную цепь, к каждому второму циклу которой эфирными связями присоединен галактопиранозный остаток. Другими представителями этого вида камедей являются каробоганы и галактоманнаны [174].

Смола гуар получила применение в ряде районов США и Канады, главным образом в растворах с малым содержанием твердой фазы. Оптимальное pH реагента около 8. Гуар защищает растворы от солевой, хлоркальциевой и хлормагниевой агрессий, но неустойчив при высоких температурах и в пресных растворах требует введения антисептиков [151].

Кислые камеди, содержащие уроновую кислоту, представлены полисахаридами эксудатов растений и некоторых водорослей. Уроновые кислоты являются продуктами окисления моносахаридов, сохраняющих их структуру, но один из гидроксилов в них заменен карбоксильной группой. Одними из первых защитных реагентов стали камеди этого типа — смолы тропических растений: аравийская камедь (иначе гуммиарабик, суданская, кордофанская, турецкая смола, смола сенегальской акации), трагакант, трагазол (локуст бин), карайя (индийская смола), гатти, тала джангль и некоторые другие [139].

Реагент из гуммиарабика получают щелочной обработкой кальциевой соли арабовой кислоты, содержащейся в сенегальской акации. Исследование гуммиарабика методом ступенчатого гидролиза позволяет схематически представить строение его в соответствии с рис. 33. Сходны с ним другие природные смолы, но трагакант, в отличие от них, содержит не *D*-глюкуроновую кислоту, а *D*-галактуроновую.

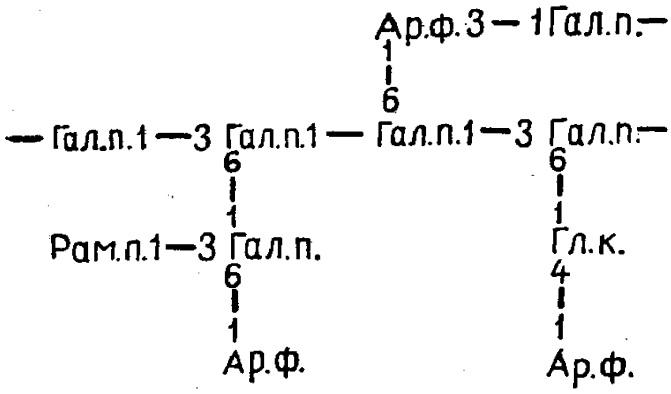
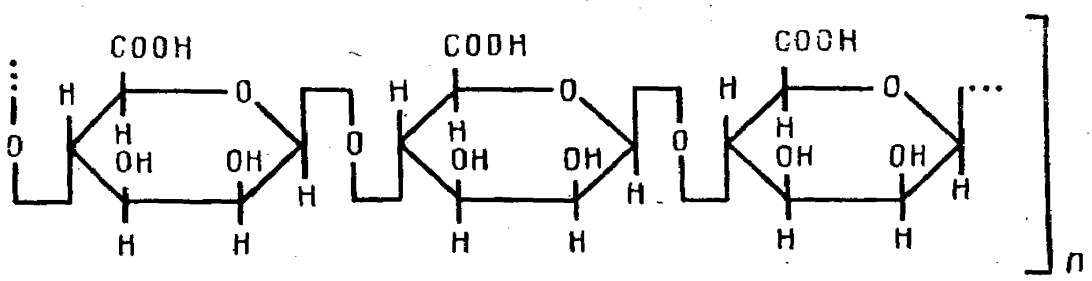


Рис. 33. Схема строения макромолекулы аравийской камеди.

Ар. ф. — арабофураноза; *Гал. п.* — галактопираноза; *Рам. п.* — рамнопираноза; *Гл. к.* — глюкуроновая кислота.

Природные смолы применялись главным образом в странах Ближнего и Среднего Востока как реагенты местного значения [169]. По защитному действию они, как указывают Г. Грей, Д. Фостер и Т. Чепмен, а также В. Крафт и Ф. Перкинс, неравноценны. Наиболее эффективна смола гатти, но она гидролитически неустойчива при высоких pH. Реагенты из смол термически нестойки и подвержены ферментативному разложению. В меньшей степени последнее относится к смоле гатти. В связи с развитием синтетических реагентов природные смолы как защитные реагенты в значительной мере потеряли свое значение, хотя имеется предложение Р. Вианта об их улучшении обработкой борными соединениями.

Производными кислых камедей являются также реагенты на основе альгинатов, получаемых из бурых морских водорослей (фукусовых, ламинарии, или морской капусты, пельвеции, цистозиры, аскофиллума и др.), в огромных количествах растущих в прибрежной полосе Белого, Черного морей и Тихого океана. Содержание в них альгинатов кальция и магния составляет от 13 до 40%. Активной частью реагентов, получаемых щелочной обработкой этих водорослей, являются натриевые соли альгиновой (водорослевой) кислоты. Она представляет собой спиралеобразную цепь из звеньев *D*-маннуроновой кислоты, скрепленных β-1,4 связями. Молекулярный вес ее находится в пределах 50 000—200 000 [173]. Структура одного звена имеет вид:



Альгиновая кислота является, по данным Ю. К. Новодранова, сильной кислотой. Щелочные соли ее хорошо растворимы, причем тем более, чем выше замещение. Нерастворимы аммонийные, кальциевые соли и соли тяжелых металлов. Альгинаты являются типичными полиэлектролитами с высокой коллоидно-химической активностью. Защитные свойства их ценятся в различных отраслях промышленности [30]. Неоднократно предлагалось использовать альгинаты и для обработки буровых растворов.

Могут быть использованы для этой цели и красные (или багряные) водоросли. В отличие от бурых водорослей, содержащих преимущественно кислые камеди гексуронового типа, красные водоросли (филофора, анфельция, цистозира и др.) содержат те же кислые камеди, но с первичными гидроксилами, более или менее этерифицированные серной кислотой. Представителями этой группы камедей являются фукоидин, карагенан и агар. Первый из них в значительных количествах встречается и в бурых водорослях (в частности фукусовых), являясь, вместе с фуциновой кислотой, спутником альгинатов, близким к ним по химической природе и строению и идентифицируемым йодной реакцией. В состав фукоидина входят *L*-фукоза, *D*-галактоза, *D*-ксилоза. Этот гетерополисахарид наиболее сильно этерифицирован: Практически все его первичные гидроксильные группы замещены, в то время как у другого важного представителя кислых камедей — агара связанной серной кислоты в 8—10 раз меньше.

Этерификация и ее уровень сильно сказываются на свойствах этих камедей. По мере увеличения степени этерификации, по данным В. С. Кобзаренко, уменьшаются вязкость и желирующая способность и растут адгезионные свойства. Н. А. Заворохина и В. Г. Бенькowский [34] установили, что вязкость растворов фукоидина в 4 раза меньше, а адсорбция на глинах в 3 раза больше, чем у альгината. По-разному действуют они и на глинистые суспензии. Фукоидин снижает водоотдачу пресных буровых растворов, но не влияет на их реологические свойства. Альгинат натрия меньше снижает водоотдачу, но интенсивно загущает растворы. Эти отношения меняются уже при небольшом засолении. Защитная способность фукоидина резко падает, а у альгинатов сохраняется, так же как и загущающие свойства. Рационально поэтому комбинирование фукоидина и альгинатов, как это и имеет место при использовании фукусовых водорослей. По мнению авторов, при стабилизации глинистых суспензий щелочным экстрактом этих водорослей действует сложный адсорбционный

механизм. Фукоидин избирательно адсорбируется на глинистых частицах, создавая переходный защитный слой, в то время как альгинат обеспечивает необходимую вязкость. В соленых средах, когда адсорбция фукоидина уменьшается, стабилизирующее действие его усиливается альгинатом, защищающим от коагуляционного влияния соли.

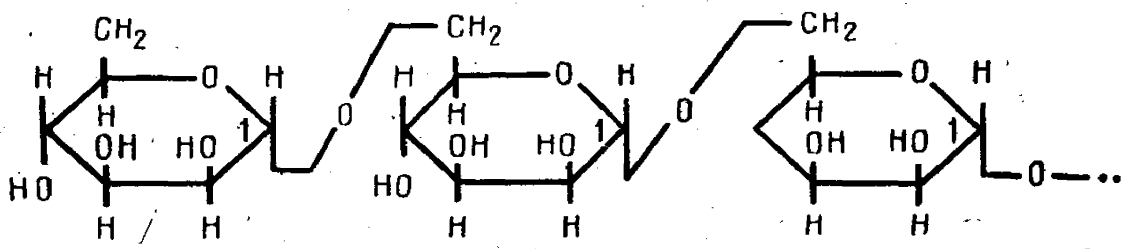
Другой защитный реагент из кислых сульфатсодержащих камедей может быть получен из агара (агар-агара), являющегося одним из лучших желирующих веществ. Источником агара и агароида служат агарофитовые водоросли. Агар содержит 10—20% воды, 1,5—4% минеральных веществ и 70—80% полисахаридов, *D*-глюкуроновую и пировиноградную кислоты, *D*- и *L*-галактозу, 3,6-ангидрогалактозу, пентозы и некоторые другие компоненты. Агар может быть фракционирован на агарозу и уже рассматривавшийся разветвленный полисахарид — амилопектин. Агароза — действующее начало агара, обусловливающая его ярко выраженные гелеобразующие свойства, является линейным полисахаридом, образованным чередующимися остатками β-*D*-галактопиранозы и 3,6-ангидро-α-*L*-галактопиранозы. Часть гидроксилов пиранозных колец при первичных атомах углерода этерифицирована серной кислотой. Уровни полимеризации и этерификации в большой мере определяют студнеобразующие свойства агара и агароида (В. С. Кобзаренко, С. А. Гликман).

Во ВНИИБТ исследовалась возможность применения агаровых реагентов. Из ряда агарофитовых водорослей, по С. И. Лебедеву и И. А. Ярцевой, наиболее перспективной оказалась черноморская филофора, содержащая значительные количества агароида. Реагент готовится экстрагированием агароида из водорослей при нагревании и последующей обработкой 3,5—4% щелочи. Как обычно, обработка реагентом до засоления предпочтительнее, но во всех случаях соль вызывает интенсивное загустевание, которое при небольшом содержании твердой фазы может быть снижено реагентами-понизителями вязкости, например хромлигносульфонатами. Помимо не слишком высокого защитного действия, недостатками реагента являются низкая концентрация в нем активного вещества (около 5%), что вызывает необходимость больших добавок (до 30% от объема раствора), и ферментативная неустойчивость. Кроме того, сам процесс приготовления реагента — длительный и громоздкий — сопряжен с большими потерями агароида (до 40%).

Опыты применения реагентов из альговых, фукусовых и других водорослей проводились в разных странах. Во Франции с реагентом из фукусовых водорослей в 40-е годы в условиях дефицита других защитных реагентов было пробурено около 30 скважин [132]. Проводились подобные работы и в СССР [95]. Реагент готовился из высушенных и измельченных водорослей путем обработки каустиком или кальцинированной содой. Оценивая опыт применения реагентов из природных смол и водорослей, необходимо отметить их пониженную эффективность по сравнению с обычными защитными реагентами.

Декстран и другие биополимеры

Высокой защитной способностью обладает декстран — полисахарид, получаемый из сахарозы путем микробиологического синтеза. Действием бактерий *Leuconostoc mesenteroides* или бесклеточных энзимов, выделенных из культур этих микроорганизмов, от сахарозы отщепляется фруктоза, а остатки глюкозы соединяются α-1,6-гликозидными связями в полимерные цепи. Связи ветвлений находятся в α-1,4-, α-1,3- и α-1,2-положениях. Схематически участок цепи молекулы декстрана имеет такой вид:



В зависимости от синтеза различными видами и штаммами бактерий декстран отличается по составу и свойствам. Молекулярный вес полимера может колебаться между $3 \cdot 10^4$ и $9 \cdot 10^7$. Оптимальными пределами степени полимеризации реагента для бурения являются $2 \cdot 10^5$—10^6, что соответствует вязкостям 5%-ных водных растворов декстрана 5—100 спз по Геплеру [154].

Декстран широко используется в медицинских целях [90]. Так, в качестве заменителя плазмы крови применяется отечественный препарат полиглюкин. Декстран с различными уровнями сшивки макромолекул и соответственно разными диаметрами поровых каналов применяется в физико-химических исследованиях для гельфильтрации (сефадексы) [148].

Получение декстрана сводится к ферментативной обработке раствора сахарозы в течение 24—48 ч, после чего образовавшийся декстран высаживается метанолом, высушивается и измельчается. В США предложено модифицирование декстрана обработкой формальдегидом (Л. Бейли и др.). Полученная смола «вискоба» более гидрофильна, лучше набухает и ферментативно устойчива [155].

Макромолекулы декстрана обладают неупорядоченной структурой, имеют большое число свободных ОН-групп, вследствие чего водородными связями образуют ассоциаты с растворителем. При этом стабилизируются их конформации, имеющие, как показал К. Эберт, вид плоской спирали.

Защитные свойства декстрана изучались В. Клиппом [66]. Им было установлено, что водоотдача насыщенных солью буровых растворов до 100° С лучше снижается КМЦ, а в температурном интервале 100—130° С — декстраном. Преимущества декстрана усиливаются, если в насыщенных солью растворах присутствует хлористый магний. По сравнению с крахмалом декстран незначительно повышает термостойкость, приблизительно до 140—150° С. Вначале он

загущает соленые буровые растворы, но затем, как и у других защитных коллоидов, отмечается прогрессирующее стабилизационное разжижение, правда замедленное по сравнению с КМЦ.

Эти выводы были подтверждены опытом промышленного применения декстрана в ГДР при прохождении соленосных отложений цехштейна. Декстран позволял утяжелять соленые буровые растворы до 2,1 гс/см^3 и поддерживать низкие водоотдачи, несмотря на значительные содержания хлористого магния (от 4,5 до 19%). Величина добавок реагента в зависимости от содержания магниевых солей и требований к водоотдаче колебалась между 2,5 и 3,5%. Устойчивость стабилизации декстраном характеризуется низкими расходами его — 6,4 кг/м.

Наши исследования показали, что преимущества декстрана перед крахмальным реагентом не очень велики. Это обстоятельство и необходимость использования для приготовления реагента ценного пищевого продукта — сахара делают неперспективным его промышленное производство и применение в бурении.

В последние годы разработаны новые биополимеры для обработки буровых растворов. К ним принадлежит реагент ХС, получаемый действием бактерий *Xantahmonas campestrie* на полисахариды [130, 161]. Этот реагент применяется в растворах с малым содержанием твердой фазы. Он стабилизирует и загущает эти растворы, создавая возможность утяжеления. В то же время, вследствие высокой тиксотропии в призабойном пространстве при больших скоростях интенсивно снижается вязкость, восстанавливающаяся до исходной при движении за трубами. Реагент устойчив к соли и гипсу и обеспечивает термостойкость растворов до 150° С. Недостатками его является сравнительно высокая водоотдача (более 12 мл по нормам API) и ферментативная неустойчивость, требующая введения бактерицидов.

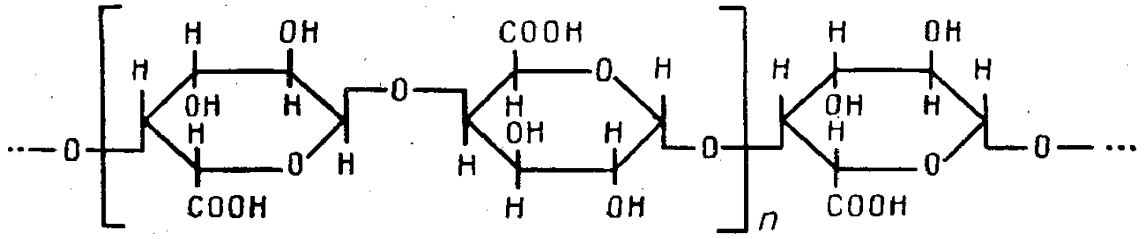
Близкий к нему биополимер под названием «полисахарид В-1459» получается при действии на раствор глюкозы, содержащий питательную среду — азотистые вещества и кислый ортофосфат натрия тех же бактерий *Xantahmonas*, и последующей нейтрализации. Единовременная добавка реагента составляет 0,03—1,5%; так как при этом снижается pH, одновременно вводят гидрат окиси магния, обеспечивающий поддержание pH в пределах 8—9,2. По данным К. Паркса, реагент снижает водоотдачу и длительное время (7—14 дней) удерживает ее стабильной даже при 135° С.

Реагенты на основе структурных полисахаридов

В ряду возможных защитных реагентов для буровых растворов отдельное место занимает группа гомополисахаридов, близких по строению к целлюлозе и содержащих активные функциональные группы. Все они являются структурными (опорными) углеводами

организмов растений и животных, обусловливающими прочность стенок клеток. К числу их относятся пектиновые вещества, лихенин и хитин.

Пектиновые вещества являются комплексом производных полигалактуроновой (или пектовой) кислоты, фрагмент цепи которой может быть выражен формулой:



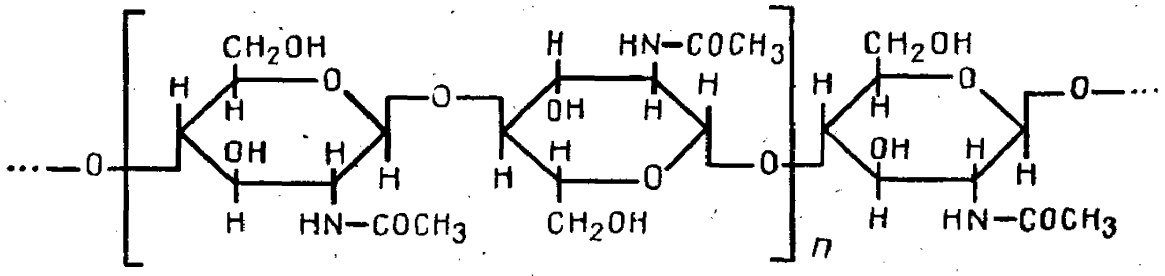
Пиранозные циклы остатков *D*-галактуроновой кислоты соединены α-1,4 гликозидными связями в длинные цепи, которые являются основой всех пектиновых веществ. К ним относятся соли пектовой кислоты — пектаты. У эфиров ее, полученных метилированием части карбоксильных групп (пектинов), их солей (пектинатов), а также у нерастворимых высокомолекулярных протопектинов, молекулы пектина сшиты между собой и с другими полиозами, в частности с целлюлозой, а также с белковыми молекулами.

Пектиновые вещества распространены в тканях растений и некоторых водорослей. В альбеде — белой части кожуры цитрусов — содержание их доходит до 30%, в других случаях составляет лишь доли процента [174]. Значительные количества пектиновых веществ — остатков клеточного материала свеклы находятся в жоме — отходе сахарного производства.

Известный интерес представляют пектины и пектинаты, растворяющиеся в воде с образованием плотных гелей. Полностью метилированная пектовая кислота содержит около 14% метоксилов, но природные продукты содержат и карбоксильные группы. В зависимости от того, метилировано больше или меньше 50% карбоксильных групп, различают *H*- и *L*-пектины, отличающиеся коллоидно-химической и желирующей активностью. Щелочные пектины хорошо растворимы, поскольку солеобразующий одновалентный катион связан лишь с одной полимерной цепью остатков *D*-галактуроновой кислоты. Пектины разрушаются щелочами и легко подвержены термоокислительной и ферментативной деструкции. Фермент пектинэстеразы каталитически расщепляет эфирные связи с выделением карбоксильных групп и метанола. Фермент полигалактуроназы гидролизует гликозидные связи. Подобная лабильность пектинов обусловливает их неперспективность как защитных коллоидов. С. С. Филатов с сотрудниками в 1957 г. предлагал использовать пектин, экстрагируемый из жома свеклосахарного производства. Проверка реагентов на основе пектина во ВНИИБТ показала их невысокую защитную способность.

Имеются указания на использование для стабилизации буровых растворов реагента из исландского мха — лишайника, распространенного на побережьи северной Атлантики [89]. Действующим началом этого реагента является полисахарид лихенин. В молекуле его бо́льшая часть ангидроглюкозных циклов скреплена β-1,4′ связями, имеются, однако, и β-1,3′ связи. При гидролизе лихенин образует *D*-глюкозу. Он растворяется в горячей воде, что, видимо, связано с его сравнительно невысокой степенью полимеризации (молекулярный вес — 10 000—37 000). При кипячении исландский мох поглощает 20—30 объемов воды и превращается в клейкий гель. Коллоидный раствор, образующийся при дальнейшем разбавлении, обладает свойствами защитного коллоида.

Защитный реагент может быть получен также из хитина — аминополисахарида, из которого построены панцири насекомых, ракообразных и некоторых грибов. Он образован остатками *N*-ацетилглюкозамина, соединенных β-1,4-гликозидными связями, и имеет структурную формулу:



Хитин нерастворим в воде, органических растворителях, реактиве Швейцера и весьма стоек к щелочам. При кислотном гидролизе он расщепляется с образованием глюкозамина. Фермент хитаза разлагает хитин и образует *N*-ацетилглюкозамин. Сравнительная устойчивость хитина делает перспективной модифицирование его для получения защитных реагентов. С этой целью Р. Джонсоном были предложены водорастворимые эфиры хитина — аналоги соответствующих эфиров целлюлозы: хитинсульфат, карбоксиметилхитин, карбоксиэтилхитин. Испытания этих продуктов при стабилизации соленых буровых растворов оказались обнадеживающими. Тем не менее, оценивая реагенты, полученные из структурных углеводов типа пектина, лихенина или хитина, необходимо отметить, что все они, как правило, не имеют преимуществ перед реагентами на основе эфиров целлюлозы или крахмала и по эффективности значительно им уступают.

Целлюлозо-пентозано-лигниновые реагенты

В качестве защитных реагентов для буровых растворов неоднократно предлагались щелочные экстракты из различных растительных отходов и дикорастущих растений. Действующим началом такого рода продуктов являются смеси щелочерастворимых фракций цел-

люлозы (гемицеллюлоза), лигнина, пентозанов, некоторое количество дубильных веществ и крахмалоподобных продуктов. Перспективность использования в качестве сырьевой базы дикорастущих растений и растительных отходов вызвала большое число различных предложений, но промыслового применения они практически не нашли.

В. Г. Беньковский с сотрудниками предлагал для понижения водоотдачи щелочной экстракт из измельченного камыша. Последний содержит до 50% целлюлозы, 30% пентозанов и 20% лигнина [112]. По-видимому, используются стабилизирующие свойства щелочной гемицеллюлозы — ряда связанных с лигнином сравнительно низкомолекулярных гетерополисахаридов (глюкоманнанов и галактоглюкоманнанов, арабаногалактанов, глюкуроноарабогалактанов) и гомополисахаридов (группа ксиланов), а также ксилозы и уроновых кислот. Действие реагента усиливают добавками 30—40% ПФЛХ, которые сами обладают способностью снижать водоотдачу. Так как стабилизирующая способность щелочной гемицеллюлозы очень мала, необходимы большие добавки реагента, до 8,5—10% (по сухому веществу). Из них 3,5—5% приходится на камыш, 3,5—2,5% — на каустик и 3,0—2,5% — на ПФЛХ [95].

Близки к этому реагенту щелочной продукт, полученный Г. М. Гевиняном и Г. Я. Дедусенко, из древесных опилок, а также экстракты — соломощелочной и хвойнощелочной [96, 106, 81], щелочные вытяжки дикорастущих растений — рогозы, клубнекамыша, земляного миндаля, бонгардии и др. [120], из муки конского каштана, желудей, шишек, ели, сосны, пихты (М. А. Гейман и Р. А. Фридман). Все эти реагенты не имеют преимуществ перед УЩР, и в ряде случаев значительно ему уступают. В агрессивных средах защитными способностями они не обладают, в отличие от реагента из природного крахмалоноса — эремурана, предложенного В. П. Мартыненко.

Ряд реагентов из растительных отходов был разработан А. К. Мискарли с сотрудниками [76]. К их числу относятся: реагент из стеблей и коробочек хлопчатника, стеблей табака, экстракты из гранатных и виноградных выжимок. Эти реагенты также содержат значительные количества гемицеллюлоз, щелочерастворимые фракции лигнина, пентозаны, в некотором количестве опорные углеводы типа пектина, дубильные вещества и смолы. Защитные свойства их невысоки. По способности снижать водоотдачу они могут быть расположены в ряд: УЩР > экстракт хлопчатника > гранатовый экстракт > > экстракт табака. Для соленых сред эти реагенты также непригодны. В связи с их ферментативной неустойчивостью (особенно реагентов из виноградных и гранатных выжимок), они требуют введения бактерицидов.

То, что эти реагенты практически не получили распространения, связано с их недостаточной защитной способностью и рядом организационных и технических трудностей сбора дикорастущего сырья и его переработки.

СИНТЕТИЧЕСКИЕ РЕАГЕНТЫ

Наряду с реагентами из природных материалов и продуктов их модифицирования, последнее время все большее распространение получают реагенты синтетического происхождения. Применение этих продуктов открывает возможности получения реагентов заданного состава и свойств в соответствии с требованиями бурения. К числу синтетических реагентов для буровых растворов принадлежат акриловые полимеры, синтетические смолы, оксиэтилированные фенолы, некоторые поверхностно-активные вещества и другие продукты, количество которых быстро увеличивается.

Акриловые полимеры

Защитные реагенты на основе акриловых полимеров являются весьма эффективными стабилизаторами буровых растворов. С 1949 г., когда они впервые были применены в бурении, ассортимент их сильно вырос и насчитывает в настоящее время более десятка разновидностей. В большой мере это связано с тем, что акриловые реагенты придают буровым растворам значительную солестойкость и термостойкость. Все они являются карбоцепными сополимерами линейного строения, содержащими в различных соотношениях карбоксильные, амидные, а зачастую и другие функциональные группы. В их состав могут входить также различные органические и неорганические радикалы.

Наиболее распространены акриловые реагенты, получаемые гидролизом полиакрилонитрила или полиакриламида — продуктов полимеризации нитрила акриловой кислоты. Промышленное значение имеют три способа получения этого мономера: дегидратация этиленцианги дрина, получаемого взаимодействием окиси этилена с синильной кислотой (стадии *I* и *II* на рис. 34); присоединение синильной кислоты к ацетилену в присутствии катализатора и совместное каталитическое окисление пропилена и аммиака.

Полимеризация нитрила акриловой кислоты производится в водной среде под действием окислительно-восстановительной инициирующей системы (персульфат калия и гидросульфат натрия) по свободно-радикальному механизму (стадия *III* на рис. 34). Образующийся полиакрилонитрил представляет собой аморфный полимер с молекулярным весом 40 000—70 000, с цианогруппами преимущественно в положениях 1, 3. Щелочным гидролизом его при температуре, близкой к кипению, получают защитный реагент — гипан (стадия *IV* на рис. 34). Цианогруппы превращаются сначала в амидные, затем карбоксильные, но не полностью из-за стерических и полярных факторов. Равновесное состояние в конце реакции характеризует образование сополимеров — акрилата натрия, акриламида и акрилонитрила в соотношениях, зависящих от количества взятой для омыления щелочи. Согласно Б. Олдгему и П. Кропу, при отношениях полиакрилонитрила и щелочи 1 : 0,66 степень гидролиза

80%; при отношениях 1 : 1 и 2 : 1 степень гидролиза соответственно 83 и около 93%. По мере увеличения степени омыления соотношения между сополимерами смещаются в сторону увеличения содержания акрилата. При гидролизе эквимолярным количеством щелочи акрилат, акриламид и акрилонитрил приблизительно относятся как 8 : 1 : 1. Максимуму защитных свойств соответствует некоторое оптимальное соотношение между сополимерами. Полиакрилат натрия

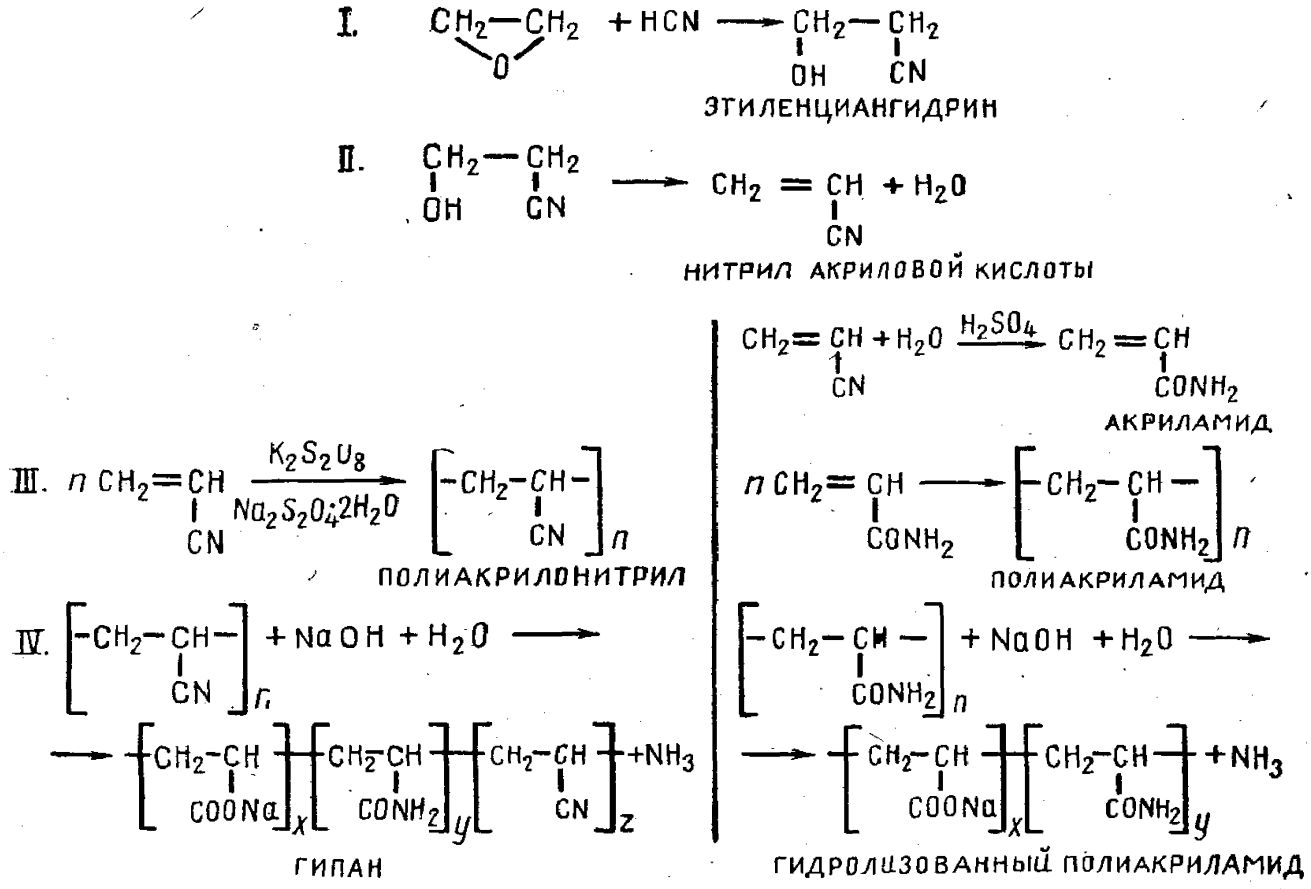


Рис. 34. Схема получения гипана и гидролизованного полиакриламида.

имеет сравнительно невысокую защитную способность. Небольшие количества акриламида увеличивают ее, хотя сам полиакриламид интенсивно коагулирует суспензии, на чем основано использование его при обогащении руд, креплении грунтов, структурировании почв и т. п. Оптимальный кислотно-амидный баланс зависит от состава дисперсионной среды бурового раствора, в частности его минерализации. Этому оптимуму соответствует отношение полиакрилонитрил: щелочь, равное 1 : 0,7, когда достигаются минимальные водоотдачи. Это отношение взято за основу при производстве гипана, хотя оно вызывает повышение вязкости реагента по сравнению с отношением 1 : 1. Снижение добавок щелочи ниже 0,6—0,7 моля нецелесообразно из-за более длительного и трудно осуществимого гидролиза и образования густых и неоднородных масс.

Подобные сополимеры получаются и при гидролизе полиакриламида. Чаще всего это делают обработкой нитрила акриловой кислоты

крепкой серной кислотой и последующей полимеризацией образующегося акриламида $CH_2=CHCONH_2$ в водной среде в ред-оксисистеме (персульфат калия, гидросульфит натрия и триэтаноламин) при умеренном нагревании. Практическое значение имеет также получение полиакриламида кислотной обработкой полиакрилонитрила. Готовый полиакриламид является высоковязким, легко гидролизующимся гелем с молекулярным весом 500 000 и более. Щелочное омыление дает продукт, подобный гипану, но без цианогрупп и обычно с большей степенью полимеризации (см. рис. 34). Последнее обстоятельство обусловливает повышение защитной способности, но вызывает трудности переработки и гидролиза высоковязких продуктов и получение весьма разбавленных (0,5—1,5%-ных) малоподвижных растворов реагента. Применение его в таком виде технологически неудобно и вызывает загущение буровых растворов. Стоимость гидролизованного полиакриламида выше, чем гипана. По всем этим причинам при выборе акрилового реагента для практических целей химической обработки предпочтение было отдано гипану.

Существуют и другие методы получения водорастворимых акриловых полимеров. Б. Олдгем и П. Кропа, а также Р. Морган указывают, например, на полимеризацию акриловой кислоты с последующей нейтрализацией полученного продукта, сополимеризацию акриловой кислоты с акриламидом и другими мономерами и т. п. В СССР основные количества акриловых реагентов готовят щелочным гидролизом полиакрилонитрила [69]. Так получают и другие разновидности гипана, в том числе предложенную С. Зайнутдиновым и К. С. Ахмедовым под шифром К-4.

Эффективность акриловых реагентов связана с особенностями их состава и строения. В отличие от реагентов на основе полисахаридов с их нестойкими эфирными и гликозидными связями у акриловых полимеров цепи скрепляются прочными связями углерод — углерод. Это придает им большую энзиматическую, гидролитическую и термоокислительную устойчивость. Существенно и расположение функциональных групп непосредственно у главной цепи, а не в связи с циклическими группировками, как у крахмала или КМЦ. Малые размеры заместителей (группы CN, CH_2, COOH) и высокая их полярность обеспечивают гибкость полимерных цепей и их развернутые конформации, наиболее выгодные с точки зрения химической обработки и легко регулируемые изменениями pH. Содержание большого числа активных групп, различных по своей природе, и атомов водорода с повышенной способностью к образованию водородных связей обусловливают своеобразие коллоидно-химических свойств реагента и его многофункциональность. С этим связана и склонность полиакрилатов к взаимодействию с щелочноземельными и другими металлами. Большое значение имеет структура макромолекул — распределение в них отдельных звеньев. Для промышленного продукта характерно неупорядоченное строение и размещение функциональных групп.

Исходя из общих соображений, можно рассчитать размещение

функциональных групп вдоль цепи. Подобным же образом могут быть рассчитаны средние размеры макромолекул. Так, для сополимера с молекулярным весом 20 000, состоящего из 68% акрилата и 32% акриламида, протяжение ее 150Å, что характеризует сжатое состояние макромолекулы, поскольку суммарное расстояние между углеродными атомами основной цепи 700 Å [164]. При pH 9,5 цепи приобретают развернутые конформации. В соответствии с формулой Флори, эффективный размер рассмотренной выше макромолекулы составляет 2000 Å. Эти расчеты согласуются с электронномикроскопическими наблюдениями, свидетельствующими о развернутой форме макромолекул щелочных полиакрилатов, возникающей под влиянием отталкивания одноименных зарядов, периодически повторяющихся вдоль цепей. Снижение полярности, вызываемое, например, понижением pH, обусловливает свернутую конформацию гибких цепей в виде глобул.

В ряду понизителей водоотдачи одно из первых мест по эффективности принадлежит гипану, особенно при больших соленостях раствора. Однако наиболее целесообразно применение его при высоких забойных температурах, когда снижение водоотдачи минерализованных растворов затруднено. Стабилизирующая способность гипана показана в табл. 17.

Таблица 17

Стабилизирующие свойства защитных реагентов при высоких температурах

Состав раствора, % вес					Термообработка динамическая		Показатели растворов после охлаждения		
глина	соль	КМЦ	гипан	метас	температура, °С	время, ч	T_{100}	θ_1/θ_{10}	B
30	—	—	—	—	—	—	«Не течет»	>200	26,0
20	20	2	—	—	—	—	То же	>200	1,5
20	20	2*	—	—	200	5	»	>200	29,0
20	20	—	2,0	—	—	—	»	>200	2,8
20	20	—	2,0	—	200	5	20	10/25	15,0
30	—	—	0,5	—	250	5	8	18/19	0,9
20	20	—	—	1,0	—	—	20	0/0	6,0
20	20	—	—	1,0	200	5	20	0/0	9,0
30	—	—	—	0,5	250	5	17	34/34	4,2

* КМЦ разлагается. Раствор вспенен.

Уже небольшие добавки гипана, порядка 0,5—0,75%, позволяют удерживать водоотдачу на низком уровне даже после интенсивной термообработки. Наибольший эффект достигается при pH 10—12, когда макромолекулы реагента имеют оптимальные конформации. При еще больших значениях pH или, наоборот, при pH, близком к 7, реагент может оказывать даже коагулирующее действие. По мере увеличения солености добавки реагента должны быть увеличены, но даже при насыщении солью они не превышают 1,5—2%.

Динамические водоотдачи буровых растворов, обработанных гипаном при высоких и обычных температурах, существенно различаются. Они возрастают по мере нагревания у соленых растворов, обработанных гипаном, и при 200° С могут возрасти в 10—30 раз. Однако после остывания водоотдачи вновь приближаются к исходным, превышая их на 5—10 мл. Подобная обратимость свидетельствует о конформационном характере изменений — сворачивании, глобулизации макромолекул при нагревании и распрямлении их в результате охлаждения.

Тем не менее, значительная термостойкость гипана, обусловленная прочностью связей углерод — углерод в главных цепях, ограничена термостойкостью боковых групп, особенно амидных. При 175° С становится заметной их термическая деструкция и переход в имиды, сопровождающийся выделением аммиака и образованием трехмерных структур [87]. При более высоких температурах и более длительных или многократных термообработках накапливаются изменения, связанные с деструкцией макромолекул и усилением гидролиза. Термообработка водных растворов гипана снижает вязкость их в 2—4 раза, что соответствует уменьшению молекулярного веса и стабилизирующего действия. В этих условиях активизируется также гидролитическое влияние свободной щелочи, 2—4% которой находится в реагенте. Возрастание содержания акрилата натрия, обладающего, как указывалось, невысокой стабилизирующей способностью, не улучшает защитные свойства реагента, особенно при минерализации. Поэтому повышение температуры требует более частых обработок соленых буровых растворов или комбинирования гипана с другими реагентами. В пресных условиях термодеструкция гипана протекает довольно медленно. Как показали наши опыты, гипан успешно снижает водоотдачу пресных растворов даже при нагревании до 250° С.

Как и другие защитные реагенты, гипан загущает пресные растворы и вызывает стабилизационное разжижение соленых. В пресных средах это сопровождается сильным ростом эффективной вязкости, а в соленых — не менее сильным падением предельного статического напряжения сдвига. Однако характерным свойством гипана, отличающим его от КМЦ, является усиление стабилизации по мере увеличения содержания твердой фазы.

На механизм защитного действия акриловых полимеров существуют различные взгляды. Одни авторы считают, что они удерживаются на глине молекулярными силами [164] или водородными связями, другие, что это происходит за счет особых «периферийных» комплексов [133]. Наши исследования показывают, что для процесса стабилизации не менее важно образование сопряженных полимер-глинистых структур, частично разрушающихся при засолении вследствие глобулизации макромолекул реагента и усиления адсорбции его на глине, как это видно из рис. 35. Таким образом, представления о механизме защитного действия, предложенные для КМЦ, могут быть распространены и на акриловые реагенты.

Акриловые полимеры занимают видное место в практике химической обработки буровых растворов. В Советском Союзе общий расход их для этой цели составил в 1970 г. более 1000 т, главным образом гипана, и имеет тенденцию к дальнейшему расширению. Технические условия на гипан приведены в табл. 18. За рубежом реагенты подобного рода выпускаются под названиями: хайпан, кило, сайпан, жерол АСХ и др.

Гипан выпускается в настоящее время в виде 8—10%-ного водного раствора, что затрудняет его транспортировку и хранение. В то же время высушивание гипана даже в самых мягких условиях ведет к снижению качества реагента, что, видимо, связано с форсированием гидролиза, возникновением поперечных связей и трехмерных структур. Разработанная во ВНИИБТ технология предусматривает предварительную нейтрализацию гипана перед высушиванием и последующую щелочную обработку при растворении. Хорошие результаты дает и щелочная обработка раствора гипана, высушенного без нейтрализации.

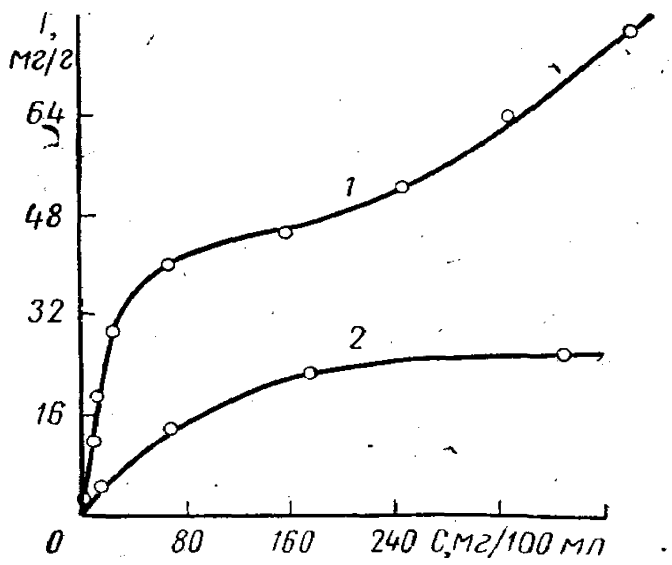


Рис. 35. Изотермы адсорбции гипана из 1%-ной суспензии асканге ля в присутствии 1% соли.
1 — при 20 и 100° С; *2* — при 150° С.

Процессы, происходящие при полимеризации и гидролизе гипана, частично продолжаются и в его растворе при хранении и применении. Вязкость 1%-ного раствора гипана после 100 дней хранения в стальных бочках снизилась с 17 до 13 спз, а водоотдача обработанных им буровых растворов возросла с 3,5 до 8 мл. Еще более ухудшается качество реагента при замораживании

Таблица 18

Технические показатели гипана
(по МРТУ 6-01-166-67)

Показатели	Гипан-1	Гипан-0,7
Агрегатное состояние	Вязкая жидкость	
Цвет	От желтого до темно-коричневого	
Посторонние примеси	Допускается небольшое количество механических примесей	
Сухой остаток, %	10	8
Вязкость 1%-ного водного раствора, спз	10—22	22—40
Водоотдача стандартного бурового раствора, обработанного гипаном, мл	9	7

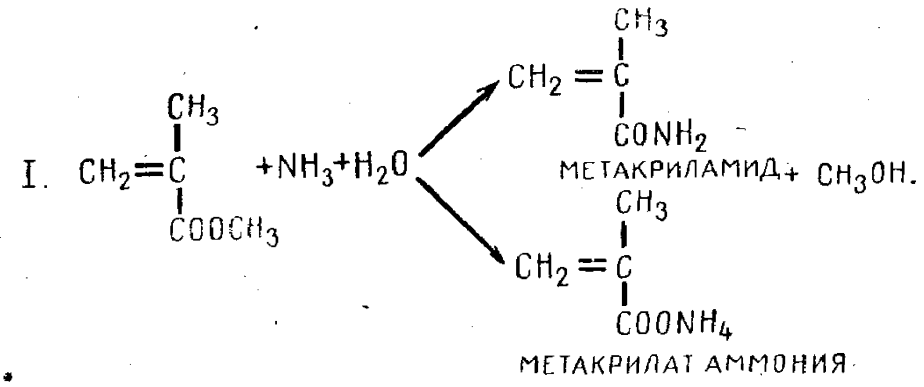
и оттаивании. Эти факты дополнительно характеризуют необходимость сушки гипана.

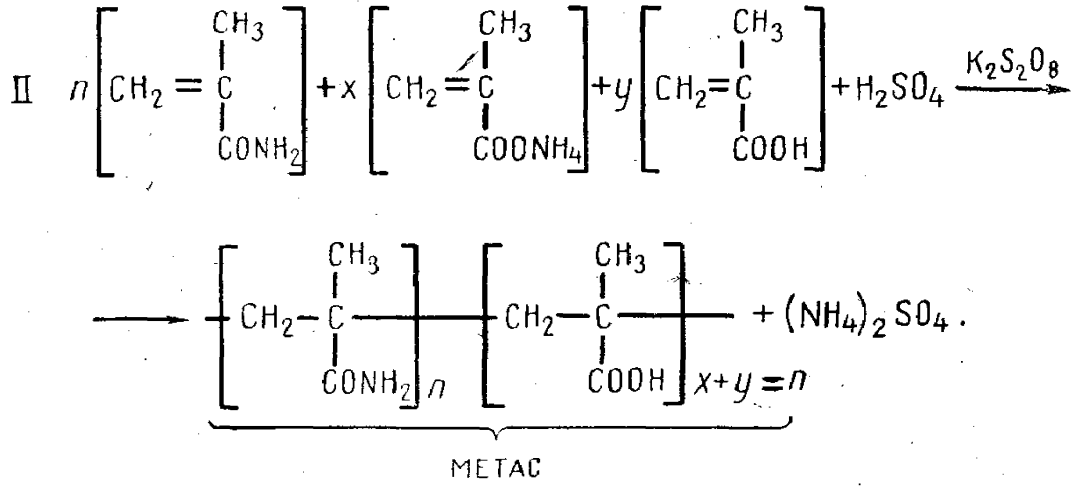
Как указывалось, известное применение наряду с гипаном имеет гидролизованный полиакриламид, исследования которого с 1960 г. проводятся И. Д. Фридманом, У. Л. Скальской и В. С. Беньковским с сотрудниками. Реагент этот в заводских условиях не производится, и гидролиз полиакриламида осуществляется непосредственно на месте потребления. В связи со значительной вязкостью реагента растворы его содержат не более 1—2% сухого вещества и могут применяться для обработки буровых растворов, содержащих не более 22—24% твердой фазы, и требуют добавок понизителя вязкости — триполифосфата или гексаметафосфата натрия. Реагент под названием РС-2 содержит полиакриламид, каустик и полифосфат в соотношении 1 : 1 : 1 вес. ч. (в пересчете на сухие вещества). Продуктом гидролиза является высоковязкий сополимер акриловой кислоты и акриламида. Добавки его в пределах 0,0015—0,04% к растворам с малым содержанием твердой фазы оказывают, согласно Д. Ламмусу и Д. Андерсону, ингибирующее действие, предотвращают переход выбуренной породы во взвешенное состояние и способствуют осаждению ее в очистной системе. Следует отметить также предложение Д. Галлуса, Д. Ламмуса и Д. Фокса применять негидролизованный полиакриламид как реагент-коагулятор, улучшающий очистку воды, используемой в качестве бурового раствора. По И. Д. Фридману и Е. Д. Щеткиной добавки полиакриламида, порядка сотых и тысячных долей процента, недостаточные для коагуляции суспензии, оказывают на нее улучшающее действие. Более значительные добавки полиакриламида в малоглинистых и безглинистых растворах могут оказывать загущающее действие [159]. А. И. Бережным и П. Г. Кулагиным предлагалось также применять полиакриламид в качестве вязкой промывочной среды, которая может утяжеляться различными солями.

Многими исследователями делались попытки увеличить ассортимент акриловых реагентов. При этом имелось в виду, сохраняя положительные стороны этих реагентов — прочные карбоцепные связи и активные функциональные группы, получить новые преимущества — расширить сырьевую базу, улучшить защитные свойства и т. п.

В связи с дефицитностью нитрила акриловой кислоты был синтезирован ряд продуктов на основе метакриловой кислоты и других акриловых производных. В числе их Э. Г. Кистером и Д. Е. Злотником были получены и исследованы на буровых растворах водорастворимые полимеры метакриловой кислоты и ее натриевой соли, а также сополимеры с метилметакрилатом, акриламидом и метакриламидом в различных соотношениях. Все синтезированные продукты в той или иной мере защищают глинистые суспензии от солевой агрессии. Сополимеры метакриловой кислоты и метилметакрилата при отношениях в пределах 70 : 30—50 : 50 эффективно снижают водоотдачу. Однако недостатком их, так же как и полиметакрилата, является пенистость.

Более перспективны высшие гомологи гипана — сополимеры метакриловой кислоты и метакриламида, получившие название метас. Исходными веществами для него служат метилметакрилат — мономер для производства органического стекла — и метакриловая кислота. Технология производства этого продукта была разработана ВНИИБТ и ЦЗЛ химкомбината. Реакция получения метаса может быть представлена схемой:





На первой стадии, в результате аммонолиза, наряду с метакриламидом, в качестве побочного продукта образуется до 15% метакрилата аммония. После вакуумной отгонки метанола метакриламид около 3 ч полимеризуют при 75—78° С с метакриловой кислотой в кислой среде с инициатором (персульфатом калия). Оптимальное соотношение компонентов 1 : 1. Завершают процесс отделение метаса от маточника и подсушка. Преимущество метаса состоит в том, что в результате полимеризации он получается в сухом виде. Даже при влажности 60% метас имеет вид рассыпчатого, слегка комковатого порошка. Растворение его в щелочи производят уже на буровых.

По своим защитным свойствам при обычных и высоких температурах метас стоит на уровне лучших образцов гипана или превосходит его (см. табл. 17).

Акриловые реагенты неустойчивы к агрессии хлоридов поливалентных металлов. Комбинирование с кальцинированной содой и щелочью является паллиативом и эффективно лишь при небольшой

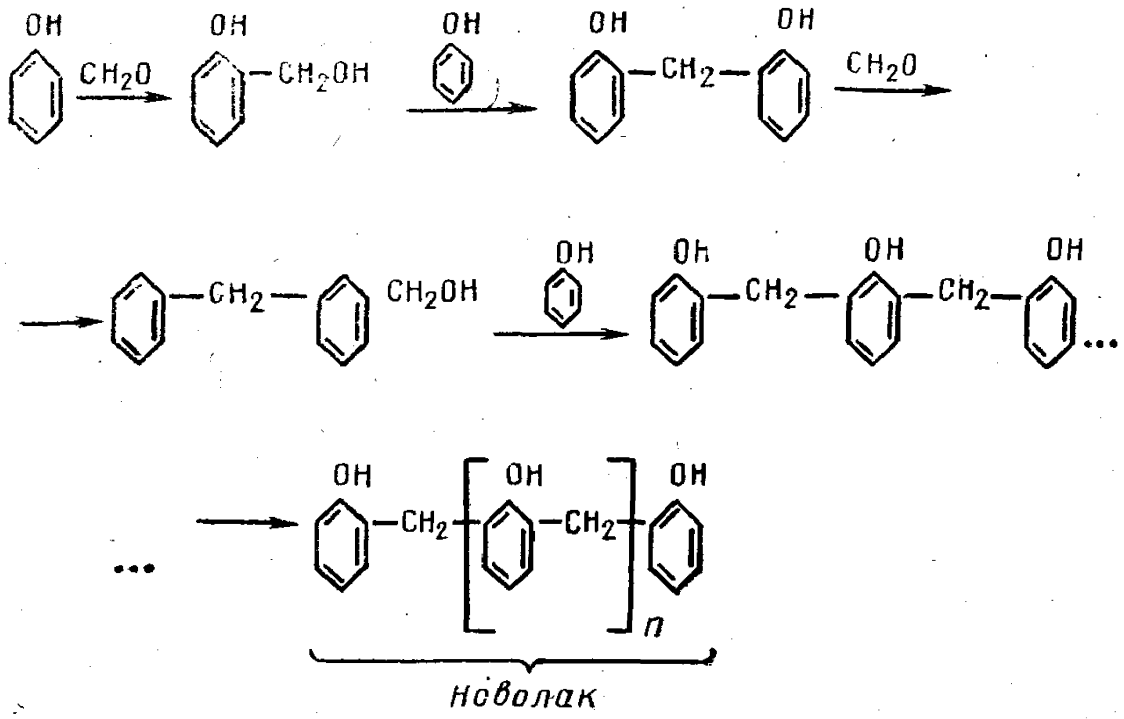
и эпизодической агрессии. Более надежно комбинирование с крахмалом или другими защитными реагентами, устойчивыми к действию хлористого кальция. Однако радикальное решение может быть достигнуто лишь введением функциональных групп, которые не взаимодействуют с щелочноземельными металлами, образуют с ними растворимые соединения или придают реагенту новые свойства. Такого рода модифицирование предложено, в частности, для метаса.

В литературе описаны различные способы модифицирования акриловых полимеров. К числу их относится сополимеризация с винильными производными — стиролом, поливиниловым спиртом, винилпиридином, винилпирролидоном и др. Устойчивые к хлористому кальцию реагенты получают при сополимеризации акрилонитрила с винилацетатом или при цианэтилировании целлюлозы. М. А. Ненежик, А. Д. Вирник и З. А. Роговин описали синтез привитых сополимеров целлюлозы и полиакриловой кислоты путем предварительного ультрафиолетового облучения целлюлозы. Рядом патентов предусмотрено сочетание акриловых полимеров с малеиновой кислотой и ее гомологами, получение теломеров, сульфирование сополимеров, полимеризация с сульфированными ненасыщенными высшими спиртами и др. От работ, ведущихся в этом направлении, можно ожидать важных практических результатов.

Синтетические смолы

Среди непрерывно расширяющегося круга полимерных материалов, представляющих интерес для обработки буровых растворов, видное место принадлежит синтетическим смолам. Помимо эфиров целлюлозы, акриловых полимеров, конденсированных лигносульфонатов, значительные возможности имеют продукты из других классов органических и элементоорганических соединений. Большинство из них еще не получило промышленного применения или не вышло из стадии исследований. Поэтому остановимся лишь на более изученных или перспективных материалах. К ним относятся продукты конденсации с формальдегидом, карбамидом, меламином; смолы на основе стирола; поливиниловый спирт и его производные; кремнеорганические полимеры и некоторые продукты на основе жирных, нафтеновых и оксикислот.

В ряду конденсационных полимеров первое место принадлежит фенолформальдегидным смолам. Ранее рассматривались некоторые их водорастворимые разновидности, получаемые при конденсации фенолов (синтаны, ПФЛХ) или нафтолов (кортаны), имеющие широкое распространение как понизители вязкости. Неоднократно делались попытки без ущерба для растворимости усилить стабилизирующие свойства этих реагентов и способность их снижать водоотдачу. Для этой цели поликонденсацию ведут в кислой среде с избытком фенола в соответствии со схемой:



Когда прореагирует весь формальдегид, рост цепи метилольных производных прекращается из-за отсутствия в концевых звеньях реакционноспособных групп. Молекулярный вес линейных макромолекул образовавшегося новолака может доходить до 1000, что соответствует приблизительно 10 фенильным остаткам.

По этой схеме в свое время был получен реагент СПИФ, в котором поликонденсации подвергался частично сульфированный фенол [163]. Активного вещества в реагенте содержалось до 40%. На продукты нейтрализации также приходилось около 40% и на низкомолекулярные полимеры — 20%. Однако СПИФ не получил промышленного применения, так же как и новолачные реагенты, предложенные С. Ю. Жуховицким, а также В. П. Руди, Н. Н. Беллером и другими авторами вследствие их малой защитной способности, обусловленной недостаточным уровнем конденсации и низкой термостойкостью. Частично это было преодолено у КССБ-2, где большая часть фенола замещается дигносульфонатами, в результате чего происходит совместная конденсация их со скреплением цепи метиленовыми мостиками.

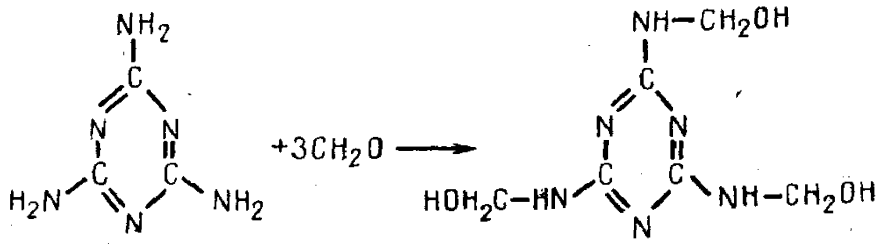
С. Ю. Жуховицкий и В. М. Рубинский альдегидной конденсацией получили фурило-новолачный реагент. Сначала в кислой среде при избытке фенола проводят конденсацию его со смесью формальдегида и фурфурола до образования фурилового новолака. Затем при нагревании смолу частично сульфируют крепкой серной кислотой до полной водорастворимости. Третьей стадией является дополнительная конденсация полученного продукта со смесью формальдегида и фурфурола. После охлаждения смолу нейтрализуют каустиком до pH 7,5—8,0. Стабилизирующие свойства этого реагента не очень высоки. Довольно значительная добавка его (4% реагента и 1% каустика) снижает водоотдачу бентонитовой суспензии, содержащей 20% соли,

до 4,5 мл, но после двухчасовой термообработки водоотдача вновь возрастает до 7 мл.

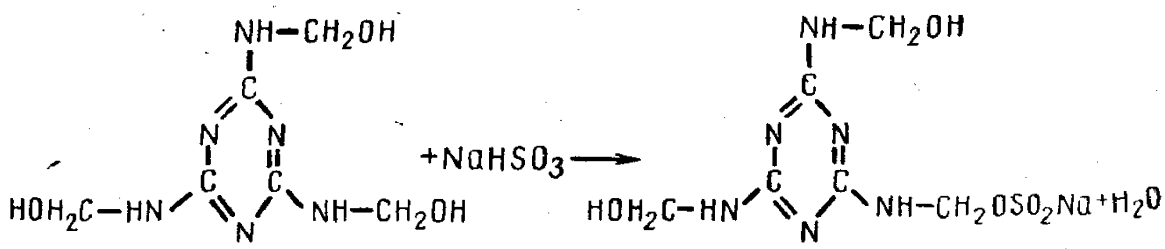
Некоторое применение в нефтепромысловой практике нашли карбамидные смолы — продукты поликонденсации мочевины с формальдегидом. Известны опыты Ф. И. Романюка и др. по использованию их для борьбы с обводнением скважин и для селективной изоляции, А. И. Бережного [14] и М. Е. Торяника по креплению призабойной зоны, В. П. Белова, И. П. Пустовойтенко, С. А. Волкова, И. И. Рафиенко по борьбе с поглощением бурового раствора. Попытки применить эти смолы для обработки буровых растворов не дали положительных результатов.

Для этой цели Тзенг Ю-Суеном и А. Шиллером предлагались также меламино-формальдегидные смолы. Меламин (1,3,5-триамино-2,4,6-триазин) — циклический тример цианамида, легко сульфирующийся и конденсирующийся с формальдегидом с образованием нетермореактивных водорастворимых смол, обладающих защитными свойствами.

Наши опыты показали, что даже сравнительно низкоконденсированные продукты обеспечивают стабилизацию буровых растворов, содержащих соль и до 1% хлористого кальция. Получение реагента проходит в две стадии: сначала конденсация избытком формальдегида до образования триметилолмеламина, затем этерификация сульфитом или бисульфитом натрия до получения водорастворимой смолы с активными сульфогруппами, гидроксилами и реакционноспособным водородом. Щелочью доводят pH реагента до 8 [51].



I



II

Представляют интерес продукты модифицирования полистирола — одной из наиболее распространенных синтетических смол. Полистирол является фенильным производным полиэтилена. Введением активных полярных групп усиливается его гидрофильность вплоть до водорастворимости. Р. Фардайс, и М. Бер указывают на применение сульфированного полистирола как защитного реагента.

Во ВНИИБТ такой реагент был получен сульфированием технического полистирола концентрированной серной кислотой или олеумом. Нейтрализацией полистиролсульфокислот могут быть получены соответствующие соли. Стабилизирующая способность реагента возрастает по мере увеличения молекулярного веса и наиболее высока у аминных солей, устойчивых к хлоркальциевой и тепловой агрессии. Электронномикроскопически было показано, что в растворах полистиролсульфоната натрия даже в отсутствии глины идет интенсивное структурообразование, проходящее ряд стадий: от простых к более сложным надмолекулярным структурам. В свежеприготовленных растворах полистиролсульфоната макромолекулы, по данным А. М. Харламовой и др., имеют глобулярную форму и последовательно переходят в полосатые структуры, овальные агрегаты, крупные двойные спирали и, наконец, в плоские ленты. Во ВНИИБТ была показана перспективность различных водорастворимых сополимеров стирола, например продуктов взаимодействия стиромаля (сополимера стирола и ангидрида малеиновой кислоты) с аммиаком.

Перспективным является применение водорастворимых виниловых производных, в частности, поливинилового спирта. Последний получают алкоголизом растворенного в метаноле поливинилацетата в присутствии кислых или щелочных катализаторов. Поливиниловый спирт является линейным полимером, строение основной цепи которого может быть выражено формулой:

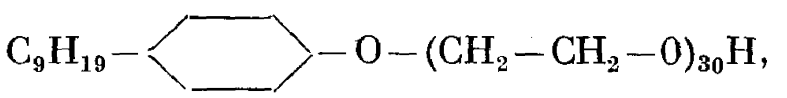
$$\left[-CH_2-\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}}- \right]_n$$

Форма цепей его зигзагообразная с гидроксилами в положении 1,3 и концевыми альдегидными группами. Степень полимеризации 450—1300. При комнатной температуре до 70% карбоксильных групп ассоциированы водородной связью, но уже при 50—60° С эти связи разрушаются. Число свободных ОН-групп становится максимальным, около 150°. С. Н. Ушаков указывает, что строение поливинилового спирта обусловливает его свойства как полиэлектролита и активного защитного коллоида минеральных суспензий. Во ВНИИБТ была показана эффективность поливинилового спирта как вспомогательного реагента, усиливающего защитное действие КМЦ [50]. Особенно полезно, что при этом достигается устойчивость к агрессии кальциевых и магниевых солей (табл. 19).

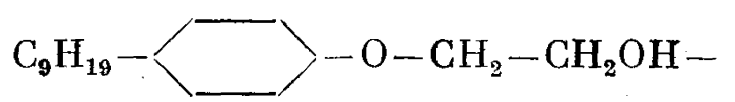
По-видимому, могут получить распространение продукты взаимодействия поливинилового спирта с сульфированными альдокислотами и гидразинами поливинилкарбоновых кислот, поливиниларильные смолы, некоторые сложные поливиниловые эфиры, поливинилацетатные смолы и их эфиры. Конденсацией поливинилового спирта с мочевиной Г. Сузумура и др. был получен водорастворимый полимер, содержащий 2,3% связанного азота. В ФРГ под индексом Ное Е $^4/_1$ выпускается защитный коллоид 1-амид-поли-N-винилкарбоновой кислоты, разработанный Г. Динером и Д. Улмшнейдером и стабилизи-

и усиливают действие защитных реагентов. Таким образом, оксиэтилированные продукты должны рассматриваться как вспомогательные средства химической обработки. Разрастание и загущение лиосорбционных слоев, упрочнение связи их с поверхностью глины особенно важно для улучшения стабилизации при высоких забойных температурах.

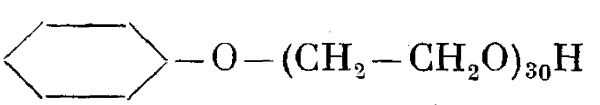
Начиная с 1956 г., полиоксиэтилированные ПАВ получили значительное распространение за рубежом для бурения глубоких «горячих» скважин [127, 147]. В США (шт. Техас) с обработкой ими были успешно пробурены скважины с забойными температурами 207, 232 и 238° С. При этом применялись три разновидности оксиэтилированных реагентов: понилфенол с боковой цепью из 30 этиленоксидных групп



играющий роль эмульгатора (шифр DME); нонилфенол с одной этиленоксидной группой



пеногаситель и основная добавка — фенол с боковой цепью из 30 этиленоксидных групп



(шифр DMS).

Полиоксиэтилированные продукты широко применяются в производстве детергентов. Наиболее распространены алкилфенолы, содержащие от семи до десяти этиленоксидных групп (ОП-7 и ОП-10) [75]. Известны также их аналоги, например $У_ф Э_в$, Косэ-спирты с 12—16 атомами углерода, а также продукты оксосинтеза, содержащие различные количества групп окиси этилена. Исследования продуктов с разной степенью оксиэтилирования показали, что для обработки буровых растворов алкилфенолы (тип ОП) уступают фенолам (тип ОФ). Существенно сказывается и длина полигликолевой цепи [55].

Как видно из рис. 36, уже при 10 этиленоксидных группах (ОФ-10) наблюдается эффективное разжижение. Оптимум его отмечается при 20 этиленоксидных группах (ОФ-20) как при комнатной температуре, так и после 10 ч термообработки при 200° С. Добавка ОФ обеспечивает столь высокий уровень ингибирования, что растворы, после охлаждения обычно нетекучие, приобретают нормальную подвижность, минимальные значения вязкости и предельного статического напряжения сдвига. Разжижающий эффект усиливает небольшая добавка соли или хлористого кальция. В соответствии с их ингибирующим действием добавки ОФ несколько увеличивают водоотдачу. ОФ характеризует способность разжижать термостойкие растворы при малых значениях pH, что зачастую является большим преимуществом.

У нестабилизированных растворов добавка ОФ может вызвать пену, гасящуюся ОП-1 или ОП-2, растворенными в ОФ-20. У стабилизированных растворов этого не происходит. В отличие от ОФ обработка ОП, начиная с ОП-7, во всех случаях вызывает появление обильной пены, которая эффективно гасится стеароксом — продуктом взаимодействия стеариновой кислоты с шестью молями окиси этилена, стабилизированным 5—10% ОП-7 или ОП-10.

Получают оксиэтилированный фенол введением в фенол концентрированной щелочи, являющейся катализатором, обезвоживанием смеси вакуумной сушкой и постепенным добавлением окиси этилена при температуре реакции 175—200° С [56]. Оксиэтилирование является ступенчатым процессом. Переход к каждой новой стадии конденсации, как показали Б. Войтех и Ф. Патат, происходит лишь после завершения предшествующей. Степень оксиэтилирования характеризуют показатели преломления и температура застывания. В СССР оксиэтилированный фенол не получил применения, так как хроматы оказались более эффективными средствами, предотвращающими загустевание буровых растворов при высоких температурах.

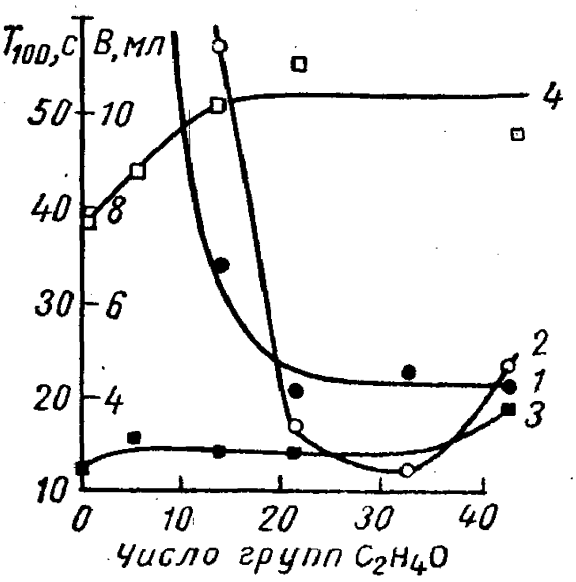


Рис. 36. Влияние длины этиленоксидной цепи на вязкость и водоотдачу буровых растворов, обработанных оксиэтилированным фенолом.

Раствор содержит (в %): глины кудиновской — 35; соли — 1,5; гипана — 0,75; ОФ — 1. *1* — вязкость при 20° С; *2* — вязкость после термообработки при 200° С в продолжение 10 ч; *3* — водоотдача при 20° С; *4* — водоотдача после термообработки при 200° С.

Оксиэтилированные продукты более перспективны для процессов вскрытия и освоения продуктивных пластов, эмульгирования и деэмульгирования нефти, пенообразования и дегазации, а также в составе антикоррозионных средств. Наибольшее распространение получил ОП-10 — понилфенол с 10 полигликолевыми группами. Во многих случаях обработка ОП-10 значительно увеличивает продуктивность скважин и облегчает их освоение. Недостатками ОП-10 являются интенсивная адсорбция на твердой фазе и сильное пенообразование, препятствующее введению его в буровые растворы.

Конденсация с окисью этилена придает ряду продуктов эмульгирующие и антифрикционные функции. В зависимости от складывающегося гидрофильно-гидрофобного баланса могут быть получены эмульгаторы для прямых и инвертных эмульсий, например, при оксиэтилировании ненасыщенных высших жирных кислот. Полигликолевая конденсация таллового масла, при которой в него вводится до 13 этиленоксидных групп, дает хорошую смачивающую, эмульгирующую и смазочную добавку для буровых растворов, известную в США под названием «тримулсо» [171], «контролзол» и «атлозол». Из других

оксиэтилированных продуктов, применяемых в нефтепромысловой практике США, следует упомянуть пенообразователь для бурения с продувкой воздухом «афрокс» — полиоксиэтилированный алифатический спирт и эфиры «стерокс AJ» и «стерокс SK» — ПАВ, предназначенные для освоения и вскрытия продуктивных пластов [49].

НЕКОТОРЫЕ РЕАГЕНТЫ СПЕЦИАЛЬНОГО НАЗНАЧЕНИЯ

Главным назначением химических реагентов является регулирование реологических и фильтрационных свойств буровых растворов. Наряду с этим возникает необходимость придавать буровому раствору и некоторые специальные свойства — поверхностную активность, эмульгирующую и смазочную способности или уменьшать коррозионные и пенообразующие свойства. Для этих целей предложен ряд специальных добавок.

Поверхностно-активные добавки

Почти все химические реагенты в той или иной степени поверхностно активны, но в данном случае речь идет о реагентах, снижающих поверхностное натяжение на трехфазных границах — пласт — вода — нефть. Теория такого рода воздействий на продуктивные пласты находится еще в начальной стадии развития, но безусловный эффект от обработок призабойной зоны поверхностно-активными веществами (ПАВ) отмечается в большом числе случаев. Из-за отсутствия общих закономерностей выбор ПАВ для различных конкретных условий производится пока эмпирически, из общих соображений.

Главным назначением ПАВ является поддержание естественной проницаемости коллекторов. Проникновение в последние буровых растворов и их фильтратов резко снижает продуктивность скважин и значительно растягивает сроки их освоения. В 1965 г. время освоения скважин было на 33% больше длительности бурения. Буровой раствор и его фильтрат вызывают в продуктивном пласте набухание содержащейся в нем глинистой фазы, закупорку порового пространства мелкодисперсными глинистыми частицами или осадками, образующимися при контакте промывочной и пластовой жидкостей, оттеснение нефти от забоя и заполнение пор водой, фильтратом, раствором или эмульсией. Роль ПАВ в ослаблении этих вредных воздействий сводится к модифицированию поверхности пор, ингибированию глинистой фазы, деэмульгирующему действию. Неправильно выбранные ПАВ могут оказывать вредное действие — гидрофилизировать поры, усиливать эмульгирование, давать осадки с пластовой водой, ухудшать буровые растворы.

В качестве ПАВ в нефтепромысловой практике используют главным образом анионогенные вещества — различные алкиларилсульфо-

наты и неионные ПАВ — полиоксиэтилированные алкилфенолы. Катионоактивные ПАВ вызывают коагуляцию буровых растворов и применяются обычно как бактерициды и антикоррозионные добавки. Из числа алкиларилсульфонатов наиболее распространены сульфонолы разных видов с общей формулой $C_nH_{2n+1}RSO_3Na$, где R — бензольный или нафталинный остаток, а число звеньев алкильной цепи $n = 8—6$. Выпускаемый промышленностью сульфонол НП-1 — натриевая соль алкилбензолсульфокислоты с алкильным остатком изостроения, с 11—12 атомами углерода — получают алкилированием бензола продуктами полимеризации пропанпропиленовой фракции газов крекинг- и риформинг-процессов в присутствии $AlCl_3$ с последующим сульфированием олеумом и нейтрализацией едким натром. Содержание активного вещества в реагенте около 38%, воды до 50% и сульфата натрия до 10%. Этот продукт более поверхностно активен, чем сульфонол НП-2, получаемый алкилированием бензола димерами амиленов и содержащий в среднем 28% активного вещества, более 50% воды и до 20% сульфата натрия. Находит применение и сульфонол НП-3 с алкильным остатком нормального строения. Продуктами этого же рода являются сульфонол, получаемый алкилированием бензола хлорированным керосином, и смесь натриевых солей, сульфированных в газовой фазе алкиларилсульфокислот с 8—12 атомами углерода в алкильной цепи, сульфонол Т — алкилтолуолсульфонат, диспергатор НД — продукт конденсации сульфокислот нафталина с формальдегидом, азолят А, смачиватель НБ (натриевая соль бутилнафталин-1-сульфокислоты) и др.

Применение алкиларилсульфонатов оправдало себя в Туркменской и Азербайджанской ССР при вскрытии пласта и как смазочная добавка. На площади Кюровдаг (Азнефть) обработка сульфонолом увеличила среднесуточный дебит в 1,5—3 раза. В то же время в Башкирии добавки 0,5—1% сульфонола снизили продуктивность скважин. Это объясняют выпадением хлопьевидных осадков в порах при взаимодействии сульфонола с минерализованными водами.

Более универсально действие неионных ПАВ. Применение ОП-10 в Башкирии повысило дебит 20 скважин на 12—15% по сравнению со вскрытыми на растворе без подобной обработки. Преимуществом неионогенных реагентов являются их ингибирующие свойства, которые усиливают минерализацию среды без ущерба для растворимости добавки. Как указывалось, недостатком ПАВ является интенсивная адсорбция их на твердой фазе буровых растворов, фильтраты которых теряют поверхностную активность. Даже при обработке воды она на некотором отдалении от призабойной зоны лишается ПАВ. Другим недостатком ПАВ является интенсивное пенообразование, лишь частично устраняемое добавками стеарокса.

Помимо функций, связанных со вскрытием продуктивных горизонтов, эти ПАВ могут применяться и для других целей. Так, ОП-10 в ряде случаев является эмульгатором и, по мнению Г. А. Бабаляна и др. [7], смазочной добавкой, улучшающей проходку на долото и механические скорости.

Эмульгаторы

Задачей эмульгаторов является диспергирование эмульгируемой фазы и создание вокруг глобул механически прочного барьера, противодействующего коалесценции. Большое значение имеет при этом устойчивость защитных слоев, их лиофильность и диффузность, способность к быстрому восстановлению. Поверхностная активность не предопределяет защитную способность реагентов, но, обеспечивая высокую дисперсность, позволяет в сочетании с защитными компонентами системы получать максимальный эффект.

В эмульсионных буровых растворах основным эмульгатором является твердая фаза, особенно глинистая, создающая на поверхностях раздела, вокруг глобул, прочные структурированные слои. Зачастую это позволяет получать эмульсионные растворы без химической обработки и введения специальных эмульгаторов. Однако такие эмульсии грубодисперсны, а в минерализованных средах, где пептизация затруднена, без химической обработки они не всегда образуются.

Практически все химические реагенты в той мере, в которой они пептизируют или стабилизируют глинистую фазу, являются активными эмульгаторами. Их эмульгирующее действие рассмотрено ниже, в главе VIII. Но для еще большего усиления эмульгирования и повышения дисперсности эмульсий требуются уже специальные эмульгаторы. Ими являются мыла жирных, нафтеновых и сульфонафтеновых кислот, различные анионогенные и неионные ПАВ. В основе действия эмульгаторов лежит их дифильная природа — сочетание в одной молекуле полярных и неполярных групп, позволяющее им распределяться на поверхностях раздела. Изменение гидрофильно-гидрофобного (липофильного) баланса приводит к обращению эмульсий. Эмульгаторы прямых и обратных (инвертных) эмульсий различаются своей растворимостью. Гидрофильные эмульгаторы, хотя и содержат олеофильные группы, как правило, водорастворимы. Гидрофобные эмульгаторы, наоборот, растворимы в нефтяной фазе. Протяжение и природа цепей, остающихся в дисперсионной среде, и взаимодействие между этими цепями характеризуют эффективность защитных слоев на поверхности глобул.

В качестве определяющего принципа при получении эмульсий применяется количественная оценка гидрофильно-липофильного баланса (ГЛБ) [116]. Каждой ПАВ соответствует свое значение ГЛБ в пределах от единицы (олеиновая кислота — 1,8) до 40 (лаурилсульфат натрия). У эмульгаторов прямых эмульсий ГЛБ = 3—6. Промежуточные состояния характеризуют ГЛБ = 7—9. У эмульгаторов обратных эмульсий ГЛБ = 8—18. Значениями ГЛБ характеризуют не только ПАВ, но и эмульгируемое вещество. ГЛБ ионных ПАВ сильно зависит от содержания в среде электролитов, ГЛБ неионных ПАВ сравнительно постоянен и зависит лишь от входящих в их состав гидрофильных и липофильных групп, каждая из которых имеет свое групповое число. Для эмульгирования большое значение

имеет характер эмульгатора. Гидрофильные эмульгаторы могут разрушать или обращать гидрофобные эмульсии, а гидрофобные эмульгаторы таким же образом действуют на гидрофильные эмульсии. Однако, как и в случае пеногашения, еще существеннее вытеснение эмульгатора с поверхности глобул с помощью более активных ПАВ, но с меньшей прочностью защитных слоев. Усиливают эти процессы и чисто физические факторы — перемешивание, способствующее коалесценции, нагревание, снижающее вязкость и поверхностное натяжение, а также физико-химические воздействия, денатурирующие поверхностные слои из-за образования нерастворимых мыл, высаливания и т. п. Все эти влияния, зачастую противоречивые, чрезвычайно осложняют эмульгирование и сказываются на его устойчивости.

Оценка различных эмульгаторов показала, что нефтерастворимые реагенты (окисленные керосин, парафин и петролатум, нафтенат алюминия и др.) не эффективны для получения эмульсионных буровых растворов. Лишь кратковременную устойчивость обеспечивают и некоторые гидрофильные эмульгаторы (мыла эфирокислот, белковый клей). Для практического использования лучшими эмульгаторами оказались щелочные мыла и нафтеновые сульфокислоты (нефтяные контакты и детергенты), причем нейтрализованные контакты не имеют преимуществ, а иногда даже уступают кислым. В эмульсионных буровых растворах наибольший эффект дают кальциевый и натриевый детергенты (ДС, ДС-РАС) и газойлевый контакт. В зависимости от рода и количества эмульгатора меняется дисперсность эмульсии, что видно по интегральным кривым распределения глобул по размерам и суммарной поверхности в 6%-ной суспензии аскангеля, содержащей 10% нефти [47]. Сравнение оптимальных дозировок газойлевого контакта (0,2% ГК), НЧК (0,3%), УЩР (10%) и КМЦ (1%) показывает, что наибольшее диспергирование дает газойлевый контакт. Несколько грубее эмульсия, стабилизированная УЩР или КМЦ. Фракции с диаметром глобул менее 50 мк составляют 75—80% от общего их числа. Наиболее грубодисперсные эмульсии дает НЧК, когда лишь 50% глобул имеют диаметр до 50 мк. Соответственно меняется и суммарная поверхность. При обработке газойлевым контактом поверхность глобул размером до 100 мк составляет 80% всей поверхности эмульгированной нефти, при обработке УЩР и КМЦ — 50% и при обработке НЧК всего 20%. Еще большая дисперсность достигается с помощью реагентов на основе ненасыщенных жирных кислот, их водорастворимых мыл, а также смазочных добавок.

Важным источником высших жирных кислот являются сульфатное мыло и продукт его переработки — талловое масло — отходы производства целлюлозы методом натронной или сульфатной варки. В отличие от сульфитной варки, когда отходом являются лигносульфонаты, древесную щепу подвергают варке с 4—6%-ным раствором каустика (натронный способ) или его смесью с сернистым натрием (сульфатный способ) при 170—175° С под давлением в течение 5—6 ч. При этом происходит растворение лигнина, переход в раствор и гидролиз

части гемицеллюлоз (главным образом гексозанов) и дальнейшее превращение образующихся сахаров в органические оксикислоты (молочную, сахариновую и др.) и кислоты (муравьиную). Смоляные и высшие жирные кислоты постепенно переходят в варочный щелок, образуя так называемое сульфатное мыло. Смоляные кислоты имеют общую формулу $C_{20}H_{30}O_2$ и состоят из декстро- и левопимаровых и сапиновых кислот. В процессе варки левопимаровая кислота, легко изомеризуясь, переходит в абиетиновую кислоту и ее производные. Жировые вещества, содержащиеся в древесине в количестве 0,5—3,5% в виде сложных эфиров, гидролизуются и омыляются, давая натриевые соли линолевой, линоленовой, олеиновой и пальмитиновой кислот. Эти кислоты частично окисляются, образуя ряд соединений с гидроксильными и лактонными группировками (окси- и лактонокислоты). Теоретически, при производстве 1 т воздушносухой целлюлозы из сосновой древесины должно быть получено 30,18 кг жирных кислот и 31,75 кг смоляных кислот. Практический выход, однако, значительно меньше [111].

Из сырого сульфатного мыла, высаженного из черных щелоков, получают сульфатное мыло и продукт его кислотной обработки — талловое масло. Разгонками под вакуумом выделяют жирные кислоты и твердые смоляные кислоты. Обработка щелочью дает талловое мыло, окислами металлов — таллаты, этерификация многоатомными спиртами (гликолем, глицерином, пентаэритритом) — соответствующие эфиры. Некоторые из этих продуктов были применены как эмульгаторы и смазочные добавки. В США применяются талловое мыло — «сико-мул», сульфированное талловое масло и полиоксиэтилированные эфиры таллового масла, например сорбитановый эфир, содержащий до 13 этоксидных групп —«тримулсо» и «атлозол». Последние являются эффективными эмульгаторами в растворах с малым содержанием твердой фазы.

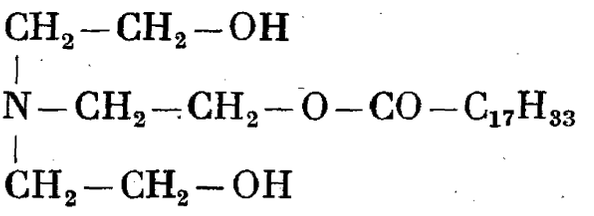
Эмульгатором в термостойких растворах является уже упоминавшийся нонил- или октилфенол, конденсированный с 30 молями окиси этилена, известный в США под названием ДМЕ [127].

Для инвертных эмульсий используют олеофильные эмульгаторы — различные нефтехимические продукты, например окисленный парафин, нефтяные контакты, а также ионогенные ПАВ, эфиры многоатомных спиртов и ненасыщенных жирных кислот и ряд других продуктов, число которых непрерывно растет. Как правило, одним каким-либо реагентом не удается обеспечить стабилизацию нефтяных и инвертных растворов. Многофункциональность действия обеспечивает применение нескольких, взаимодополняющих эмульгаторов. В рецептурах инвертных эмульсий стабилизаторами являются асфальто-смолистые вещества битумов, а также высокодисперсная твердая фаза, в частности аминированные бентониты и добавки сажи, графита, извести. Для повышения тиксотропии и устойчивости инвертных эмульсий и нефтяных растворов, особенно при нагревании, используются различные мыла, вещества гидрофобизирующие и ингибирующие твердую фазу и препятствующие обращению эмульсий. Для этих целей

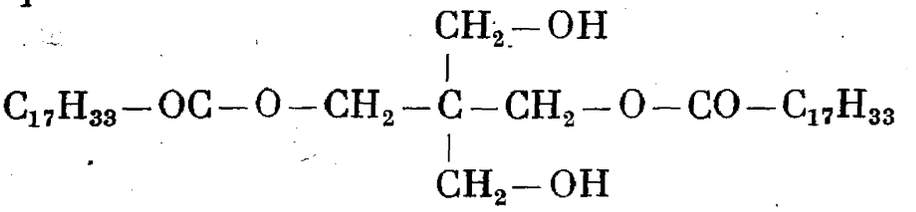
оказались пригодными анионоактивные вещества (азоляты, сульфонол, НЧК) и некоторые катионоактивные. Добавки 0,75—1,5% азолята Б (щелочного полиалкилбензолсульфоната) или сульфонола позволяют получить устойчивые инвертные эмульсии, содержащие до 50% воды. Подобные результаты могут быть получены также при вдвое больших добавках более дешевых и доступных сульфонафтенатов (НЧК) [78].

В рецептуре инвертных эмульсий, созданной во ВНИИБТ, стабилизаторами являются многоатомные ангидроспирты или эфиры ненасыщенных жирных и смоляных кислот (олеиновой, линолевой, линоленовой, абиетиновой и др.) и их смесей, например таллового масла. В качестве многоатомных спиртов могут быть использованы ксилит, сорбит, пентаэритрит, триэтаноламин и ряд других. Примером таких эмульгаторов являются диолеиновый эфир пентаэритрита и моноолеиновый эфир триэтаноламина — продукты, выпускаемые промышленностью под названиями — пентол и эмульфор. Структурные формулы этих реагентов таковы:

пентол



эмульфор

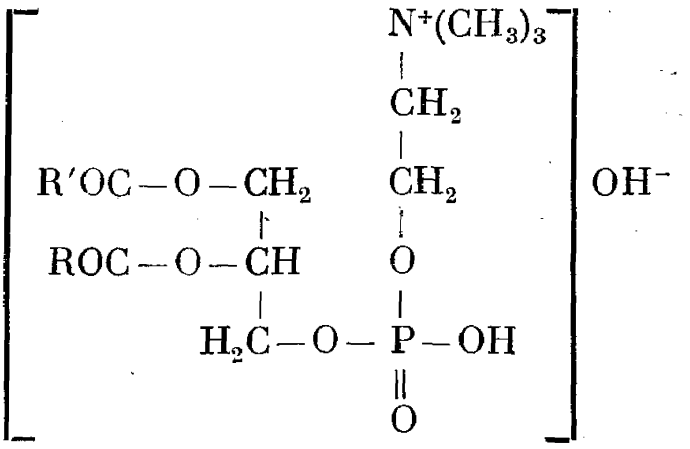


В качестве вспомогательных реагентов могут применяться окисленный петролатум, а также алкилоламиды — продукты конденсации моно- или диэтаноламинов с карбоновыми кислотами (фракция СЖК C_{10}—C_{14}) или другие катионоактивные вещества [61].

В США для инвертных эмульсий также патентуются многокомпонентные эмульгаторы. Так, Р. Вода в качестве первого компонента предложил карбоновые кислоты различных видов, содержащие до 22 атомов углерода, а в качестве второго компонента — полиоксиэтилированные амины или амиды. В патенте В. Редди и К. Бандрента эмульгаторами являются смеси полимеризованных многоосновных жирных кислот, оксиэтилированных продуктов, сырого таллового масла и тяжелых ароматических фракций нефти в сочетании со смесью неорганических компонентов — аттапульгита и окиси магния, пептизированных поверхностно-активными четвертичными аммонийными основаниями.

За рубежом в качестве стабилизаторов растворов на нефтяной основе и инвертных эмульсий получили распространение фосфатиды —

сложные эфиры фосфорной кислоты и глицерина или сфингозина, связанные эфирной или амидными связями с одним или несколькими остатками высших жирных кислот. Из этой группы веществ для буровых растворов приобрел значение фосфолипид — лецитин — эфир аминоспирта (холина) и диглицеридфосфорной кислоты. Структурная формула его:



ROC — остаток насыщенной жирной кислоты
R′OC — остаток ненасыщенной жирной кислоты.

Своеобразие физико-химических свойств лецитина обусловлено его строением. Он состоит из гидрофильной части — фосфохолина — полярных остатков аминоспирта и фосфорной кислоты и липофильной части, образованной длинными алифатическими цепями остатков высших жирных кислот, вследствие чего лецитин хорошо растворим во многих органических растворителях, а с другой стороны очень гигроскопичен и образует с водой коллоидные растворы и мицеллярные структуры, обладает значительной поверхностной активностью и способностью образовывать прочные пленки и монослои на поверхностях раздела. Лецитин применяется в ряде отраслей промышленности и имеет большое биологическое значение. Обычно получают его экстракцией из соевых бобов [142].

В нефтяных растворах и обратных эмульсиях лецитин как вспомогательный эмульгатор обеспечивает гидрофобизацию твердой фазы, в широком интервале температур, тем самым предотвращает ее смачивание при обводнении и позволяет сохранить необходимый ГЛБ.

Венгерские исследователи попытались применить в качестве эмульгатора инвертных эмульсий другое биологически важное вещество — холестерин, являющийся вместе с фосфолипидами и белками материалом мембран клеток и субклеточных структур (ядер, митохондрий и др.) и важным фактором обмена веществ. Холестерин представляет собой гидроксилсодержащее производное циклопентанопергидрофенантрена, обладающее значительной реакционной способностью с образованием двойных соединений и аддуктов. Он дает в воде коллоидные растворы и растворим в ряде органических веществ. С холестерином были получены обратные эмульсии, но с малым содержанием воды. Применение этого эмульгатора представляет, видимо, лишь теоретический интерес.

Реагенты-пеногасители

Серьезным осложнением является обогащение бурового раствора дисперсной газовой фазой, содержание которой может доходить до 25—30% и более. Это приводит к снижению удельного веса раствора и гидростатического противодавления на пласт, что может стать причиной водогазонефтепроявлений; увеличению эффективной вязкости из-за образования многофазных структур, что затрудняет борьбу с выбросами; ухудшению промывки скважин вследствие падения производительности насосов при работе на сжимаемых жидкостях. Уже 4% газовой фазы в растворе в 1,5—2 раза снижает подачу жидкости.

Причинами обогащения газом являются: поступление его из газонефтяных горизонтов; выделение газа и воздуха, растворенных в буровом растворе при снижении давления, поверхностного натяжения и действия некоторых других факторов; поступление в раствор воздуха, подсасываемого насосами и содержащегося в утяжелителе; стабилизация образовавшейся пены реагентами, применяемыми для обработки буровых растворов. Последняя причина в связи с усилением роли химической обработки особенно значительна. Такие реагенты, как ССБ, КССБ, различные ПАВ, вызывают интенсивное пенообразование. В некоторых случаях пену вызывают УЩР, крахмал, ПФЛХ, синтаны, добавки нефти, особенно при малом содержании низкоколлоидной твердой фазы и т. п. Во многих практически важных случаях необходимость дегазации обусловлена вспениванием растворов именно в результате химической обработки.

Дегазация может осуществляться механическими, термическими и физико-химическими методами. Механические методы, удаляя из раствора газ или пену, не устраняют причин пенообразования. Этими методами лишь облегчается выделение газовых пузырьков путем уменьшения сопротивления среды (разрушения структуры раствора перемешивающими устройствами, трапами, роторными, центробежными, вибрационными дегазаторами), увеличения объема пузырьков и разрывных усилий, действующих на стабилизирующую их пленку (вакуумные дегазаторы). Вспомогательный характер носят и термические методы. Ими также снижаются вязкость системы, прочность поверхностной пленки газового пузырька, увеличиваются его объем и подъемная сила. В отличие от механической и термической дегазации физико-химические методы имеют целью предотвратить образование пены. Все эти методы хорошо совместимы и при этом дают наибольший эффект. Описание различных средств и методов дегазации приведено в монографии А. И. Бережного и Н. И. Дегтева [15].

Физико-химические методы пеногашения основаны на модифицировании поверхностей раздела жидкость — газ; модифицировании поверхности твердой фазы, адсорбирующей газ или концентрирующейся на поверхности газового пузырька; вытеснении стабилизаторов пены более поверхностно-активными веществами, но с менее прочными защитными слоями. Предложено большое количество

реагентов-пеногасителей различной физико-химической природы, но ни один из них не обладает универсальностью. Выбор эффективного пеногасителя производят в основном опытным путем.

Большое распространение имеют различные спирты, обладающие на поверхности раздела вода — воздух значительной активностью, особенно высшие гомологи с изостроением. Еще Н. С. Крупенио в 1935 г. показал, что 0,5% изоамилового спирта полностью уничтожает пену, вызванную обработкой дубовым экстрактом. В настоящее время для этой цели пользуются сивушными маслами — смесью различных спиртов от C_3 до C_7, главным образом изоамилового, являющимися отходом спиртового производства. Недостатками этого весьма активного реагента являются его высокая стоимость и токсичность. С повышением числа атомов углерода дегазирующая способность алифатических спиртов усиливается. Хорошими пеногасителями являются спирты с 7—9 атомами углерода (гептиловый, октиловый, ниониловый), смесь которых выпускается заводами синтетических жирных спиртов под названием альфанол-79, а также смеси децилового и лаурилового спиртов (C_{10}—C_{12}). Обычно достаточны добавки 0,2—0,4% этих спиртов, применяемые в виде 20%-ных растворов в дизельном топливе. При хлоркальциевой агрессии эти добавки могут быть уменьшены еще больше. Однако дальнейшее увеличение алкильной цепи (фракции C_{15}—C_{18}) снижает эффективность [94].

Действие высших спиртов обусловлено избирательной адсорбцией их на поверхностях раздела вода — воздух с образованием менее прочных стабилизирующих слоев, чем у вытесняемых пенообразующих агентов. Таким же образом или по механизму модифицирования поверхностей раздела действуют и некоторые другие реагенты — оксиэтилированные ПАВ (стеарокс-6, ОП-1) и пеногасители на основе жирных кислот растительных масел (подсолнечного, касторового, хлопкового), лесохимических флотомасел, синтетических жирных кислот и их производных, стеариновой кислоты и стеаратов алюминия, кислот таллового масла и др.

Из реагентов этой группы необходимо указать также на соапстоки — отходы маслозаводов, нашедшие применение в Западной Украине и Средней Азии. Наиболее целесообразно добавление их совместно с пенообразующим реагентом. Расход соапстока, получаемого при рафинировании хлопкового масла, составляет от 0,3 до 0,5% от объема ССБ или КССБ.

Положительно зарекомендовали себя как пеногасители лесохимические продукты — фенольные и спиртовые масла — карболинеум, обычно используемые как флотореагенты. Дегазацию обеспечивает добавка 1—2% карболинеума.

В пресных растворах хорошими пеногасителями являются синтетические жирные кислоты (СЖК), их соли и амиды. Аналогично действие стеариновой кислоты, ее эфиров и солей. В. С. Баранов предложил смеси стеариновой кислоты и этилового спирта или стеариновой кислоты и сивушных масел, растворенные в дизельном топливе,

вводить непосредственно в КССБ в количестве 0,6—0,8% (по стеарину). Близки к СЖК по пеногасящей способности сульфатное мыло и талловое масло. В ряде случаев заменителями сивушных масел служат реагенты НГВ-1 и АГ-2, являющиеся смесью малорастворимых сульфонатов минеральных масел и СЖК [73].

Большое распространение имеют пеногасители нефтехимического происхождения. Старейшими из них являются асидолмылонафт — смесь нафтеновых кислот и их натриевых и кальциевых солей, выделенных при очистке нефтяных масел, и нейтрализованные контакты — черный (НЧК), керосиновый, газойлевый (ГК) — соли сульфонафтеновых кислот, образовавшихся при сернокислотной и щелочной очистке различных масляных фракций. Добавки 0,2—1% этих ПАВ широко применяют как эмульгаторы и дегазаторы буровых растворов. Эффективность этих реагентов зачастую, однако, невелика. Еще меньше она у кислых продуктов, добавки которых должны быть в 3—3,5 раза больше. Кальциевые соли нафтеновых кислот (кальций-мылонафт) по дегазирующей способности предпочтительнее натриевых, особенно при кальциевой агрессии [93]. Пеногасящими свойствами обладает окисленный петролатум, рассматриваемый далее как смазочная добавка. Отмечалось также дегазирующее действие реагента ДС, в частности аммонийной соли его.

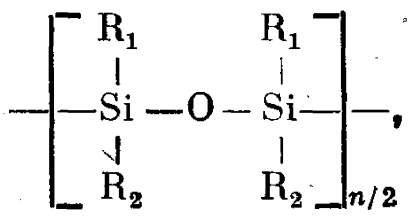
Для расшифровки механизма действия некоторых пеногасителей интересны произведенные Е. И. Шмуком и сотрудниками исследования разрушения трехфазной пены в солевых суспензиях угля путем обработки ДС. При достаточных добавках ДС ориентация адсорбирующихся молекул такова, что происходит инверсия смачивания и гидрофилизация поверхности. В результате устойчивая трехфазная пена переходит в малостойкую двухфазную.

На западе Украины применяется окисленный парафин, получаемый при производстве СЖК путем окисления смеси насыщенных углеводородов (фракция 320—450° С) при нагревании в присутствии катализаторов $KMnO_4$ или MnO_2. При этом образуются высшие жирные кислоты, оксикислоты и промежуточные продукты окисления. В неомыленной части окисленного парафина содержится значительное количество высших спиртов. Реагент готовится растворением в дизельном топливе (50%-ный раствор). Добавки 0,15—0,3% (в пересчете на окисленный парафин) гасят пену буровых растворов любой солености, но при хлоркальциевой агрессии добавки сильно возрастают. Стоимость окисленного парафина невысока, он производится в больших количествах и доступнее, чем высшие спирты [94]. Недостатком реагента является растворимость его в дизельном топливе только при нагревании.

Другой механизм действия у кремнеорганических и суспензионных пеногасителей (парафина, резиновой и полиэтиленовой крошки). Введение в вспененный буровой раствор высокогидрофобного материала приводит к адсорбции на его поверхности пузырьков воздуха, которые при благоприятных условиях (снижение давления) коалесцируют и в виде крупных пузырей выходят из раствора. Г. А. Белова

показала, что этот процесс связан с увеличением угла смачивания и работы адгезии на поверхности гидрофобной добавки. Дегазация происходит на поверхности глобул эмульгированного реагента (кремнеорганические добавки) или на поверхности гидрофобной суспензии.

Из числа кремнеорганических пеногасителей были предложены полисилоксановые (силиконовые) масла, представляющие собой линейные полимеры с неорганическими цепями макромолекул и с органическими группами в виде боковых цепей



где R_1 и R_2 — углеводородные радикалы (алкильные, арильные, алкиларильные, циклические), а n — число атомов Si. В качестве пеногасителей применяют полиметилсилоксаны (ПМС). Последние получают гидролизом их хлорпроизводных мономеров с образованием силанолов, натриевые соли которых при нагревании вступают в реакцию поликонденсации. Снижение степени конденсации сказывается на дегазирующей способности. Оптимальная добавка ПМС-9000— 0,005%, а ПМС-1000А — 0,01%. Однако последний значительно дешевле и доступнее (В. А. Свиридов и А. П. Сельващук). Из-за гидрофобности и нерастворимости полиметилсилоксанов они с помощью мыла эмульгируются в глинистой суспензии, которую и добавляют в буровой раствор [16].

Чисто физический механизм пеногашения путем адсорбции воздуха на поверхностях кремнеорганических глобул обусловливает весьма незначительные расходы реагента. Практически они определяются потерями в процессе бурения. В связи с этим было предложено пропускать выходящий из скважины раствор через устанавливаемые в желобах деревянные решетки, смоченные полиметилсилоксаном. Пузырьки пены коалесцируют на поверхности решетки и выходят из раствора. По мере смывания гидрофобного слоя решетки заменяются [15]. Проверка, однако, не подтвердила эффективности этого предложения.

Рекомендуются для дегазации и другие кремнеорганические соединения, например дисилоксан и пеногаситель ПГЖ-891. К. Тамура с сотрудниками предлагают формальдегидсилоксановый сополимер в виде порошка или эмульсии. По эффективности и длительности действия этот реагент превосходит высшие спирты (например октиловый) или диметилсиликон.

Значительное практическое применение получили предложенные А. Н. Ананьевым суспензии резиновой или полиэтиленовой крошки в соляровом масле. Для них большое значение имеет уровень гидрофобности. Наиболее пригодна резина СКС-30 — сополимер бутадиена

со стиролом. Менее гидрофобны резины на основе нитрил-акрильных каучуков.

Реагент из резиновой крошки является отходом резино-регенератных заводов. Размеры частиц крошки 0,2—1 мм. Соотношение резина : соляровое масло равно 1 : 10. Чтобы обеспечить достаточное набухание, необходимо резиновую крошку выдерживать в соляровом масле один-два дня. По данным ВолгоградНИПИнефти, резина СКС-300 имеет краевой угол смачивания $\alpha = 43° 57'$ и работу адгезии $W_{т-г} = 20{,}2$ эрг/см^2, а после обработки соляровым маслом соответственно $\alpha = 57° 21'$ и $W_{т-г} = 33{,}14$ эрг/см^2. Оптимальная добавка реагента на основе резиновой крошки (РС) — 0,2—0,3% в расчете на резину. Содержание остаточного воздуха не должно при этом превышать 2%. В процессе бурения гидрофобные свойства резины приходится возобновлять дополнительными добавками соляровой масла (0,2—0,5%). Расход крошки на 1 м проходки — 2,1 кг, а солярового масла — 22,3 кг. Еще более активна суспензия тонкодисперсного негранулированного полиэтилена (ПС). Расходы ее — 0,61 кг/м полиэтилена и 7,7 кг/м солярового масла [4]. Реагенты РС и ПС являются хорошими, но отнюдь не универсальными пеногасителями. Так, действие этих реагентов ухудшается в нефтеэмульсионных растворах, особенно при насыщении солью.

Области действия каждого из многочисленных пеногасителей еще не разграничены, что в большой мере объясняется недостаточным развитием теоретических основ процесса. Попытка классификации пеногасителей делалась У. Л. Скальской [93], но она встречает ряд возражений. Спорной является и оценка реагентов по дегазирующей способности из-за отсутствия единой методики сравнения. По данным ВолгоградНИПИнефти, в пресных условиях и при обычных температурах высокой активностью обладает ПМС-4000, добавки которого могут составлять всего 0,05%. Одного порядка эффективность реагентов РС, ПС и соапстока и понижена она у реагентов НГВ-1 и АГ-2. Существенно изменяется эффективность реагентов при нагревании. Меньше всех пеногасящая активность у парафина и АГ-2. Они не предотвращают пены уже при 40° С. Не столь сильно действует нагревание на эффективность соапстока и ПМС-4000, но и у них содержание воздуха в растворе при 60° С в 2—3 раза больше, чем при комнатной температуре. В этих условиях неизменной остается только дегазирующая способность резиновой и полиэтиленовой крошки [4]. Оценки эти изменяются при использовании других методик [73, 15, 93] и влиянии различных факторов: содержания твердой фазы, минерализации, кальциевой агрессии, совместного действия минерализации и нагревания и т. п.

Важным условием пеногашения является реологическое поведение раствора. При больших вязкостях и высокой прочности структур бурового раствора дегазация его затруднена. Накапливающиеся пузырьки газа вследствие образования сопряженных трехфазных структур еще более загущают растворы. Поэтому разжижение путем химической обработки или разбавление является важным дегазирующим

фактором. Существенна и адсорбционная способность твердой фазы. При малом содержании ее, крупнодисперсности и малой адсорбционной способности пенообразование более ощутимо. Это, в частности, является одной из причин усиления пенистости в соленых средах. По мере удаления из раствора пенообразующих поверхностно-активных веществ, адсорбирующихся на глинистой фазе и утяжелителе, снижается и пенообразующая способность.

Многообразие факторов, влияющих на образование и удержание пены в буровых растворах, не позволяет применять какой-либо один реагент как универсальный. Недостаточная результативность реагентов-пеногасителей обусловливает их большой и непрерывно расширяющийся ассортимент. В одном случае наибольший эффект дает резиновая крошка, в другом — сивушные масла, а в третьем ни один из существующих реагентов не оказывается эффективным и химическую обработку необходимо сочетать с применением вакуумных дегазаторов.

Смазочные и противоизносные добавки

Смазочные добавки к буровым растворам создают на бурильной колонне, стенках скважины и в призабойной зоне прочные и непрерывно возобновляющиеся адсорбционные и хемосорбционные слои, уменьшающие опасность прихватов, трение колонны о стенки, гидравлические потери, улучшающие отделение породы долотом, очистку его рабочих поверхностей и смазку опор. Особенно интенсивно развиваются эти слои на олеофильных поверхностях раздела, в частности на металле. Подробнее смазочные и противоизносные свойства буровых растворов рассматриваются в главе VII.

Старыми, но сохранившими свое значение смазочными добавками являются нефть и нефтепродукты. Применение эмульсионных растворов с добавкой 5—15% нефти или дизельного топлива существенно уменьшает крутящий момент на трубах, гидравлические сопротивления, гидрофобизирует призабойную зону и выбуренную породу, снижает опасность затяжек и прихватов и интенсифицирует механическое бурение [47].

Смазочные свойства нефти усиливают добавками графита. Влияние одного графита Е. Ланкастер считает приблизительно на 50% менее полезным, чем нефтяной фазы, но общий эффект этих добавок больше суммы каждой из них. Аналогичное действие производят и некоторые другие добавки, но их противоизносная способность, как и нефтяного компонента, невелика. Причина этого в малой прочности смазочных слоев, легко вытесняющихся при повышенных контактных давлениях и температурах, в то время как износу подвергаются именно тяжелонагруженные узлы.

Переход к смазкам для высоких давлений сопровождается заменой гидродинамической смазки граничной. В первом случае смазочные слои сохраняют свойства жидкой фазы и смазочное действие определяется законами вязкого течения, т. е. внутреннее трение (вязкость)

заменяет собой внешнее. При граничной смазке основное значение имеют физико-химические свойства молекул, разделяющих поверхности трения, и их связи с ними. При этом сохраняется в силе закон Амонтона, определяющий внешнее трение. Уже в мономолекулярных слоях некоторых ПАВ наблюдается резкое понижение трения, что обусловлено строением молекул этих веществ и их ориентацией. Полярные группы связаны с поверхностями трения, а углеводородные цепи направлены наружу, образуя своеобразный «молекулярный ворс». Последний достаточно прочен и гибок, чтобы воспринимать нагрузку и обеспечивать движение трущихся поверхностей по слою адсорбированных молекул. Большую роль при этом играют взаимодействия их с твердыми поверхностями, модифицирование последних с образованием пластифицированных слоев с резко сниженным пределом текучести и прочностью, что приводит к значительному снижению коэффициента трения. В этих слоях локализуются основные усилия и деформации, доходящие до основной поверхности металла в значительно ослабленном виде. Пластичность этих слоев облегчает приработку поверхностей и перераспределение контактных нагрузок на большие площади. Модифицирующие прослои в результате объемных деформаций обеспечивают переход от внешнего трения к внутреннему, т. е. к вязкому или пластическому течению самих покрытий. Такой механизм позволяет предотвращать не только износ, возникающий при трении скольжения, но и усталостный, обусловленный качением и являющийся ведущей формой разрушения опор долот, обычно приводящей их в негодность задолго до износа вооружения.

Противоизносным действием при больших контактных давлениях обладают различные карбоновые кислоты, спирты и их производные, активность которых возрастает с ростом длины цепи. Для буровых растворов лучшие результаты дают непредельные жирные кислоты с одной, двумя, тремя двойными связями и цепями, содержащими не менее 8—12 атомов углерода, в том числе олеиновая, линолевая, линоленовая, рицинолевая и другие кислоты, их смеси, мыла, эфиры, оксиэтилированные и другие производные. Источниками их являются различные жиры и продукты их переработки (соапстоки, госиполовая смола, отходы глицеринового производства), высшие фракции производства синтетических жирных кислот и их кубовые остатки, отходы целлюлозного производства (талловое масло) и др. Действие этих добавок сводится к химическому взаимодействию с окисной пленкой на металле при высоких контактных температурах с образованием соответствующих мыл. Таким же образом поверхности трения можно сульфидировать, фосфидировать, оксидировать и т. п.

Существенное значение имеет характер модифицирующего покрытия — его твердость, хрупкость, прочность связи с поверхностью, гидролитическая, коррозионная и термическая устойчивость и т. п. В этом смысле благоприятны добавки многофункционального действия. Недостатком некоторых добавок, в других отношениях вполне удовлетворительных, являются низкие температуры плавления образованных ими покрытий, размягчающихся при высоких контактных

температурах. Это, в частности, относится к мылам железа. Другим их недостатком является ослабление смазочной пленки при избытке нефтяного компонента, действующего растворяющим образом [162]. Для устранения этих недостатков было предложено сульфидировать добавки. Температура плавления сульфидов железа около 1000° С, и они не растворяются в нефти. Р. Д. Тейлер приводит большой список такого рода сульфидированных продуктов из класса жирных кислот, олефинов, высокомолекулярных парафиновых углеводородов, нефтей и нефтепродуктов, терпенов, многоатомных фенолов и их производных. Недостатком серусодержащих присадок является их коррозионная активность в результате образования сероводорода и водородной агрессии [126].

Фосфидирующие, оксидирующие и подобные им добавки по фрикционным и противоизносным свойствам в обычных условиях уступают описанным выше смазкам, но имеют преимущества в тяжелонагруженных узлах при высоких контактных температурах, когда пленки обычных смазок разрушаются.

За рубежом для эмульсионных, нефтяных и инвертных растворов были предложены в качестве смазочных добавок сульфидированный диизобутилен, содержащий до 40% серы, и сульфидированные битумы. В растворах на водной основе применяются различные сульфидированные продукты под торговыми наименованиями: «битлуб», «мадойл», «солтекс», «магко-луб», «дрил-луб», «ЕП мадлуб», «шейлрец», «лабрифилм», натриевые мыла таллового масла — «сикомул», оксиэтилированное талловое масло — «тримулсо», группа смазок на основе алкилфенолов, в которые введено 16—31% серы в смеси с продуктами крекирования масляных фракций нефти. Смазочный, но не противоизносный характер имеют предложенные М. Аннисом добавки смесей коллоидных соединений молибдена и его сульфида, на 25—30% снижающие адгезию.

В СССР, помимо нефти и графита, были предложены в качестве смазочных и противоизносных добавок полиоксиэтилированные алкилфенолы (ОП-10) [7], сульфонол [119] и продукты на основе различных карбоновых кислот и их производных [57]. Наибольшее распространение получил окисленный петролатум. Исходный петролатум — отход, полученный при депарафинизации авиационных масел, является смесью парафиновых, нафтеновых и высокомолекулярных ароматических углеводородов. При окислении их кислородом воздуха при 140—160° С в присутствии перманганата калия в результате распада образующихся гидроперекисей возникают кислородные соединения ветвистого строения с одной, двумя и более функциональными группами, из которых наибольшее значение имеют сложные эфиры и соединения, обладающие, наряду со свободными гидроксилами и карбоксилами, лактонной и лактидными группами. Всю совокупность кислых соединений условно называют эфирокислотами [22]. На одну молекулу в среднем приходится 1,75 карбоксильных групп, 0,12 свободных и 0,82 связанных гидроксила. Весьма приближенная эмпирическая формула этого продукта — $C_{45}H_{90}O_{4,1}$. При более глу-

боком окислении молекулярный вес и вязкость продолжают возрастать так же, как и число карбоксильных и гидроксильных групп. При этом возрастает эффективность продукта, но ухудшается его растворимость и стабильность растворов. Оптимальными, по мнению В. В. Вайнштока с сотрудниками, являются эфирокислоты со средним молекулярным весом 650—800, содержащие по 2,5—3 активные группы. Кислотное число при этом порядка 50—60, но не менее 40, и число омыления 120—140.

Противоизносные свойства окисленного петролатума связаны со строением слоев, образуемых им на поверхности трения. Непосредственно на металле возникает слой мыла, затем адсорбционный слой эфирокислот, компактность которого усиливается взаимодействием между функциональными группами отдельных молекул, и, наконец, структурированный слой добавки, диффузно переходящий в свободный объем. По мере увеличения контактных нагрузок происходит последовательное разрушение каждого из этих слоев.

Сравнение различных смазочных добавок, приведенное в главе VII, показывает, что коэффициенты трения и пятна износа (обратно пропорциональные прочности смазочной пленки) удовлетворительно снижаются всеми смазочными добавками за исключением дизельного топлива. Но далеко не все из них повышают устойчивость к усталостному износу. Наиболее эффективны в этом отношении жирные кислоты и их кубовые остатки, в 15—20 раз по сравнению с водой увеличивающие длительность питтингообразования. На втором месте стоит окисленный петролатум (10—12-кратное замедление питтинга), но его преимущество в большей растворимости в дизельном топливе. Для кубовых остатков необходимы соотношения 1 : 3, а для окисленного петролатума 1 : 1. В результате добавки реагента сокращаются. Такие добавки, как американский «битлуб», японский «мадойл», сульфидированные диизобутилен и битум, а также многофункциональные присадки и нефть, в 2—3 раза уступают окисленному петролатуму. Практически не замедляют питтинг оксиэтилированные алкилфенолы (ОП-10) и алкиларилсульфонаты. Вводимые мыла действуют слабее, чем образующиеся при реагировании карбоновых кислот с металлом, однако некоторое количество мыла, действующее как эмульгатор, бывает полезно. По этой же причине для воды, в отсутствии глинистой фазы, когда эмульгирование жирных кислот затруднено, мыла этих кислот оказываются более эффективными.

Окисленный петролатум применяется в смеси с дизельным топливом в виде 40—50%-ного реагента, названного смад-1. Оптимальная добавка его к буровому раствору 1—2 и 2—4% в случае утяжеления. Расход соответственно от 5 до 25 кг/м. Противопоказаниями к применению смад являются кальциевая агрессия, если она не может быть устранена обработкой содой, и высокая щелочность (pH $>$ 10). Недостатком реагента является высокая температура застывания, по ТУ 38-1-10-60 не выше 0° С, что обусловливает трудности применения смад зимой.

Содержание 2—3% смад в буровом растворе по смазочному действию эквивалентно добавкам 10—15% нефти, а по противоизносному значительно ее превосходит. Как показали широкие промышленные испытания в разных районах, смад на 25—40% увеличивает проходку на долото и до 25% механическую скорость, резко уменьшает прихваты и время, необходимое для их ликвидации. Максимальный смазочный эффект дает комбинирование смад с графитом, многократно снижающее трение и прочность корки и почти в 20 раз уменьшающее адгезию (глава VI).

Смад является также структурообразователем в буровых растворах, насыщенных солью и обработанных защитными коллоидами. В присутствии смад улучшается также защитное действие этих реагентов (глава VII).

В настоящее время для нужд бурения выпускается более 7000 т смад; в дальнейшем производство этого продукта должно значительно увеличиться.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Александрова Л. Н. О природе и свойствах продуктов взаимодействия гуминовых кислот и гуматов с полуторакисями. — «Почвоведение», 1954, № 1.

2. Александрова Л. Н. Современные представления о природе гумусовых веществ и их органо-минеральных производных. В кн.: Проблемы почвоведения. М., Изд-во АН СССР, 1962, с. 77—100.

3. Александрова Л. Н. Органо-минеральные производные гумусовых кислот и методы их изучения. — «Почвоведение», 1967, № 7, с. 61—72.

4. Ананьев А. Н. и др. Новые пеногасители для дегазации промывочных растворов. — «Бурение», 1966, № 2, с. 22—25.

5. Антипов-Каратаев И. Н. и др. О почвенном агрегате и методах его исследования. М., Изд-во АН СССР, 1948.

6. Антипов-Каратаев И. Н., Цюрупа И. Г. О формах и условиях миграции веществ в почвенном профиле. — «Почвоведение», 1961, № 8.

7. Бабалян Г. А. и др. О применении поверхностно-активных веществ для увеличения скорости бурения. — «Нефтяное хозяйство», 1967, № 3, с. 22—27.

8. Бабко А. К. Физико-химический анализ комплексных соединений в растворах. Киев, Изд-во АН УССР, 1955.

9. Бабукова Е. Г. Получение и исследование нового реагента — феррохромлигносульфоната. «Труды ВНИИБТ», вып. 8., М., Гостоптехиздат, 1963.

10. Баранов В. С. Глинистые растворы для бурения скважин в осложненных условиях. М., Гостоптехиздат, 1955.

11. Баранов В. С., Букс З. П. Новый реагент КССБ для улучшения качества глинистых растворов. — «Нефтяное хозяйство», 1959, № 7, с. 32—35.

12. Батуев М. И. и др. Исследование химических и физических свойств гидроксильной группы триметилсиланола. Докл. АН СССР, 1954, т. 95, с. 531.

13. Беллер Н. Н. и др. Получение реагента для глинистых растворов из сульфитспиртовой барды путем хлорирования. Новости нефтяной и газовой техники. «Нефтепромысловое дело», 1961, № 5.

14. Бережной А. И. и др. Пластмассы в нефтяной и газовой промышленности. М., Гостоптехиздат, 1962.

15. Бережной А. И., Дегтев Н. И. Дегазация промывочных растворов в бурении. М., Гостоптехиздат, 1963.

16. Бережной А. И. и др. Применение кремнеорганических соединений для предотвращения пенообразования в промывочных жидкостях. — «Нефтяная и газовая промышленность», 1963, № 2.

17. Бирштехер Э. Нефтяная микробиология. М., Гостоптехиздат, 1957.

18. Браунс Ф. Э., Браунс Д. А. Химия лигнина. (Пер. с англ.), М., «Лесная промышленность», 1964.

19. Будников П. П., Клюка О. В. К теории твердения известково-глинопесчаных строительных материалов гидротермальной обработки. Докл. АН СССР, 1953, т. 90, № 6.

20. Будников П. П., Хигерович М. И. О химизме гидротермального взаимодействия между глиной и известью. Докл. АН СССР, 1954, т. 96, № 1.

21. Ван Везер В. Д. Фосфор и его соединения. М., Изд-во иностр. лит-ры, 1962.

22. Великовский Д. С. Присадки к маслам и смазкам на основе продуктов окисления нефтяных углеводородов. М., ГОСИНТИ, 1960.

23. Вуд Т. Получение, свойства и применение крахмала. В кн.: Успехи химии целлюлозы и крахмала. М., Изд-во иностр. лит-ры, 1962.

24. Городнов В. Д. и др. НССБ — новый реагент — понизитель вязкости высокоминерализованных суспензий. В кн.: Сборник материалов научно-технического совета по глубокому бурению. Вып. 11. М., «Недра», 1968.

25. Григорьев П. Н., Матвеев М. А. Растворимое стекло. М., Промстройиздат, 1956.

26. Грим Р. Е. Минералогия глин. (Пер. с англ. М., Изд-во иностр. лит-ры, 1959.

27. Грицкова И. А. и др. Физико-химические свойства оксиэтилированных неионных поверхностно-активных веществ. — «Успехи химии», 1965, т. 34, № 11, с. 1899—2019.

28. Драгунов С. С. и др. Сравнительные исследования почвенных и торфяных гуминовых кислот. — «Почвоведение», 1948, № 7.

29. Дхариял Ч. Д. и др. Производство карбоксиметиловых эфиров целлюлозы. — «Журнал прикладной химии», 1962, т. 35, № 2, с. 429—440.

30. Евтушенко В. А. Химия альгиновых кислот. В кн.: Труды Всесоюзного совещания по водорослевой промышленности. Архангельск, Архангельское обл. изд-во, 1961.

31. Жигач К. Ф., Кистер Э. Г., Злотник Д. Е. Глинистые препараты для бурения. Докл. АН СССР, 1950, т. 72, № 6, с. 1103—1106.

32. Жигач К. Ф. и др. Получение и исследование физико-химических свойств фракций карбоксиметилцеллюлозы. Докл. АН СССР, 1958, т. 123, № 2, с. 289—291.

33. Заворохина Н. А., Беньковский В. Г. Адсорбция карбоксиметилцеллюлозы на глинах. — «Коллоидный журнал», 1956, т. 18, с. 536—539.

34. Заворохина Н. А., Беньковский В. Г. К вопросу о механизме стабилизации глинистых суспензий экстрактом из водорослей. — «Коллоидный журнал», 1958, т. 20, № 4.

35. Загармистр О. С. Реагенты понизители вязкости глинистых растворов и их действие. В кн.: Глинистые растворы в бурении. «Труды ВНИИБТ», вып. 8. М., Гостоптехиздат, 1963.

36. Злотник Д. Е., Кистер Э. Г. Комбинированная стабилизация глинистых растворов. Новости нефтяной техники, «Нефтепромысловое дело», 1956, № 9, с. 10—13.

37. Злотник Д. Е. Получение и исследование гидролизованного полиакрилонитрила (гипана) для стабилизации и повышения термостойкости глинистых растворов. В кн.: Вопросы теории и техники бурения скважин. «Труды ВНИИБТ», вып. 3. М., Гостоптехиздат, 1961.

38. Измайлов Н. А., Васильев А. Г. К теории стеклянного электрода, Докл. АН СССР, 1954, т. 95.

39. Изумрудов Т. В. и др. Реагенты из гидролизного лигнина, применяющиеся при бурении нефтяных и газовых скважин. — «Химическая переработка древесины», 1965, № 3.

40. Изумрудова Т. В. и др. Технология производства сунила. В кн.: Сборник материалов научно-технического совета по глубокому бурению, вып. 11. М., «Недра», 1968.

41. Каргин В. А., Слонимский Г. Л. Краткие очерки по физико-химии полимеров. М., Изд-во МГУ, 1960.

42. Керр Р. В. Химия и технология крахмала. М., Пищепромиздат, 1956.

43. Кистер Э. Г., Жигач К. Ф. Опыт промышленного применения карбоксиметилцеллюлозы для улучшения глинистых растворов. Новости нефтяной техники, «Нефтепромысловое дело», 1953, № 6, с. 3—8.

44. Кистер Э. Г. О глинистых растворах на основе сульфит-спиртовой барды с солью.— «Нефтяное хозяйство», 1957, № 7, с. 18—22.

45. Кистер Э. Г. и др. Применение известковых растворов при бурении в осыпающихся аргиллитах. Новости нефтяной техники, «Нефтепромысловое дело», 1957, № 7, с. 3—6.

46. Кистер Э. Г. и др. Комбинированная стабилизация углещелочным реагентом и карбоксиметилцеллюлозой. Новости нефтяной техники. «Нефтепромысловое дело», 1957, № 8, с. 14—17.

47. Кистер Э. Г. Эмульсионные глинистые растворы. М., ГОСИНТИ, 1958.

48. Кистер Э. Г., Злотник Д. Е. О производстве гуматных реагентов для глинистых растворов. В кн.: Совершенствование техники и технологии бурения. «Труды ВНИИБТ», вып. 1, М., Гостоптехиздат, 1958.

49. Кистер Э. Г. Глинистые растворы и глинохозяйство за рубежом. М., ГОСИНТИ, 1960.

50. Кистер Э. Г. Новые исследования в области химической обработки глинистых растворов. В кн:. Совершенствование техники и технологии бурения на нефть и газ, М., Гостоптехиздат, 1960.

51. Кистер Э. Г., Злотник Д. Е. Новые реагенты для стабилизации глинистых растворов. Новости нефтяной техники. «Нефтепромысловое дело», 1960, № 8, с. 11—13.

52. Кистер Э. Г. Термостойкость глинистых растворов и пути ее улучшения. — «Нефтяное хозяйство», 1961, № 11, с. 18—25.

53. Кистер Э. Г., Липкес М. И. Хлоркальциевые глинистые растворы. — «Нефтяное хозяйство», 1962, № 5, с. 17—20.

54. Кистер Э. Г., Губарева Т. П. Кальциевые глинистые растворы. В кн.: Глинистые растворы в бурении. «Труды ВНИИБТ», вып. 8, М., Гостоптехиздат, 1963.

55. Кистер Э. Г., Злотник Д. Е. Оксиэтилированные поверхностно-активные реагенты для глинистых растворов. В кн.: Глинистые растворы в бурении. «Труды ВНИИБТ», вып. 8, М., Гостоптехиздат, 1963.

56. Кистер Э. Г., Калиновская Е. А., Злотник Д. Е. Получение и исследование оксиэтилированных фенолов и алкилфенолов. В кн.: Глинистые растворы в бурении. «Труды ВНИИБТ», вып. 8. М., Гостоптехиздат, 1963.

57. Кистер Э. Г., Лернер Р. С., Рогозин Г. В. Исследование смазочных свойств промывочных растворов. В кн.: Глинистые растворы в бурении. «Труды ВНИИБТ», вып. 8. М., Гостоптехиздат, 1963.

58. Кистер Э. Г., Попкова Л. М. Обработка хроматами буровых растворов для снижения их вязкости при высоких температурах. — «Бурение», 1963, № 2.

59. Кистер Э. Г. и др. Применение хроматов для повышения термостойкости глинистых растворов. — «Нефтяное хозяйство», 1964, № 7, с. 23—26.

60. Кистер Э. Г. и др. О хроматной обработке глинистых суспензий. — «Коллоидный журнал», 1967, т. 29, № 1, с. 104—110.

61. Кистер Э. Г., Файнштейн И. З., Шумилова Е. П. Эмульгаторы для инвертных эмульсий. В кн.: Химическая обработка буровых и цементных растворов. «Труды ВНИИБТ», вып. 27. М., «Недра», 1971.

62. Кистер Э. Г. Об основных направлениях химической обработки буровых растворов. В кн.: Химическая обработка буровых и цементных растворов. «Труды ВНИИБТ», вып. 27. М., «Недра», 1971.

63. Кистер Э. Г. и др. Оксил, его получение и применение. В кн.: Химическая обработка буровых и цементных растворов. «Труды ВНИИБТ, вып. 27. М., «Недра», 1971.

64. Кистер Э. Г., Калиновская Е. А. Физико-химическое исследование хромлигносульфонатов. В кн.: Химическая обработка буровых и цементных растворов. «Труды ВНИИБТ», вып. 27. М., «Недра», 1971.

65. Кистер Э. Г., Пондоева Е. И. Исследование механизма стабилизации глинистых суспензий хроматами. В кн.: Химическая обработка буровых и цементных растворов. «Труды ВНИИБТ», вып. 27. М., «Недра», 1971.

66. Клипп В. Использование декстрана в качестве защитного коллоида для промывочных жидкостей. В кн.: Сборник докладов на IV международной конференции по физическим и химическим проблемам бурения нефтяных и газовых скважин. М., ЦНИИТЭнефтегаз, 1965.

67. Колесникова Т. И., Максимчик Е. К. Модифицированные крахмалы для глинистых растворов. В кн.: Глинистые растворы в бурении. «Труды ВНИИБТ», вып. 8 М., Гостоптехиздат, 1963.

68. Кононова М. М. Органическое вещество почвы. М., Изд-во АН СССР, 1963.

69. Кононова М. М. и др. Разложение силикатов органическими веществами почвы. «Почвоведение», 1964, № 10, с. 1—12.

70. Кухаренко Т. А. Гуминовые кислоты ископаемых углей. — «Природа», 1953, № 5.

71. Ларсен Д. Г. Коллоидные свойства буровых растворов. В кн. : Физико-химия глинистых растворов. М., Гостоптехиздат, 1947.

72. Левин П. И. и др. Термоокислительная деструкция и стабилизация карбоксиметилцеллюлозы. В кн.: Тезисы докладов на конференции по проблемам нефти и газа. МИНХ и ГП, 1967.

73. Малеванский В. Д., Охрименко Е. П. Методика исследования эффективности реагентов-пеногасителей. «Бурение», 1967, № 9, с. 16—19.

74. Манская С. М., Дроздова Т. В. Геохимия органического вещества. М., Изд-во АН СССР, 1964.

75. Мизуч К. Г., Лапина Р. А. Поверхностно-активные вещества на основе окиси этилена. «Химическая наука и промышленность», 1959, т. 4, № 5.

76. Мискарли А. К., Байрамов А. М. Новые поверхностно-активные реагенты для нефтяного бурения. Баку, Изд-во АН Аз. ССР, 1964.

77. Михайлов А. Н. Химия дубящих веществ и процессов дубления. М., Гизлегпром, 1953.

78. Мухин Л. К. Промывочные жидкости на нефтяной основе для бурения глубоких скважин. В кн.: Сборник материалов научно-технического совета по глубокому бурению, вып. 3. М., «Недра», 1964.

79. Никитин Н. И. Химия древесины. М.—Л., Изд-во АН СССР, 1954.

80. Никитин В. М. О механизме образования лигносульфоновых кислот. — «Лесной журнал», 1967, № 1, с. 122—125.

81. Овчаренко Ф. Д. и др. Исследования в области физико-химической механики дисперсий глинистых минералов. Киев, — «Наукова думка», 1965.

82. Петров А. А., Поздышев Г. Н. Поверхностная активность и строение адсорбционных слоев полигликолевых эфиров алкилфенолов на границе раздела газ — жидкость и жидкость — жидкость. В кн.: Применение поверхностно-активных веществ в нефтяной промышленности. М., ВНИИОЭНГ, 1966.

83. Петропавловский Г. А. Карбоксиметилцеллюлоза и ее химические и физико-химические свойства. — «Журнал прикладной химии», 1959, т. 32, № 2, с. 241—253.

84. Петропавловский Г. А., Крупчак М. М. Кинетика гидролитического расщепления сложной эфирной связи в водорастворимом сульфате целлюлозы. — «Журнал прикладной химии», 1966, т. 39, № 12.

85. Попкова Л. М. Сульфат-целлюлоза и применение ее для стабилизации глинистых растворов. В кн.: Глинистые растворы в бурении. «Труды ВНИИБТ», вып. 8, М., Гостоптехиздат, 1963.

86. Пршибил Р. Комплексоны в химическом анализе. (Пер. с чешск.). Изд. 2-е. М., Изд-во иностр. лит-ры, 1960.

87. Рафиков С. Р. и др. Химические превращения полимеров. XII. О термической деструкции полиакриламида. В кн.: Высокомолекулярные соединения. Хим. свойства и модификация полимеров. М., «Наука», 1964.

88. Роговин З. А., Шорыгина Н. Н. Химия целлюлозы и ее спутников. М.—Л., Госхимиздат, 1953.

89. Роджерс В. Ф. Состав и свойства промывочных жидкостей для бурения нефтяных скважин. (Пер. с англ.). М., «Недра», 1967.

90. Розенфельд Е. Л. Декстран, его особенности и значение как заменителя плазмы крови. — «Успехи биологической химии», 1958, т. 3, с. 336.

91. Руди В. П., Мандельэйль А. М. Влияние полифосфатов на глинистые суспензии. — «Коллоидный журнал», 1961, т. 23, № 2, с. 190—193.

92. Сапотницкий С. А. Использование сульфитных щелоков. М., «Лесная промышленность», 1965.

93. Скальская У. Л. Новые пеногасители для промывочных жидкостей. В кн.: Тезисы докладов республиканского семинара по промывочным жидкостям при бурении в соленосных отложениях. Киев, «Наукова думка», 1967.

94. Склярская Л. Б., Скальская У. Л. Новые пеногасители. В кн.: Промывочные жидкости в бурении. М., ВНИИОЭНГ, 1966.

95. Сухарев С. С. Стабилизация и регулирование промывочных жидкостей при бурении скважин. М., «Недра», 1966.

96. Сысоев В. Я., Ракоминов Н. П. Обработка глинистых растворов хвойным экстрактом. Новости нефтяной техники. «Нефтепромысловое дело», 1962, № 11, с. 12—13.

97. Тагер А. А. Физико-химия полимеров. М., Госхимиздат, 1963.

98. Тимохин И. М., Селюнина Т. Н. Исследование реологических свойств водных растворов карбоксиметилцеллюлозы. — «Бурение», 1965, № 10.

99. Тимохин И. М. и др. Получение сернокислых эфиров целлюлозы — стабилизаторов глинистых растворов с использованием фторсульфонатов натрия и аммония. В кн.: Тезисы докладов I Украинской конференции по термо-солеустойчивым промывочным жидкостям. Киев, «Наукова думка», 1968.

100. Тищенко Д. В., Флейшер (Сметанина) С. С. Органические понизители вязкости глинистых растворов. Сообщение I. «Журнал прикладной химии», 1962, т. 35, № 3; Сообщение II, там же, 1965, т. 38.

101. Толстогузов В. Б. Неорганические полимеры. М., «Наука», 1967.

102. Уваров И. П., Гордон Л. В., Древесные смолы. М., Гослесбумиздат, 1962.

103. Уркхарт Р. М. Сорбция воды целлюлозой и крахмалом. В кн.: Успехи химии целлюлозы и крахмала. М., Изд-во иностр. лит-ры, 1962.

104. Финкельштейн Ш. З., Борисов И. Л. Получение сульфатов целлюлозы и исследование их влияния на глинистые растворы. Изв. вузов, «Нефть и газ», 1959, № 11.

105. Фишер Д. Производные целлюлозы. В кн.: Успехи химии целлюлозы и крахмала. М., Изд-во иностр. лит-ры, 1962.

106. Фоменко З. Ф. и др. Хвойный реагент для глинистых растворов. — «Бурение», 1963, № 5, ст. 12—13.

107. Хамраев С. С. и др. Изучение структурообразования в бентонитовых глинах методом инфракрасной спектроскопии. — «Коллоидный журнал», 1965, т. 27, № 1, с. 121—124.

108. Хан В. Д. К вопросу о связи органического вещества с минералами почвы. Докл. АН СССР, 1951, т. 81, № 3.

109. Хаф Л. Введение в химию углеводов. В кн.: Успехи химии целлюлозы и крахмала. М., Изд-во иностр. лит-ры, 1962.

110. Хонимен Д., Персонс Д. Молекулярное строение целлюлозы и крахмала. В кн.: Успехи химии целлюлозы и крахмала. М., Изд-во иностр. лит-ры, 1962.

111. Худовеков В. Д. Сульфатное мыло и талловое масло. М., Гослесбумиздат, 1952.

112. Чепиго С. В. Химические продукты из пентозансодержащего сырья. — «Химическая наука и промышленность», 1957, т. 2, № 4.

113. Чудаков М. И. Промышленное использование лигнина. М., Гослесбумиздат, 1962.

114. Шайбер И. Химия и технология искусственных смол. М., Госхимиздат, 1949.

115. Шарков В. И. Гидролизное производство. Т.2, М., Гослестехиздат, 1948.

116. Шенфельд Н. Неионогенные моющие вещества. (Пер. с нем.), М., «Химия», 1965.

117. Шорыгина Н. Н., Изумрудова Т. В. Современные представления о свойствах и путях использования лигнинов. «Химическая наука и промышленность», 1959, т. 4, № 6.

118. Штюпель Г. Синтетические моющие и очищающие средства. М., Госхимиздат, 1960.

119. Юзбашева Е. Г., Яишникова Е. А. К вопросу изучения смазывающей способности глинистых растворов. — «Азербайджанское нефтяное хозяйство», 1961, № 11.

120. Яишникова Е. А. и др. Работы АзНИИ ДН в области промывочных жидкостей для сверхглубокого и осложненного бурения скважин в Азербайджане. В кн.: Материалы к совещанию по промывочным растворам. М., ГОСИНТИ, 1960.

121. Ятров С. Н. Промывочные жидкости в бурении скважин. М., Гостоптехиздат, 1960.

122. Ятров С. Н. и др. Этансульфонат-целлюлозы — эффективный стабилизатор свойств буровых растворов из неглинистых пород. — «Бурение», 1965, № 11, с. 16—19.

123. Baruah J. N., Rao P. R. Use of Assam tea waste cutch as drilling mud additive. Res. Ind., 1962, vol. 7, No. 8, pp. 272—273.

124. Beutelspacher H. Physikalisch-chemische Beitrage zur Humusforschung. Zeitschr. Pflanzenernähr., Düng., Bodenkunde, 1952, 57 (102), 157.

125. Bloomfield C. Astudy of podzolization. J. Soil Sci., 1953, vol. 4, No 5, 1954, vol. 5, No. 5.

126. Browning W. C. Extreme-pressure lubes in drilling muds. Oil and Gas., 1959, vol. 57, No. 39, pp. 213—218.

127. Burdyn R. F., Wiener L. D. Calcium Surfactant Drilling Fluids. World Oil, 1957, vol. 145, No. 6, pp. 101—108.

128. Chiligar G. V., Croushorn A. L. Gum guar proves useful as mud additive. Canad. Petr. Eng., 1964, vol. 5, No. 11, pp. 19—21.

129. Chisholm F. et al. New Cr-CLS mud proves its mettle in high-temperature, high-pressure wells. Oil and Gas, 1961, vol. 59, No. 47.

130. Deily F. H. et al. New low solids polymer mud designed to cut well costs. World Oil, 1967, vol. 165, No. 1, pp. 77—80.

131. Diener H. Über den Einfluss mehrwertiger Kationen auf mit Celluloseäther stabilisierte Tonspüllungen. Erdöl Zeitschr. 1961, No. 11, pp. 529—536.

132. Dupic M. J. Produits nouveaux pour boues de forage. Bull. de l'association francaise des techniciens du petrole, 1953, No. 102, pp. 51—69.

133. Emerson W. W. Complex formation between montmorillonite and high polymers. Nature, 1955, vol. 176, No. 4479.

134. Esterka F. Technologie vrtného vyplachy — vrtné suspene. Praga, SNTL, 1970.

135. Ewans L. T. The use of chelating reagents and alkaline solutions in soil organic matter extraction. Journ. Soil. Sci., 1959, vol. 10, No. 1.

136. Flaig W., Beutelspacher H. Physikalische Chemie den Huminsäuren Landbouwkund tijdschr., 1954, No. 66, s. 306.

137. Foster W. R., Waite J. M. Adsorption of Polyoxyethylated Phenolson Some Clay Minerals. «Chemistry in the Explaration and Production of Petroleum», Dallas 1956.

138. Gray G. R., Nesnayko M., Gilkerson P. M., Some factors affecting the solidification of lime treated muds at high temperatures. API Drill. and Production Practice, 1952, vol. 73.

139. Gray G. R. Chemicals in drilling mud. Oil and Gas, 1958, vol. 56, No. 50, pp. 90—98.

140. Greenland D. I. The adsorption of sugar by montmorillonite. Journ. Soil. Sci., 1956, No 7.

141. Hader R. N. Carboxymethylcellulose. Ind. Eng. Chem., 1952, vol. 44, No. 12, pp. 2803—2812.

142. Hanahan D. J. Lipide chemistry. N. Y.—L., 1960.

143. Himes F., Barber S. A. Chelating ability of soil organic matter. Soil Sci. Soc. Am. Proc., 1957, vol. 21, No. 4.

144. Holdrige D. A. The influence of clay colloids in ceramics. Trans. Brit. Ceram Soc., 1950, vol. 49, pp. 286—303.

145. Hsiao L., Dunning H. N. A comparative study of nonionic detergent adsorption by radiotracer, spectrophotometric and surface tension methods, Journ. Phys. Chem., 1955, No. 59.

146. Hurdle J. M. Gyp muds now practical for Lousiana coastal drilling. Oil and Gas, 1957, vol. 55, No. 43, pp. 93—95.

147. Hyde R. B., Jr., McCaskill M., Jr. Drilling with surfactant muds World Oil, 1958, No. 146, pp. 117—149.

148. James A. I., Morris L. J. New biochemical separation. Van Norstland. London, 1964.

149. Jessen F. W., Johnson C. A. The mechanism of absorption of lignosulfonates on clay suspensions. Soc. Petrol. Eng. J., 1963, No 3, pp. 267—273.

150. Kelly J., Jr. How lignosulfonate muds behave at high temperatures. Oil an Gas, 1964, vol. 62, No. 40, pp. 112—119.

151. Mallory H. E. et al. Low-solids mud resists contamination. Petrol. Eng., 196(vol. 32, No. 7, pp. 25—30.

152. Martin Irwing. Crosslinking of starch by alkaline roasting. Journ. Appl Polymer Sci., 1967, vol. 11, No. 7, pp. 1283—1288.

153. Monaghan P. H., Gidley J. H. Use High-Calcium Drilling Fluids t Stope Shale Hydration. Oil and Gas., 1959, vol. 57, No. 16.

154. Müller E. P. Zur Entwicklung und zum Einsatz von Dextran als Schutzkolloi für Bohrspülungen. Zeitschr. angew. Geol., 1963, vol. 9, No. 4, pp. 213—217.

155. Owen W. L. Dextran as a preventive of water loss in oil well drilling muds Worl Petrol., 1950, No. 11.

156. Owen W., Rhomans A. A nonfermentable starch for drilling fluids. Worl Petrol., 1958, vol. 29, No. 9, pp. 49—50, 53, 77.

157. Pamenter C. B. Polymer muds raise penetration rates. Canad. Petrol., 1967 vol. 8, No. 11, pp. 40—41.

158. Paris B. et al. New chrome-lighite drilling mud. Oil and Gas., 1961, vol. 59 No. 23, pp. 86—88.

159. Park A., Scott P. P., Lummus J. L. Maintaining low-solids drillin fluids. Oil and Gas., 1960, vol. 58, No. 22, pp. 81—84.

160. Reese E. T. Biological Degradation of Cellulose Derivatives. Ind. Eng. Chem, 1957, vol. 49, No. I, pp. 98—93.

161. Rogers L. C. Better muds can cuts costs. Oil and Gas, 1967, vol. 65, No. 45 pp. 75—79.

162. Rosenberg M., Tailleur R. J. Increased drill bit life throug use o extreme pressure lubricant drilling fluids. Petrol. Technol., 1959, vol. 11, No. 8, pp. 195—202

163. Salathiel R. A. A new additive for control of drilling mud filtration. Journ Petrol. Technology, 1952, vol. 4, No. 3.

164. Scanley C. S. Fluid Loss Controlled by Acrylic Polymers as Drilling Mud Addi tives. World. Oil, 1959, vol. 149, No. 1, p. 122.

165. Scheffer F., Ulrich B., Hiestermann P. Die Bedeutung der Chela tisierung in der Agrikulturchemie und Bodenkunde. Zeitschr. Pflanzenernähr., Düng., Boden kunde, 1957, No. 76.

166. Scheffer F., Ulrich B. Lehrbuch Ser Agrikulturchemie und Bodenkunde III Teil. Humus und Humusdüngung B. I Morphologie, Chemie und Dynamic des Humus Stuttgart, 1960.

167. Shurtz J. Uber einige Eigenschaften der Fliesskurve. Koll. Ztschr., 1956, vol. 147, No. 1—2, pp. 57—61.

168. Stawitz J. Verbesserte Bohrsp üllugn mit Celluloseglykolaten. Erdöl und Kohle, 1951, vol. 4, No. 5, pp. 272—277.

169. Tchillingarian G. V., Beeson C. M. Natural organic colloids of Ira nian origin as mud treating agents. Petrol. Eng., 1952, vol. 24, No. 4.

170. Touey G. P. Sodium sulfate cellulose. Modern Plastics, 1951, vol. 29, No. 3.

171. Tschirley N. K., Tanner K. D. Wetting agent reduces pipe sticking. Oil and Gas, 1958, vol. 56, No. 46, pp. 165—168.

172. Weiss W. et al. Well bore stabilisation. Petrol. Eng., 1958, vol. 30, No. 4.

173. Whistler R. L., Smart C. L. Polysaccharide chemistry. N. Y., 1953.

174. Whistler R. L., Industrial gums. Polysaccharides and their derivaties. N. Y., 1959.

175. White T. Verwendung den Extrakt-Quebracho in Bohrpraxis. Erdöl und Kohle 1953, vol. 6, No. 9, p. 531.

ГЛАВА V

РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА БУРОВЫХ РАСТВОРОВ

РЕОЛОГИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА БУРОВЫХ РАСТВОРОВ

Важнейшие технологические функции буровых растворов, обеспечивающие углубление скважин, определяются их реологическими свойствами — консистенцией, подвижностью, структурно-механическими показателями. Реологической характеристикой системы является совокупность свойств, обусловливающих способность ее к течению и изменению формы. В широком плане реология является наукой о деформациях и включает ряд физических, механических и прикладных дисциплин.

Регулирование реологических свойств растворов, непрерывно меняющихся в процессе углубления, и поддержание их в соответствии с требованиями бурения является одной из наиболее важных задач химической обработки. Реологические свойства характеризуют физико-химические процессы, происходящие в буровом растворе. В сочетании с другими показателями — водоотдачей, удельным весом и др. — они указывают, в каком направлении необходимо производить обработку. Знание реологических свойств растворов лежит в основе расчетов гидравлических сопротивлений и мощностей, подводимых к турбобуру и долоту.

Самой простой буровой жидкостью является вода, интерпретация реологического поведения которой не вызывает затруднений. Течение начинается при сколь угодно малых касательных напряжениях τ, пропорциональных относительной скорости сдвига.

По закону внутреннего трения Ньютона

$$\tau = \eta \frac{dv}{dr}. \qquad (V.1)$$

В координатной системе скорость сдвига — напряжение эта зависимость выражается прямой, выходящей из начала координат под углом, котангенс которого соответствует η — коэффициенту динамической (абсолютной) вязкости, для краткости называемой просто вязкостью, характеризующей силы, действующие между молекулами данной жидкости.

После обогащения заполняющей скважину воды выбуренной породой или замены воды глинистой суспензией отмечаются отклонения от закона Ньютона, тем большие, чем выше частичная концентрация твердой фазы и ее коллоидно-химическая активность. Причиной

отклонений является притяжение между частицами твердой фазы, значительно большее, чем между молекулами воды. В результате, при достаточной концентрации глины образуется пронизывающий всю систему структурный каркас. По Е. Гаузеру и К. Риду, у натриевого монтмориллонита, обладающего чрезвычайно высокодисперсным, анизометрическими частицами, это может наступить уже при содержании 0,01% бентонита, а у суспензий из игольчатых частиц пятиокиси ванадия даже при 0,0045%.

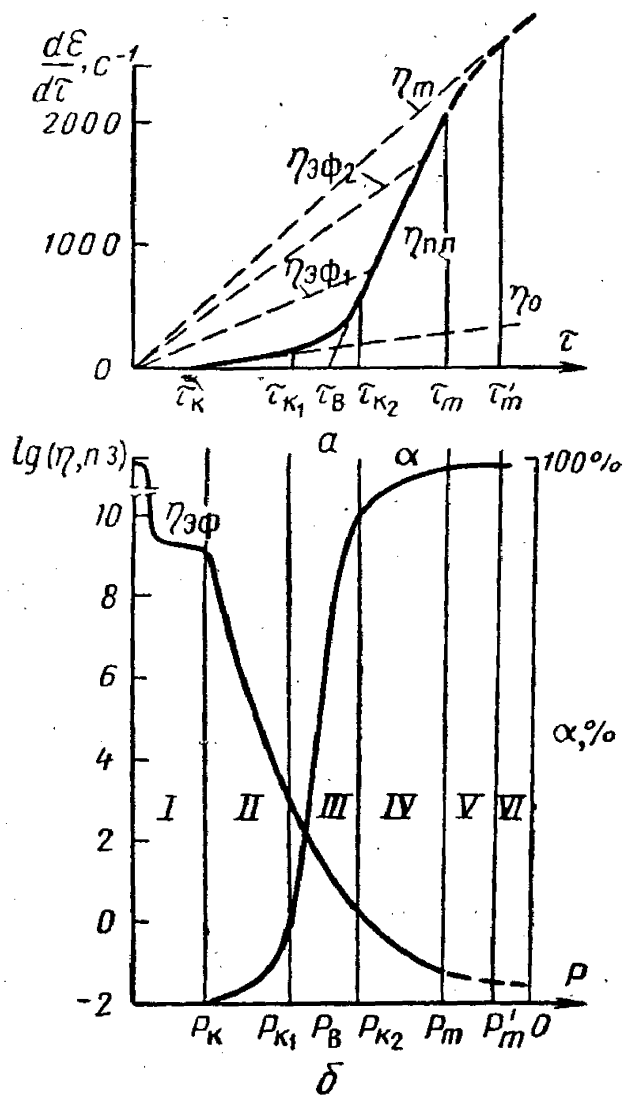


Рис. 37. Реологическая кривая глинистой суспензии.

а — кривая $\frac{d\varepsilon}{d\tau}$ (τ); *б* — изменения эффективной вязкости $\eta_{эф}$ и степени разрушения структуры α в зависимости от напряжения сдвига.

Такая структура придает системам значительное своеобразие. Течение пластично-вязких структурированных тел может быть исследовано двумя независимыми методами: при постоянной скорости деформации $\dot{\gamma} = \text{const}$ или при постоянном нагружении $P = \text{const}$. Диаграммы течения, полученные таким образом, могут быть представлены в координатах $\dot{\gamma} - P$ в виде S-образных реологических кривых (рис. 37).

При наложении небольших напряжений ($< \tau_к$) в результате изменений конфигурационной энтропии, вызванной поворотами и смещениями частиц, образующих структуру [38], происходит упругая деформация структурного каркаса, сначала быстрая, распространяющаяся со скоростью звука, затем медленная — упругое последействие. При снятии напряжения в том же порядке исчезают сначала быстрая, а затем и медленная эластические деформации. Упругая область на рис. 37 расположена на участке *I*.

Уже на этой стадии начинает развиваться стационарный процесс ползучести, характеризующийся разрывом наиболее слабых коагуляционных связей. При столь малых скоростях большинство из них успевает тиксотропно восстановиться, вследствие чего в упругой области деформация ползучести неизмеримо мала. У малоконцентрированных бентонитовых суспензий даже за сутки при напряжениях, не превышающих предела упругости, не натекает заметной деформации [34]. При более высоких напряжениях ($> \tau_к$), в связи с началом

разрушения структуры в плоскости сдвига, ползучесть форсируется. Таким образом, предел упругости $\tau_к$ является одновременно и практическим пределом ползучести. Появление необратимых деформаций объясняет неполное возвращение внутреннего цилиндра ротационного вискозиметра в исходное положение после снятия напряжения, близкого к максимальному [13]. Для стадии ползучести характерно скачкообразное снижение эффективной вязкости $\left(\eta_{эф} = \frac{P}{\gamma}\right)$ от практически неизмеримой до имеющей конечные, хотя и очень большие значения. Применяя весьма чувствительные методы, П. А. Ребиндер с сотрудниками показал, что 7%-ная бентонитовая суспензия, предварительно предельно тиксотропно упрочненная, имела на стадии ползучести (шведовская область) вязкость $1{,}4 \cdot 10^{10}$ —$2{,}01 \cdot 10^{9}$ пз [34]. Это согласуется с данными, полученными для высококонцентрированных (66,5%) паст спондиловой глины, где ползучесть проявляется более отчетливо и может быть легче измерена [21].

Дальнейшее деформирование со скоростями, превышающими скорость тиксотропного восстановления, при напряжениях выше $\tau_к = \tau_г$ — предела упругости структур — приводит к их лавинному разрушению, сопровождающемуся столь же резким падением эффективной вязкости и началом течения. Предел прочности $P_{к_1}$ соответствует разрушению связей на поверхностях сдвига и характеризует потерю сплошности структуры. По мере роста напряжений происходит дальнейшее разрушение ее в объеме и измельчение обломков структуры. При напряжении, возросшем до $\tau_{к_2}$, отмечается значительное уменьшение сил взаимодействия между частицами. Наличие двух участков пластического течения на рис. 37 — шведовского (*II*) и бингамовского (*IV*) и переходной области между ними (*III*) говорит о двух законах изменения напряжений, возникающих при течении и обусловленных различной длительностью контакта соударяющихся частиц. В первом случае разрушение образующихся связей более затруднено, чем во втором, когда длительность контактов достигла определенного минимума. С этого момента начинается бингамовское течение с постоянной пластической (структурной) вязкостью, сопровождающееся диспергированием и ориентированием обломков структуры в потоке. Для такого течения применимо уравнение Шведова — Бингама, которое может быть теоретически выведено из представлений Максвелла и релаксационной модели Шведова:

$$\tau = \eta \frac{dv}{dr} + \tau_0. \qquad (V.2)$$

По Бингаму $\eta = \eta_{пл}$, а $\tau_0 = \tau_в$. Эта область реологической диаграммы, представленная на рис. 37 участком *IV*, охватывает большой интервал напряжений и выражается прямой, экстраполяция которой дает точку $\tau_в$ — условное бингамовское начало течения, фигурирующее в гидравлических расчетах как предельное динамическое напряжение сдвига. Пластическая, или структурная, вязкость $\eta_{пл}$ выражается котангенсом угла этой прямой с осью напряжений

и является частью эффективной вязкости $\eta_{эф}$, той ее долей, которая обусловлена добавочным сопротивлением обломков структуры и стремлением их к восстановлению. У истинных жидкостей ньютоновская вязкость является и эффективной, представляющей инвариантное относительно скорости сдвига физическое свойство. Пластическая вязкость, присущая лишь определенному интервалу скоростей сдвига отличается от эффективной тем больше, чем выше частичная концентрация и активность дисперсной фазы.

Как видно на рис. 37, эффективная вязкость может быть выражена как вязкость некоторой истинной жидкости, у которой данному градиенту скорости соответствуют те касательные напряжения, которые вызвали пластическое течение. При неизменной $\eta_{пл}$ по мере возрастания напряжений эффективная вязкость непрерывно уменьшается, пока течение не выйдет из бингамовской области, когда понятие $\eta_{пл}$ теряет смысл и исчезают различия между эффективной и ньютоновской вязкостью. Это происходит при значении $\tau = \tau_m$, характеризующем предельное разрушение структуры. Устанавливающаяся постоянная минимальная вязкость η_m все же в 2—3 раза и более выше вязкости дисперсионной среды вследствие заполнения объема ее обломками структуры. Приближенно это выражается уравнением Эйнштейна:

$$\eta_m = \eta_в (1 + \alpha\varphi), \qquad (V.3)$$

где $\eta_в$ — вязкость воды; φ — объемная концентрация твердой фазы; α — коэффициент, зависящий от формы частиц и тем больший, чем выше анизометрия. Для сферических частиц $\alpha = 2{,}5$.

На рис. 37 эта область ламинарного течения расположена на участке *VI*. Соответственно переход к ней от пластичного (бингамовского) течения представлен участком *V*.

В истинном виде до сих пор нет зависимости между эффективной вязкостью и скоростью сдвига $\eta_{эф}(\dot{\gamma})$ в структурированных системах. Такая зависимость представляет большой теоретический и практический интерес, поскольку позволяет получать фактическую вязкость этих систем на разных стадиях течения. Причина этого в отсутствии методов определения истинных скоростей сдвига, нахождение которых является одной из фундаментальных задач реологии дисперсных систем.

При построении реологической кривой необходимо учитывать кинетические факторы. В связи с этим имеет значение порядок проведения измерений — при возрастании или уменьшении скорости сдвига. Для получения реологических кривых, инвариантных относительно этого фактора, необходимо экспериментальные точки получать при равновесном состоянии. В противном случае, как это видно, например, из опытов С. Ю. Жуховицкого [10] с высококонцентрированной (58—88%-ной) суспензией каолинитовой глины, S-образные кривые течения при уменьшении градиента сдвига необратимы. Полный реологический цикл, по С. Ю. Жуховицкому, составляет последовательное передвижение вверх по S-образной кривой при уве-

личении скорости сдвига и возвращение в сторону начала координат кратчайшим путем — по ньютоновским прямым при уменьшении скорости сдвига.

Уравнение Шведова — Бингама (V.2) не охватывает всего многообразия пластично-вязкого течения и приближенно характеризует лишь одну его область. Тем не менее, это уравнение лежит в основе гидравлики буровых растворов, что объясняется его простотой и возможностью аппроксимировать экспериментальные кривые. Необоснованы, однако, попытки использовать бингамовские константы в качестве физических параметров. Непригодны для описания полных реологических кривых и уравнения Во. Оствальда, А. Де-Вилля и Льюиса, Портера, Фарроу, В. Филиппова, Эйзенштитца и др. [36]. Для этой цели М. Рейнер [27] предложил степенной ряд, описывающий широкий класс реологических кривых, константы которого являются реологическими константами (предельным напряжением сдвига, ньютоновской вязкостью и др.). Число членов этого ряда определяется реологической сложностью системы.

Реология конкретных систем может быть наглядно выражена с помощью механических моделей. Комбинации моделей простых тел — идеально-вязкого (ньютоновского — N), идеально-упругого (гуковского — H) и дополнительной нагрузки, символически представленной как элемент сухого трения (тело Сен-Венана — StV), позволяют синтезировать более сложные системы. Последовательное сочетание упругого и вязкого элементов (H — N) дает релаксационное тело Максвелла (M), а параллельное сочетание этих элементов (H/N)— тело Кельвина (K), характеризующееся упругим последействием. Для упруго-вязко-пластичных релаксирующих систем типа глинистых суспензий и паст, цементных растворов, мучного теста и т. п., обладающих начальной прочностью и упругим последействием применяются еще более сложные модели, например тело Шведова [H (M/StV)] или его упрощенные модификации — нерелаксирующее тело Бингама [H — (N/StV)] или тело Бюргерса [M — K], не имеющее элемента сухого трения, но обладающее упругим последействием [27]. Набор пружин (H), поршней (N) и ползунов (StV), образующих модели этих тел, имеет различные вязкости η, упругости E и силы трения f, позволяющие зачастую на полуколичественном уровне воспроизводить поведение ряда систем [25]. При этом представляется возможным выбрать подходящую модель и определить наименьшее количество независимых переменных — реологических параметров и условных величин, которые необходимы для ее характеристики [20].

Такие независимые переменные можно разбить на пять групп: модули упругости, значения вязкости, граничные напряжения, пределы текучести и пределы прочности. Изменение состояния суспензии при химической обработке весьма ощутимо сказывается на этих величинах. Независимыми друг от друга константами, определяющими упругость, служат: G_1 — условно-мгновенный модуль быстроэластичной деформации сдвига, мгновенно исчезающей после

разгрузки; G_2 — модуль деформации упругого последействия и G — равновесный модуль, устанавливающийся после завершения всех упругих процессов. Вязкость может быть выражена: $\eta_0 \approx \eta_0^x$ — вязкость практически неразрушенной структуры; η_m — минимальная постоянная вязкость практически разрушенной структуры; η_1 — наибольшая пластическая вязкость ползучести (шведовского участка трения); $\eta_{пл}$ (или η_B) — наименьшая пластическая (бингамовская) вязкость; η_2 — вязкость упругого последействия и $\eta_{эф}$ — эффективная, переменная вязкость, убывающая с ростом напряжения. Предельными и прочностными показателями являются: $P_к$ — истинный предел текучести, совпадающий с истинным пределом упругости (пределом ползучести); $P_{к_1}$ (или P_r) — условный предел текучести, обычно принимаемый в качестве предела статической прочности структуры; P_B — условный динамический (бингамовский) предел текучести; $P_{к_2}$ — верхний предел прочности структур (разрушение ядра потока); P_m — условный предел максимально разрушенной структуры.

Все эти величины могут быть получены из кинетик деформации неразрушенных структур при постоянных напряжениях и реологических кривых в области разрушения. На основании их можно рассчитать периоды истинной релаксации $\left(T_{рел} = \frac{\eta_0}{E}\right)$ и упругого последействия $\left(T_{рет} = \frac{\eta_2}{F_2}\right)$.

Столь большой перечень реологических показателей, который может быть дополнен такими величинами, как твердообразность, по П. А. Ребиндеру $\left(\frac{\eta_0}{\eta_{min}}\right)$, пластичность, по М. П. Воларовичу, тиксотропия и другими, естественно представляет ценность главным образом для исследовательских целей. Ф. Д. Овчаренко с сотрудниками [22] оценивает пригодность глин для различных технологических целей, в том числе для бурения, по принадлежности к одному из шести структурно-механических типов, отличающихся соотношениями пластической, быстро эластической и медленно эластической деформаций. Преобладающее развитие быстрых эластических деформаций (нулевой и третий типы) характеризует, по мнению авторов, перспективность глин и большую агрегативную устойчивость буровых растворов из них. В качестве основной задачи химической обработки ими выдвигается требование о переводе глинистых суспензий в эти наиболее благоприятные типы.

Для технических целей существенно ограничить число реологических показателей. Наиболее важным из них является эффективная вязкость $\left(\eta_{эф} = \frac{P}{d\gamma/d\tau}\right)$, дающая интегральную характеристику консистенции буровых растворов и имеющая, как указывалось, постоянные, хотя и разные значения в начальных и конечных участках реологической кривой. На остальном ее протяжении, представляющем наибольший интерес, эффективная вязкость носит переменный характер — промежуточный между ее крайними значениями

η_0 и η_m, различающимися на 10—12 порядков. Тем не менее, эффективная вязкость является реальной физической величиной, изменения которой имеют гиперболический характер независимо от вида реологических кривых. В отличие от пластической вязкости и динамического напряжения сдвига при постоянной скорости $\eta_{эф}$ является величиной инвариантной относительно геометрии прибора, как в свое время показал Д. Е. Злотник [12].

Из-за отсутствия рациональных методов измерения эффективной вязкости в промысловой практике она оценивается условной величиной T — временем истечения определенного объема бурового раствора из стандартного прибора СПВ-5 или воронки Марша.

Важным показателем является прочность структур суспензии — предельное статическое напряжение сдвига ($\theta_{ст}$, СНС) в различные сроки. С помощью двух этих показателей ($\eta_{эф}$ и $\theta_{ст}$) с достаточной полнотой можно решать практические задачи регулирования реологических свойств буровых растворов.

Ограниченные возможности имеет применение для этой цели динамического напряжения сдвига и пластической вязкости. Недостатками их являются неинвариантность в различных условиях измерений, что объясняется незнанием истинного закона трения и эпюры скоростей сдвига. Эти величины носят формальный характер и не имеют определенного физического смысла. Понятия $\eta_{пл}$ и $\theta_д = \tau_в$ можно относить лишь к идеализированному вязко-пластичному телу Бингама. В настоящее время значения пластической вязкости и динамического напряжения сдвига широко применяют для гидравлических расчетов. Это вносит в них известную условность из-за необходимости использования методов теории подобия и безразмерных критериев (обобщенный критерий Рейнольдса, критерий Хедстрема и др.), исходящих из бингамовской аппроксимации, имеющей, как указывалось, ограниченный характер.

Реологические показатели чувствительно характеризуют физико-химическое состояние буровых растворов: уровень коагуляции и стабилизации, коллоидальность твердой фазы, ее концентрацию и т. п. Это имеет большое значение для борьбы с загустеванием, вызванным увеличением содержания твердой фазы, электролитной агрессией или нагреванием (концентрационная, электролитная или температурная коагуляция). Эти факторы могут действовать как порознь, так и одновременно. Таким образом, несмотря на различные причины загустевания, в основе его лежат лишь факторы повышения концентрации и коагуляционного структурообразования. Последнее определяется числом контактов, их прочностью и иммобилизацией дисперсионной среды. Соответственно, методами разжижения являются: удаление части твердой фазы, разбавление и химическая обработка. Обычно в процессе бурения используются все эти методы, но на отдельных стадиях они могут применяться и порознь.

Удаление твердой фазы в виде выбуренной породы осуществляется в очистной системе: виброситах, гидроциклонах, желобах, отстойниках. Современные средства позволяют регулировать интенсивность

отделения твердой фазы и обеспечивать высокую степень очистки. В принципе подобен ему второй метод. Разбавление снижает концентрацию твердой фазы и уменьшает число контактов в единице объема. Третий метод — химическая обработка предусматривает различные операции: введение реагентов-стабилизаторов, ингибирование (пассивирование) твердой фазы и регулирование pH. Обработка высокогидрофильными стабилизаторами уменьшает прочность контактов вследствие образования между ними лиосорбционных слоев. Такое пластифицирование повышает значение стадии ползучести при деформировании структур и облегчает их разрушение уже при небольших касательных напряжениях. Одновременно эти реагенты в той или иной мере снижают и водоотдачу [11]. Ингибирование является комбинированной химической обработкой и всегда сопровождается применением реагентов-понизителей вязкости. При ингибировании, наряду с ослаблением прочности контактов, уменьшается число их в результате снижения частичной концентрации и коллоидно-химической активности твердой фазы.

В зависимости от состава раствора и температуры по-разному влияют эти методы на реологические показатели. У концентрированных растворов со сравнительно небольшим числом контактов и невысокой их прочностью (растворы из низкоколлоидальных глин, а также ингибированные и интенсивно стабилизированные) низкие упругие и прочностные свойства, но высокая пластическая вязкость. У высокостабилизированных растворов тиксотропия при этом невелика, при низком уровне стабилизации она больше. При разбавлении эти растворы разжижаются, особенно резко падает пластическая вязкость. Действие агрессивных электролитов в зависимости от их содержания, концентрации твердой фазы и уровня стабилизации может обусловить как коагуляционное загустевание, так и коагуляционное разжижение. Последнее, например, имеет место в разбавленных растворах.

Велика роль и коллоидно-химической активности твердой фазы. Усиление ее вызывает упрочнение структур и загустевание, даже при незначительных добавках глины. Поэтому одним из важнейших критериев разжижения является глиноемкость, т. е. то максимальное содержание глинистой фазы, при котором буровой раствор сохраняет заданную консистенцию [14]. Этот показатель характеризует коллоидальность глины и эффективность химической обработки, а также позволяет сопоставлять действие различных реагентов.

Само по себе некоторое увеличение содержания твердой фазы не представляло бы особого интереса, если бы при этом не удавалось значительно меньшими добавками возвращать растворам их подвижность. Это показано на рис. 38, где по оси абсцисс даны значения глиноемкости, а на оси ординат — добавок жидкости, необходимых для возвращения заданной вязкости растворам, загустевшим от введения 1% глины сверх того количества, которое допускает их глиноемкость. Для разжижения раствора из низкоколлоидальной глины с глиноемкостью 40% необходимо 1,5% воды, а для раствора из высокосортного бентонита с глиноемкостью всего 5% необходимо

20% воды. Повышение глиноемкости особенно важно для утяжеленных растворов, у которых добавки жидкости вызывают значительные расходы утяжелителя.

Глиноемкость является функцией нескольких факторов — гидрофильности твердой фазы, содержания электролитов, реагентов-понизителей вязкости и защитных коллоидов, температуры и др. Коагулирующие агенты обычно снижают глиноемкость, вызывая значительное

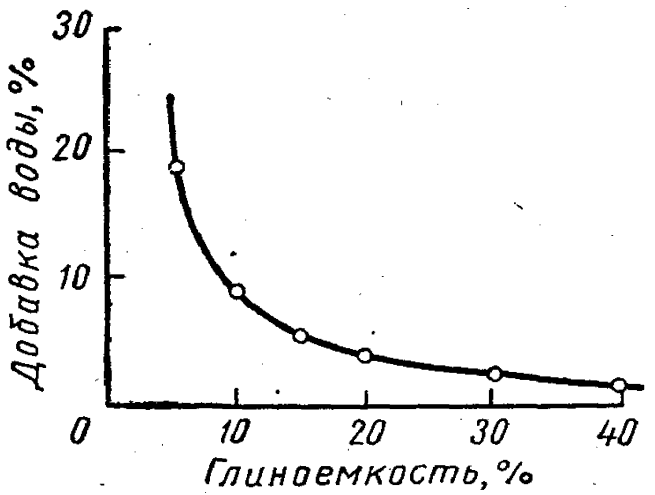


Рис. 38. Зависимость добавок воды, необходимых для поддержания рабочей консистенции буровых растворов, от их глиноемкости.

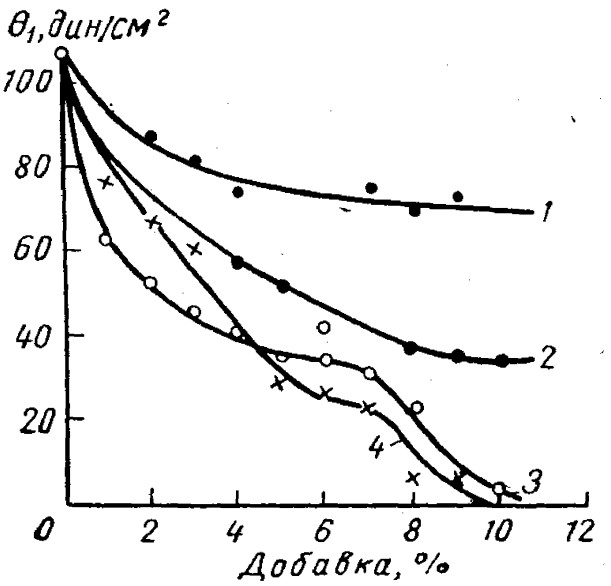


Рис. 39. Сравнительная эффективность разжижающего действия различных реагентов.

1 — воды; *2* — УЩР; *3* — ПФЛХ; *4* — окисленного лигнина.

загустевание, но могут ее и повышать, например, при ингибировании. Аналогично ведут себя и защитные коллоиды — в пресных растворах они снижают глиноемкость, а в соленых — увеличивают.

Как загущающим, так и разжижающим фактором является в различных условиях термообработка. Эффективность химической обработки определяется способностью поддерживать максимальную глиноемкость при возможно меньших добавках с тем, чтобы препятствовать падению удельного веса, росту избыточных объемов бурового раствора, перерасходам утяжелителя и реагентов. Сравнительная характеристика разжижающего действия различных реагентов приведена на рис. 39.

Различия в добавках воды, необходимой для поддержания рабочей консистенции у растворов с малой и большой глиноемкостью, объясняются различным механизмом их загустевания. Высокая глиноемкость характеризуется низкой коллоидальностью твердой фазы. Определяющим фактором течения таких суспензий является вязкое сопротивление при сравнительно невысоких значениях прочности структур. Уже небольшие добавки воды резко снижают эффективную вязкость. Малая глиноемкость свойственна растворам с коллоидно-активной твердой фазой. Главным фактором, определяющим их

консистенцию, является прочность возникающих структур. Разжижение может быть достигнуто путем уменьшения числа коагуляционных контактов в единице объема в результате разбавления или ослабления их прочности обработкой реагентами-стабилизаторами. Высокогидрофильные макромолекулы реагентов, концентрируясь на активных участках поверхности, лиофилизируют систему и увеличивают расстояния между частицами. Пластификация контактов и ослабление межчастичного притяжения облегчают разрушение коагуляционных структур при течении. В отличие от обычного разбавления такая обработка, особенно в сочетании с ингибированием, повышает глиноемкость системы.

Д. Савинс и В. Ропер [44] разработали методику регулирования консистенции растворов путем дифференцированного управления пластической вязкостью и предельным динамическим напряжением сдвига. На этом же основан метод, использующий линейную зависимость между прочностными и вязкостными показателями растворов [8, 9]. В соответствии с ним сначала устанавливается эта зависимость, индивидуальная для каждого раствора («кривая разбавления»), а затем выбирается направление дальнейшей обработки. В 1966 г. С. Ю. Жуховицкий дал два варианта этой методики: с использованием бингамовских констант и упрощенный, основанный на измерениях условной вязкости.

Для регулирования консистенции нет, однако, необходимости в предварительном установлении «кривых разбавления». Целью химических обработок является снижение вязкости и прочности структур до того минимума, при котором обеспечиваются кинетическая устойчивость системы, удержание дисперсной фазы и утяжелителя, должный уровень тиксотропии и т. п. Нижний предел вязкости характеризуется уравнением (V.3), а минимум $\theta_{ст}$ должен задаваться, исходя из условий бурения.

Величины предельного статического напряжения сдвига и эффективной вязкости находятся в корреляционной зависимости и могут служить критериями разжижения. Если небольшие добавки воды мало снижают $\eta_{эф}$, а $\theta_{ст}$ остается на высоком уровне, необходимо введение реагентов-стабилизаторов в количествах, достаточных для достижения требуемого $\theta_{ст}$, или до того момента, когда снижение его существенно замедляется. Загустевание при невысоких значениях $\theta_{ст}$ характеризует превышение глиноемкости системы и необходимость разбавления. Обычно химическую обработку и разбавление совмещают. Разумеется, эта схема должна учитывать также требования к удельному весу и водоотдаче, физико-химическое состояние раствора, содержание защитных реагентов и т. п.

Большое влияние на реологические свойства оказывает нагревание. Возникающие зависимости носят сложный характер. В сторону разжижения действует общая закономерость снижения вязкости жидкости при нагревании в связи с усилением кинетической энергии молекул. Для дисперсионной среды (воды) вязкость уже в пределах 0—100° С снижается более чем в 6 раз. В сторону загустевания дей-

ствует структурообразование, возрастающее в результате коагуляции. Этому процессу способствуют повышение частичной концентрации вследствие усиления пептизации, уменьшение вязкости и толщины лиосорбционных слоев, являющихся при соударениях стабилизирующим фактором, изменения конформации макромолекул реагентов и их термоокислительная деструкция. Изменение консистенции при термообработке является результирующей этих процессов и имеет обычно экстремальный характер, обусловливая загустевание или разжижение в зависимости от концентрации глины и электролитов, уровня стабилизации, температуры и т. п.

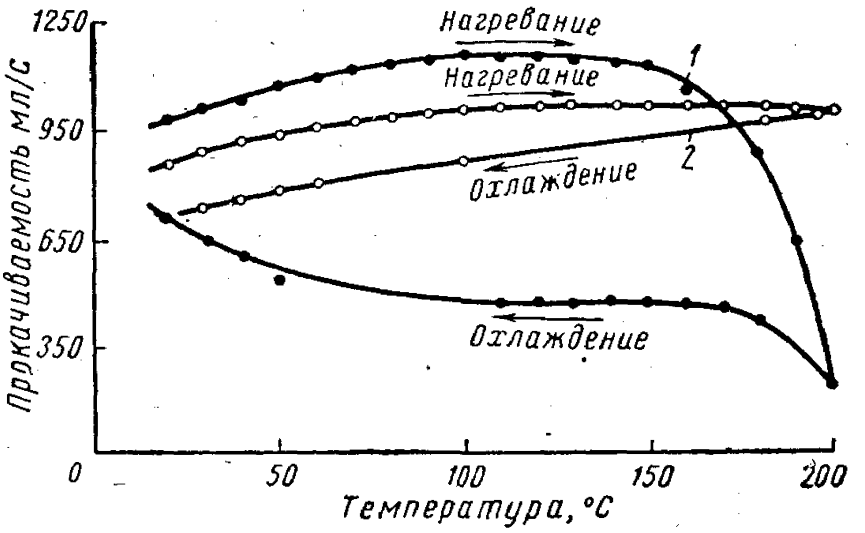


Рис. 40. Прокачиваемость буровых растворов в процессе термообработки в комплексном приборе ВНИИБТ.

1 — суспензия содержит 35% дружковского глинопорошка и 15% УЩР; *2* — то же и 0,2% хромпика.

Большую роль играет длительность и интенсивность термообработки. Зачастую уже через 2—3 ч после нагревания до достаточно высокой температуры наступает сильное загустевание и потеря подвижности. Практикой установлено, что термостойкость растворов характеризуется сохранением стабильности их свойств после термообработки в течение 5—7 ч.

Наиболее изучено поведение глинистых суспензий при температуре до 100° С. Для более высоких температур проводились лишь единичные измерения. При этом консистенция обычно оценивалась в условных единицах и лишь изредка измерялись бингамовские константы.

На рис. 40 показано, как изменяется консистенция в процессе нагревания и остывания полностью или частично стабилизированных растворов [15]. Консистенция выражалась прокачиваемостью суспензий. Ветви остывания растворов в общем повторяют кривые нагревания, но характеризуют уменьшение подвижности, усугубляющееся при недостаточной стабилизации. Подобную необратимость следует приписать сохранению коагуляционных связей, возникших при нагревании, и увеличению частичной концентрации глины вследствие пептизации. В результате циклы нагревания и охлаждения имеют гистерезисный характер. Площади гистерезисных петель могут служить мерилом обратимости; при данной скорости сдвига они тем

больше, чем ниже уровень стабилизации и чем более развито коагуляционное структурообразование.

Аналогичная закономерность была получена и при измерениях эффективной вязкости в высокотемпературном реометре [16]. Из рис. 41 видно, что 10%-ная суспензия аскангеля при нагревании до 50—80° С разжижается, а затем загустевает, достигая максимума при 150—180° С, после чего вязкость вновь падает. При охлаждении максимум загустевания уже не повторяется и до 100—80° С идет неуклонно разжижение. Характерной чертой кривых на рис. 41 является рост эффективной вязкости и площади гистерезисных петель по мере уменьшения скорости сдвига. Это следует связывать с усилением структурообразования при меньшей скорости течения. С. Срини-Вазан и К. Гетлин [45] предложили линейную зависимость, связывающую пластическую и эффективную вязкость с температурой,

$$\log \frac{\eta_р}{\eta_в} = A + bT, \qquad (V.4)$$

где $\eta_р = \eta_{пл}$ или $\eta_{эф}$ буровых растворов; $\eta_в$ — вязкость воды; T — температура; A и b — константы.

Нельзя, однако, обобщать $\eta_{пл}$ и $\eta_{эф}$ одной зависимостью. Вследствие сильного влияния структурообразования изменения эффективной и пластической вязкости при нагревании — антибатны. С определенного момента эффективная вязкость с увеличением температуры возрастает, а пластическая — снижается. Последнее подтверждают многочисленные изменения $\eta_{пл}$ в хорошо изученном интервале до 100° С, производившиеся М. П. Воларовичем и Д. Т. Толстым, К. А. Царевичем, Р. И. Шищенко, М. Р. Мавлютовым, Л. Д. Гурджиняном [13] и др. Еще рельефнее это видно при термообработке [16]. В противоположность падению пластической вязкости, стабилизирующейся около 150° С, $^{\circ}\theta_д$ при нагревании возрастает, характеризуя интенсивное структурообразование. Последнее при высоких температурах вызывает своеобразный эффект «отрицательной вязкости», выражающийся в том, что реологическая кривая приобретает обратный наклон. При еще более высоких температурах и скоростях сдвига, порядка 650 $с^{-1}$, реологическая кривая вновь меняет знак производной (рис. 42) [16].

Из кривых, представленных на рис. 42, может быть сделан ряд выводов, подтверждающих условность бингамовских констант и неприложимость их в ряде случаев даже в условиях структурного режима. В первую очередь это относится к пластической вязкости, поскольку при аномальном ходе кривых она имеет отрицательное значение, что противоречит закону сохранения энергии. При этом экстраполированное значение τ_0 уже не соответствует понятию «предельного динамического напряжения сдвига». В отличие от бингамовских констант эффективная вязкость во всех диапазонах температур и градиентов сдвига носит гиперболический характер и имеет реальный физический смысл.

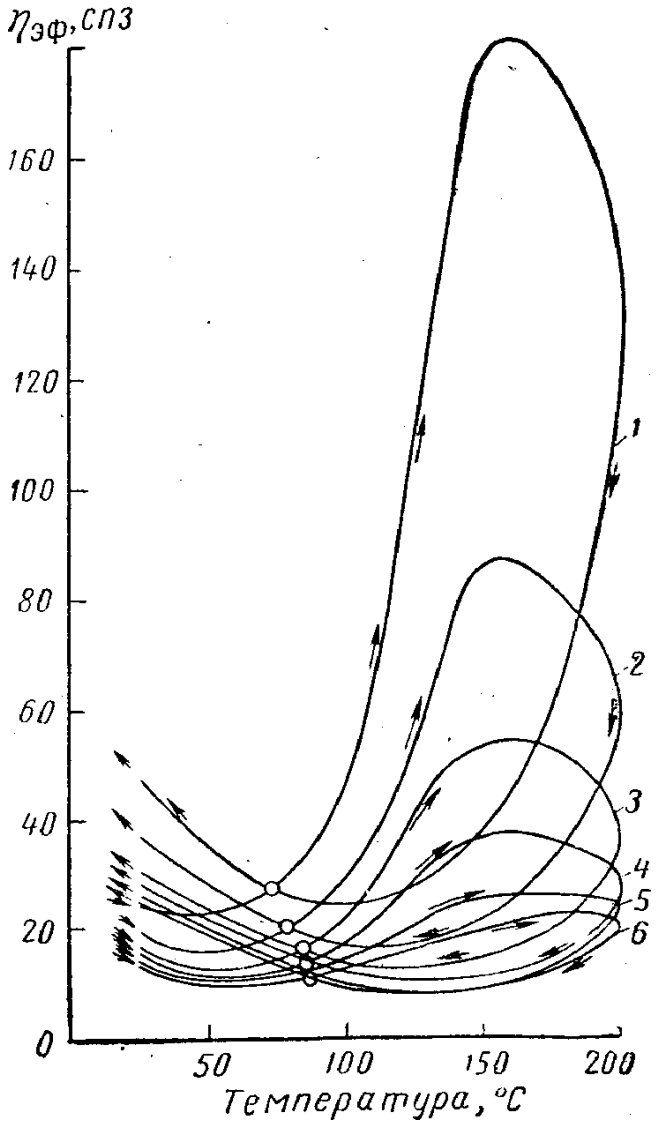


Рис. 41. Изменения эффективной вязкости 10%-ной суспензии асканжеля в процессе термообработки при различных скоростях сдвига.

1 — $\dot{G} = 200$ с$^{-1}$; *2* — $\dot{G} = 400$ с$^{-1}$; *3* — $\dot{G} = 600$ с$^{-1}$ *4* — $\dot{G} = 800$ с$^{-1}$; *5* — $\dot{G} = 1000$ с$^{-1}$; *6* — $\dot{G} = 1200$ с$^{-1}$.

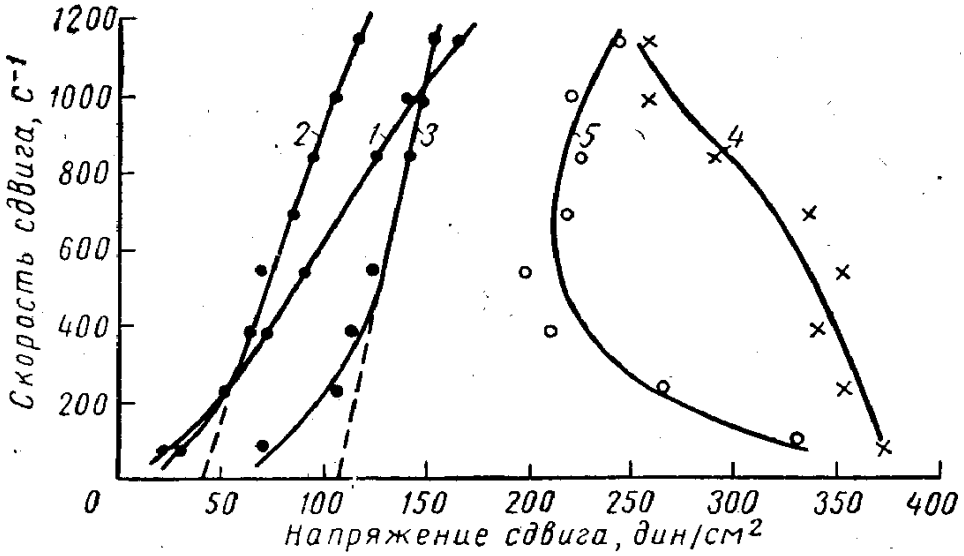


Рис. 42. Реологические кривые 10%-ной суспензии асканжеля при разных температурах.

1 — при 20° С; *2* — при 50° С; *3* — при 100° С; *4* — при 150° С; *5* — при 200° С.

Аномалии реологических кривых являются следствием усиления коагуляционного структурообразования при нагревании. Когда интенсивность его достигнет такого предела, при котором любое снижение скорости сдвига ведет к немедленному росту касательных напряжений, реологические кривые приобретают обратный наклон. Дальнейшее повышение температуры, связанное с ростом кинетической энергии частиц, образующих структуру, снижает прочность контактов, и при 200° С уже небольшие скорости сдвига достаточны, чтобы вновь придать реологическим кривым нормальный наклон.

МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СТРУКТУР И ТИКСОТРОПИЯ

Механические свойства структур, образующихся в суспензии, во многом определяют реологическое поведение буровых растворов. Они обусловливают силы, которые удерживают утяжелитель и выбуренный шлам, усилия, необходимые для возобновления циркуляции (продавочные давления), характеризуют коагуляционные процессы и природу образующихся связей. Тем самым изучение механических свойств позволяет глубже проникнуть в физико-химический механизм воздействий на буровые растворы реагентов, электролитов, выбуренной породы, температуры.

Механическая характеристика структур представляет собой комплекс свойств, определяющих их поведение при действии внешних сил от самых малых до вызывающих разрушение. К числу основных механических свойств относятся упругость и ее несовершенства, обусловленные дискретной природой структур, пластичность и хрупкость, ползучесть, прочность, характер разрушения, усталость (динамическая и статическая). Каждое из этих свойств определяется природой материала, направлением и интенсивностью процесса коагуляции и зависит от характера напряженного состояния и внешних условий, в частности температуры.

Начальные участки кинетики деформаций коагуляционных структур отражают их упругие свойства, способность обратимо деформироваться в соответствии с законом Гука.

Простейшим видом деформации является сдвиг, поскольку тангенциальные напряжения вызывают у идеального (изотропного) гукова тела только изменения формы, в отличие от нормальных напряжений, обусловливающих трехосную деформацию и изменения объема и формы. Для характеристики упругих свойств необходимо знание модуля и предела упругости, специфичных у разных тел.

В случаях, когда можно пренебречь инерционными силами, упругие деформации протекают со скоростью приложения напряжения, однако у реальных тел имеют место более или менее значительные отклонения. Запоздалое развитие упругой деформации — упругое последействие, так же как и другие несовершенства упругости — гистерезис, внутреннее трение, разупрочнение при знакопеременных нагрузках, обусловлены неоднородностью и дефектами строения тела. Особенное значение упругие несовершенства имеют для струк-

турированных систем, многокомпонентных и гетерофазных, с огромным диапазоном разнопрочных связей.

Развитие упругих деформаций показано на рис. 43. Здесь может быть выделен начальный участок условно мгновенной, истинно упругой деформации (γ_0) с модулем сдвига для бентонитовой суспензии около 10^9 дин/см^2 и периодом ретардации порядка 10^{-2}—10^{-3} с. В дальнейшем эта деформация развивается до своего квазиравновесного состояния (γ_1) с модулем упругости, уменьшившимся до 10^6 — 10^3 дин/см^2, и имеет период ретардации на 4—5 порядков меньший [26]. Развитие быстрой высокоэластической деформации связано с ориентационным эффектом — поворотом частиц вокруг коагуляционных контактов, с уменьшением углов между осями частиц, тем большим, чем выше прилагаемое напряжение. Модуль быстрой эластической деформации сдвига G_1, соответствующий деформации γ_0, практически мгновенно возникающей после наложения нагрузки и столь же быстро исчезающей при разгрузке, может быть рассчитан согласно закону Гука:

$$G_1 = \frac{P}{\gamma_0}. \qquad \text{(V.5)}$$

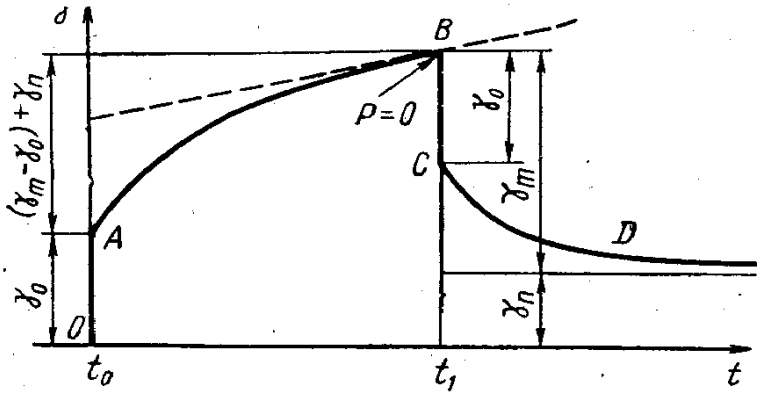


Рис. 43. Кинетика упругих деформаций и ползучести.

OA — условно-мгновенная упругая деформация (γ_0) при наложении напряжения P; *AB* — медленная эластическая деформация (упругое последействие), искаженная деформацией ползучести ($\gamma_п$) в период времени $t_1 - t_0$ действия постоянного напряжения $P_{к_2} < P < P_{к_1}$; *BC* — условно-мгновенная упругая деформация (γ_0) при снятии напряжения ($P = 0$); *CD* — упругое последействие (кривая ретардации) при $P = 0$; *D* . . . — установившееся течение ползучести, обусловливающее деформацию $\gamma_п$.

Длительное действие задаваемой нагрузки ($P = \text{const}$) приводит к появлению медленной высокоэластической деформации — упругого последействия со значительно большим периодом ретардации $T_{рет} = 10^2$—10^3 с, т. е. порядка минут или даже часов. При снятии нагрузки ($P = 0$) медленная эластическая деформация $\gamma_1 = \gamma_m - \gamma_0$ столь же медленно исчезает. Модуль ее равен:

$$G_2 = \frac{P}{\gamma_m - \gamma_0}. \qquad \text{(V.6)}$$

Упругое последействие вызвано дальнейшими конфигурационными изменениями. Наряду с ориентированием происходит скольжение коагуляционных контактов по поверхности частиц в направлении действующей силы. Подобные элементарные сдвиги являются, по существу, пластической деформацией, но так как нарушения контакта между частицами не происходит, изменения эти обратимы по величине, хотя необратимы термодинамически. Скольжение с внутренним трением η_2 сопровождается рассеянием упругой энергии в виде тепла. Вязкость упругого последействия η_2 определяет

интенсивность его развития и является причиной замедленной упругости. Равновесный модуль упругости сдвига G, характеризующий завершенную (или полную) упругую деформацию γ_m, может быть рассчитан согласно уравнению:

$$G = \frac{P}{\gamma_m} = \frac{G_1 G_2}{G_1 + G_2}. \qquad (V.7)$$

Разгрузка снимает упругие деформации в обратном порядке, сначала быструю, затем медленную. Обратимость — следствие конфигурационной энтропии — ее самопроизвольного возрастания, определяющего изотермическое уменьшение свободной энергии при обратном дезориентировании, переходе вновь к беспорядочному расположению в структуре [38].

Высокоэластичность тел при $\gamma = \text{const}$ неизбежно вызывает релаксацию напряжений вследствие перехода локальных упругих деформаций в пластические. Соответственно параллельно с упругим деформированием, но с гораздо большим периодом релаксации $T_{\text{рел}} = \frac{\eta_0}{G}$, отвечающим предельно высокой эффективной вязкости η_0 (у бентонитовых суспензий порядка 10^{10} —10^{11} пз), развивается вязкое течение — стационарный процесс ползучести, обусловливающий появление остаточной деформации $\gamma_п$. В отличие от упруго-вязкого тела Максвелла, реальные материалы должны вследствие этого разрушаться в процессе релаксации даже от самых малых нагрузок. Речь может идти лишь о длительности процесса. Он происходит тем скорее, чем больше начальная деформация. В области сравнительно небольших упругих деформаций, осуществляемых в короткие отрезки времени, релаксационная ползучесть еще не ощутима [63]. Значение ее возрастает на следующих стадиях деформирования, при напряжениях, превышающих предел упругости $\tau_к$. На рис. 43 показано, как развитие остаточной деформации ползучести искажает кинетику упругих деформаций.

Диаграммы напряжений на рис. 44, *а*, *б* и *в*, снятые методом тангенциального смещения пластинки, отчетливо разделяются на три области: упругую, включающую небольшой участок ползучести; разрушения, представленную характерной ниспадающей прямой, и область структурно-вязкого течения.

В обычно принятом диапазоне скоростей наложения нагрузки упругие деформации характеризуются отчетливыми линейными участками. Для слабых структур разбавленных или низкотиксотропных суспензий вслед за упругой областью, иногда очень небольшой, следует более или менее развитый участок ползучести. У прочных структур он выражен значительно меньше. Пределы упругости и прочности у них весьма близки.

Угловые коэффициенты участков упругой деформации характеризуют равновесный модуль упругости G. Зависимость его, как и предела прочности, от возраста структуры определяется ростом числа

контактов, а зависимость от скорости деформации — упругими несовершенствами — последействием и его вязкостью.

Своеобразие диаграмм напряжений структурированных суспензий, подчеркивающее их неразрывную связь с исходным жидким

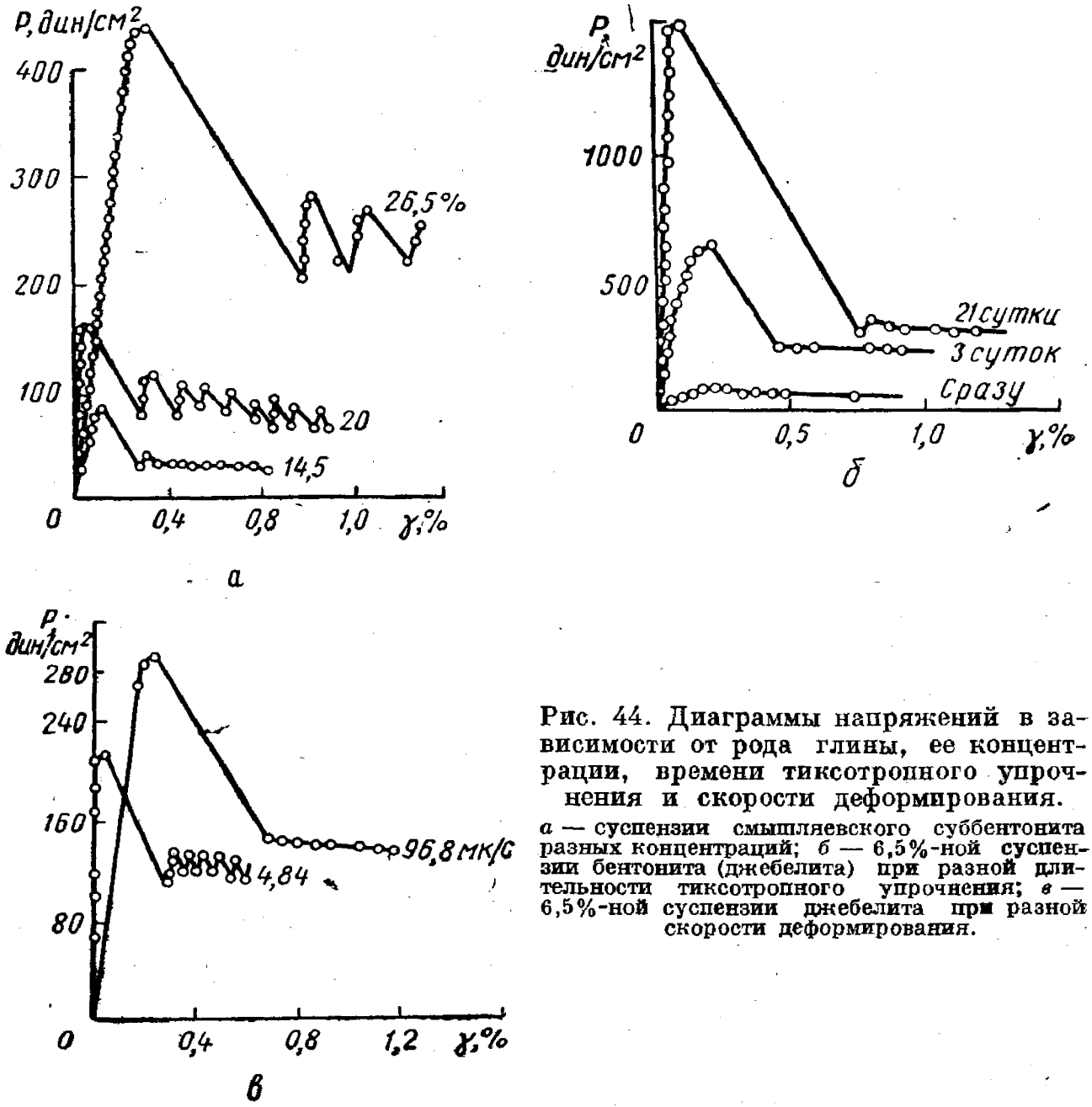


Рис. 44. Диаграммы напряжений в зависимости от рода глины, ее концентрации, времени тиксотропного упрочнения и скорости деформирования.

а — суспензии смышляевского суббентонита разных концентраций; *б* — 6,5%-ной суспензии бентонита (джебелита) при разной длительности тиксотропного упрочнения; *в* — 6,5%-ной суспензии джебелита при разной скорости деформирования.

состоянием, в том, что разрушение здесь является промежуточной, а не завершающей стадией. При разрушении структур потери сплошности не происходит, и система продолжает существовать как непрерывно деформирующееся тело.

Теория Губера — Мизеса — Генки связывает прочность с потенциальной энергией, накапливающейся при деформации в 1 см³ материала и численно равной удельной работе деформации. Из диаграмм напряжений видно, что прочность структур суспензии практически определяется площадью участка упругих деформаций, действующих почти до разрушения у хорошо развитых структур. Упругие

деформации редко превышают 0,2—0,3%, но важность их в том, что предел упругости практически совпадает с пределом прочности и что при течении они появляются вновь, характеризуя прочность и тиксотропию возникающей структуры.

На упругость, прочность и характер разрушения влияют два рода факторов, определяющие число контактов и действующие на их прочность. К этим факторам относятся: природа глины, концентрация и способ приготовления суспензии, примеси и их характер, возраст структур, а также кинетические влияния, главным образом скорость деформации. Наши измерения показали, что прочность структур каолинитовых и гидрослюдистых суспензий на 1,5—2 порядка меньше, чем бентонитовых. Предельное статическое напряжение сдвига 12,3%-ной суспензии натриевого бентонита (джебелита) — 2881 дин/см², а 26,5%-ной суспензии кыштымского каолина — 158 дин/см².

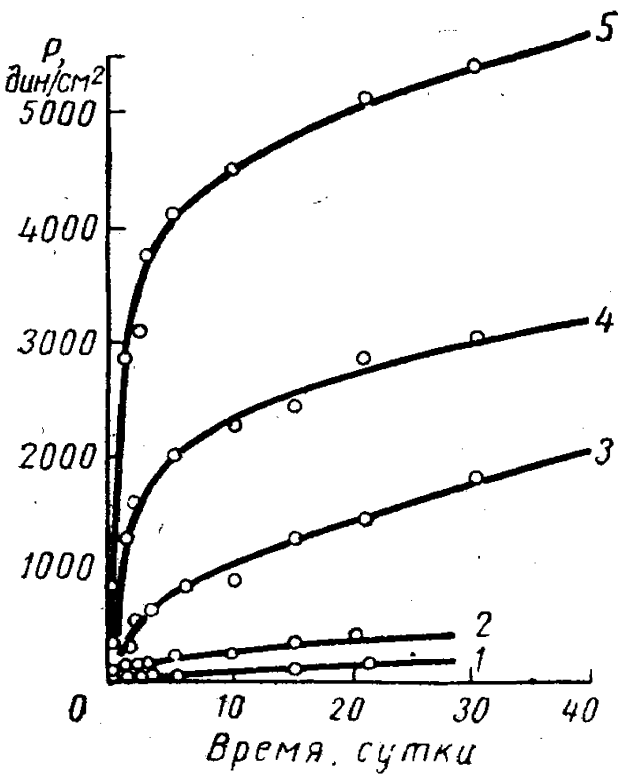


Рис. 45. Кинетика тиксотропного упрочнения структур в бентонитовых суспензиях разной концентрации.
1 — 2,9% джебелита; *2* — 4,7%; *3* — 6,5%; *4* — 9,1%; *5* — 12,3%.

Сильна зависимость прочности и упругости структур и от концентрации глины. Четырехкратное увеличение содержания бентонита (с 2,9 до 12,3%) увеличивает прочность структуры в 180 раз. Влияние концентрации на кинетику деформаций и предельное статическое напряжение сдвига суспензий смышляевского суббентонита (Куйбышевская обл.) отражает рис. 44, *а*. Приближенно зависимость прочности структур ($\theta_{ст}$) от концентрации (C) можно выразить степенной функцией:

$$\theta_{ст} = aC^n, \qquad (V.8)$$

где a и n — константы. Для суспензий джебелита эта зависимость почти кубическая. Исследование концентрационных кривых в логарифмических координатах показывает, что по мере тиксотропного упрочнения появляется тенденция к отклонению от параболической зависимости.

Возрастание числа контактов с возрастом структур обусловливает их упрочнение, особенно в начальные сроки. Процесс этот растянут во времени. Как видно из рис. 45, у суспензий джебелита упрочнение отмечается даже после месячной выдержки, что можно объяснить ростом частичной концентрации в результате продолжающейся пептизации.

На прочностные и упругие свойства оказывает влияние наличие коагулирующих или стабилизирующих компонентов. У суббентонитовой суспензии, приготовленной растиранием с 1% пирофосфата натрия, сначала в результате пептизации $\theta_{ст}$ возрастает в 9 раз (до 92 дин/см^2), после чего разжижающее действие реагента приводит к столь же быстрому падению прочности — через 1 ч уже в 18 раз, а затем в 30 раз и более, вплоть до полного разрушения структуры, потери стабильности и разделения фаз.

Коагулирующие ионы, в зависимости от их концентрации и количества твердой фазы, могут приводить, как известно, к загустеванию или разжижению, упрочняя или разрушая коагуляционные структуры. Существенно влияние материала поверхности, у которой происходит сдвиг. Этот эффект, зачастую не учитываемый исследователями, может явиться источником значительных ошибок при оценке прочности структур.

Еще Г. Фрейндлих отмечал особую чувствительность тиксотропных золей к примесям. Восемнадцатичасовой контакт золя окиси железа с серебряной пластинкой сократил период тиксотропного застывания приблизительно в 30 раз. Большое влияние оказывает на это характер среды. Снижение pH золей окиси железа с 3,86 до 3,11 увеличило время застывания с 82 до 9000 с. Причину усиления тиксотропии мы видим в поверхностном растворении металла и ионном обмене. В пределах диффузного слоя накапливаются перешедшие в раствор ионы, вызывающие ортокинетическую коагуляцию и упрочнение пограничных слоев. Проверка этих представлений при измерениях прочности структур методом тангенциального смещения пластинки показала, что при платиновой пластинке прочность минимальна — 448 дин/см^2, при переходе к медной пластинке увеличивается до 559 дин/см^2, а с алюминиевой — до 736 дин/см^2 и более. Аналогичный механизм имеют и другие случаи взаимодействия глин с металлическими поверхностями. При этом на них образуются характерные коагуляционные сгустки, иногда окрашенные, например, у поверхности раздела с железом. Пластинки, извлеченные из суспензии, покрыты налипшим глинистым слоем, тем большим, чем выше электролитическая активность металла и чем длительнее пребывание их в суспензии. Особенно сильно налипание на алюминии. В слабощелочных суспензиях алюминиевые пластинки в результате обрастания коагулированной глиной приобретают шарообразную форму.

Вследствие образования пристенного слоя коагулированной суспензии разрушение структуры при течении происходит на некотором расстоянии от стенки, там, где вызванное ею упрочнение затухает. Это исключает проскальзывание и позволяет обойтись без рифления и нарезок на передающих напряжение поверхностях, поскольку такого рода рифления, как показали Е. М. Соловьев, Н. М. Касьянов и др., искажают реологические измерения.

Большое влияние на механические свойства оказывают кинетические факторы. При высоких скоростях, когда время деформации значительно меньше периода ретардации, может не получить развития

упругое последействие и не проявиться упругий гистерезис. Наоборот, при медленном деформировании практически отсутствует область быстрой эластической деформации. Сказывается скорость нагружения и на релаксационных процессах. При быстром деформировании удельный вес ползучести уменьшается, не успевает натечь критическая деформация и разрушение вызывает более высокими напряжениями. При медленном деформировании полнее проходит релаксация напряжений, сопровождающаяся переходами упругих деформаций в пластические и пластифицированием разрушения. Этому, однако, противодействует тиксотропное упрочнение. Конечный характер процесса является результирующей этих эффектов.

Фактические скорости деформации $\dot{\gamma}$, определяющие по Я. И. Френкелю, число элементарных сдвигов и паузы между ними не известны, поскольку, как указывалось, не известна область распространения сдвига. Поэтому при оценке кинетического фактора исходят из усредненной скорости, отнесенной ко всему зазору. Уже в сравнительно небольшом интервале скоростей тангенциального смещения — 1—260 мк/с (при зазоре $r = 1$ см) измеряемая прочность увеличивается в 2 раза и более. Прочность возрастает с повышением скорости деформирования у суспензий всех глин и усиливается у более развитых структур. На рис. 46 показаны изменения предельного статического напряжения сдвига суспензий джебелита разных концентраций в зависимости от скорости наложения напряжений [7]. Начиная со скоростей 50—70 мк/с до 200—220 мк/с, а у менее концентрированных суспензий и выше, была замечена область постоянной, инвариантной от скорости прочности структуры. Это явилось основанием для выбора скорости вращения внешнего цилиндра стандартных приборов СНС-1 и СНС-2 в пределах инвариантного участка (один оборот за 4 мин).

Скорость деформирования оказывает влияние и на характер разрушения структур. Как видно из рис. 44, развитым структурам глинистых суспензий присуще хрупкое разрушение. Лавинное разрушение связей в плоскости сдвига наступает, как только достигнуто критическое значение деформации. Согласно теории вязкости и тиксотропии К. Гудива, большинство связей структуры разрушается, когда расстояние между контактирующими атомами превышает двойной радиус их действия. Для глин это составляет $2 \cdot 10^{-8}$ см. Критическая прочность единичного контакта при этом $f = 10^{-3}$ дин, в то время как у обычных ньютоновских жидкостей с небольшой вязкостью $f = 2 \cdot 10^{-8}$ дин. У глинистых суспензий с их многочисленными контактами прочность структур может колебаться в пределах до трех порядков, однако величина критической относительной деформации варьирует значительно меньше и на диаграммах напряжений редко превосходит 0,25%.

Хрупкость структур связана с их пространственной жесткостью, многочисленными переплетениями и малой протяженностью свободных участков. Пластические деформации при этом затруднены, а разрыв наиболее слабых связей еще не вызывает разрушения. При

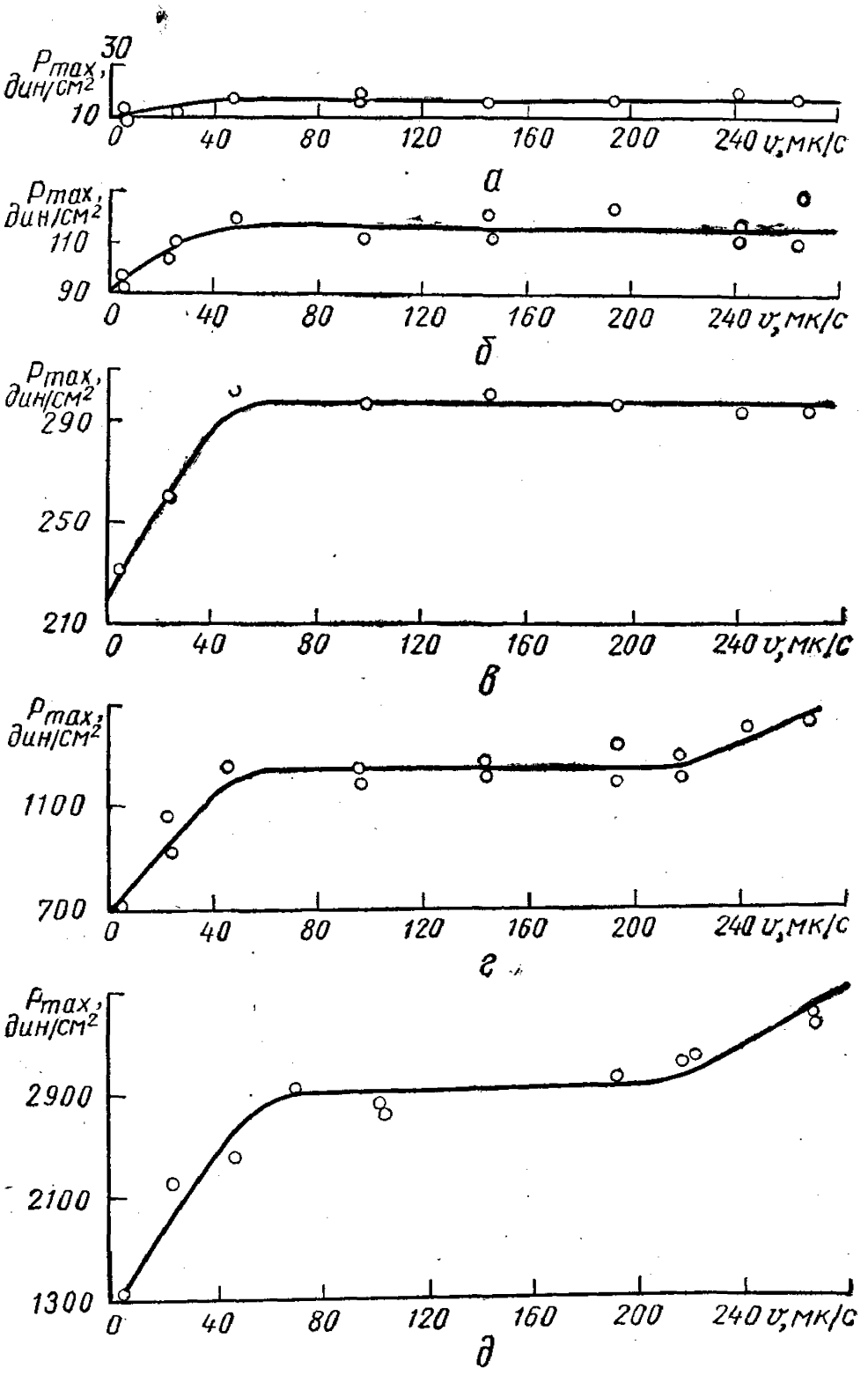


Рис. 46. Зависимость предельного статического напряжения сдвига от скорости деформирования.

Концентрация суспензии джебелита: *а* — 2,9%; *б* — 4,7%; *в* — 6,5%; *г* — 9,1%; *д* — 12,3%.

напряжениях достаточных, чтобы разрушить самые прочные контакты, происходит почти мгновенный разрыв структуры по наиболее напряженному сечению. У слабых структур малоконцентрированных суспензий или суспензий, у которых еще не успел развиться жесткий пространственный каркас, пластические деформации облегчены. Уже

небольшие напряжения вызывают локальные смещения отдельных узлов, а дальнейшее их увеличение приводит к разрыву наиболее прочных контактов, потере сплошности структуры и перемещению отделившейся части ее со скоростью, обусловленной равновесием между вновь образующимися и разрушающимися при течении связями. На диаграммах напряжений это отражается кривыми с хорошо развитыми участками ползучести, плавно переходящими после небольшого максимума или даже без него в стационарное пластическое течение.

Пластифицирование структур усиливает высокая гидрофильность в местах контактов. С одной стороны это уменьшает прочность связей, которая падает в степенной зависимости по мере уменьшения числа частиц, а с другой — приводит к возникновению высокорелаксирующей среды, облегчающей пластические деформации уже при самых малых напряжениях. Такое пластифицирование происходит при обработке высокомолекулярными реагентами.

Скорость деформации, как и в случае прочности, однозначно влияет на характер разрушения. Повышение ее, скрадывая релаксационные процессы, усиливает хрупкость. При этом может быть показана условность понятий хрупкости и пластичности. У 26%-ной каолиновой суспензии при скорости деформирования 145 мк/с структура разрушается хрупко, а при скорости 5 мк/с — пластично. В. Д. Кузнецов считает кинетический фактор мерилом пластичности. Числовой характеристикой его является максимальный градиент скорости, при котором может происходить пластическая деформация без разрушения тела.

Более достоверным критерием является отношение нормальных и тангенциальных напряжений в момент разрушения — отношение прочности на сдвиг к прочности на отрыв $\frac{\tau_к}{\sigma_к}$. При пластическом разрушении это отношение близко к единице. Особенность релаксационных процессов в твердых телах, в том числе структурах глинистых суспензий, в значительном возрастании прочности на сдвиг с увеличением скорости деформации, тогда как сопротивление отрыву практически не меняется.

На диаграммах напряжение — деформация разрушение структур характеризуется величиной скачка между максимальным напряжением и тем его значением, которое устанавливается после разрушения структуры. Это согласуется с предложенной М. П. Воларовичем оценкой пластичности глин по отношению $\frac{\theta_{ст}}{\eta_{пл}}$.

В результате разрушения структуры становится возможным течение по поверхности сдвига суспензии, в объеме которой сохранился структурный каркас. Течение это характеризуется равновесием между вновь возникающими и разрушающимися связями. При этом существенна роль скорости деформации. Повышение ее сокращает паузы между единичными сцеплениями и придает течению характер квазинепрерывного. Уменьшение скорости деформации, особенно

у высокотиксотропных суспензий, вызывает своеобразные пульсации, показанные на рис. 44, *б* и *в*, а также на рис. 47.

Пульсирующие колебания, возникающие при измерениях в ротационных вискозиметрах, были еще в 1920 г. описаны В. Гессом. М. Рейнер [27] считает это типичным для максвелловских жидкостей. Н. Н. Серб-Сербина и П. А. Ребиндер [29] объяснили появление зигзагов на диаграммах напряжений тиксотропией глинистых суспензий. Э. Г. Кистер рассматривает эти пульсации как проявление механических автоколебаний, подобных тем, которые возникают при сухом трении [14].

Для объяснения последних был выдвинут ряд теорий. Н. Л. Кайдановский и С. Э. Хайкин основываются на уменьшении сил трения при переходе от покоя к движению, А. Ю. Ишлинский и И. В. Крагельский — на росте трения покоя при увеличении длительности контакта, а Ф. Боуден и Л. Лебен на «сваривании» в точках контактов. Каждое из этих объяснений недостаточно для описания автоколебательного процесса. Теория Ф. Боудена и Л. Лебена неприменима для случаев, когда сваривание отсутствует (например, для пары дерево — сталь) и недостаточно характеризует кинематику процесса. Это же относится и к релаксационной теории Н. Л. Кайдановского и С. Э. Хайкина, которая не объясняет большей величины первого скачка и уменьшение амплитуды колебаний с ростом относительной скорости. Теория А. Ю. Ишлинского и И. В. Крагельского игнорирует изменения усилий трения при переходе от покоя к движению. Ю. И. Костерин [17] показал, что наибольшие возможности открывают совмещение двух последних теорий, при котором наряду с ростом силы трения покоя учитывается падение силы трения скольжения с увеличением относительной скорости.

Однако автоколебания в глинистых суспензиях, связанные с наличием упругих деформаций структуры, тиксотропией и с особенностями пластично-вязкого течения, более трудны для интерпретации, чем случай сухого трения. Механизм автоколебаний, возникающих в структурированных системах, при реологических измерениях с упругим динамометром (нить ротационного вискозиметра, пружина прибора Вейлера — Ребиндера и др.), видимо, может быть передан такой схемой. Измерительный элемент прибора (пластинка, внутренний цилиндр) передвигается с деформируемым объемом, пока прилагаемые напряжения не превзойдут суммарной прочности связей на наиболее напряженной поверхности вблизи от измерительного элемента. Деформация достигает при этом критической величины, и связи, удерживающие измерительный элемент, скачкообразно разрываются. Оставшиеся неуравновешенными упругие силы динамометра возвращают измерительный элемент. В результате инерции обратное перемещение и сокращение пружины происходит на большую величину, чем это обусловлено сопротивлением структурно-вязкого течения. Поэтому при дальнейшем деформировании измерительный элемент вновь изменяет направление движения и начинает двигаться вместе с поверхностью сдвига. За это время успевают тиксотропно

восстановиться коагуляционные связи. Во втором цикле напряжения вновь нарастают до некоторого максимума, пока упругие силы динамометра не разрушат образовавшиеся связи. Вследствие кратковременности тиксотропного упрочнения второй максимум меньше первого. Соответственно меньше и инерционный минимум. Далее, уже с более или менее постоянной величиной максимумов, происходят третий, четвертый и последующие циклы.

Подобный механизм возникновения автоколебаний объясняет зигзагообразные кривые на диаграммах напряжений. Эта схема может быть приложена и к системам без динамометра, поскольку сама структура обладает упругостью. Сочетание упругостей динамометра и структуры может быть уподоблено последовательному соединению пружин разной жесткости. Исключение динамометра или повышение его жесткости снижает лишь чувствительность, с которой могут быть измерены автоколебания, изменяет вид кривых, но не устраняет причин возникновения пульсаций.

Основная причина автоколебаний — наличие положительной разности между силами, наобходимыми для разрушения тиксотропной структуры на поверхности сдвига и преодоления сопротивления среды. В зависимости от величины этой разности, скорости деформации и чувствительности измерений наблюдается как непрерывное, так и пульсирующее течение. Скорость деформации, влияя на период тиксотропного упрочнения, изменяет значение разности сил. Увеличение скорости уменьшает поэтому амплитуду колебаний и увеличивает их частоту. Если чувствительность динамометра невысока, течение принимает квазинепрерывный характер. Наоборот, уменьшение скорости деформации, увеличивая тиксотропное упрочнение и амплитуду колебаний и уменьшая их частоту, позволяет улавливать пульсации даже при малочувствительном динамометре. Повышение его чувствительности равносильно снижению скорости деформации. Последняя, определяя длительности совместного и относительного движения сдвигаемых слоев, влияет и на характер колебаний. Для сухого трения показано, что повышение скорости придает колебаниям синусоидальный характер, который по мере уменьшения ее все более становится пилообразным [17].

В том же направлении, что и скорость деформации, действуют повышения концентрации и коллоидальности, увеличивающие число единичных контактов на поверхности сдвига (см. рис. 44). Легко убедиться, что такой механизм автоколебаний находится в согласии не только с представлениями Кайдановского — Хайкина и Ишлинского — Крагельского, но и с теорией Боудена и Лебена.

После разрушения структуры на поверхности сдвига наступает течение, при котором в объеме суспензии сохраняется структура («ядро потока»). При этом система продолжает сохранять твердообразность. К ней приложим так называемый закон Герстнера, по которому диаграмма деформаций, прерываемая разгрузками и новыми нагружениями, не изменяется, если характер и способ нагружения остаются постоянными. Этот закон, по Я. Б. Фридману, у метал-

лов обосновывает повышение упругости наклепом, так как разгрузка и новое нагружение происходят как вполне упругие процессы. Новый цикл нагружения упруг до того напряжения, при котором началась разгрузка. Лишь с этого момента продолжается прерванная пластическая деформация. Нарушают это только идущие во времени процессы рекристаллизации, старения и т. п.

Рис. 47 подтверждает приложимость этой закономерности к глинистым суспензиям. Пятикратные разгрузки и нагружения 9,1%-ной суспензии джебелита на стадии течения показывают полную и обратимую упругость структуры, возникающей на поверхности сдвига. Подобно «отдыху» у металлов, интервалы между максимумами характеризуют период тиксотропного упрочнения. Продление его неизменно повышает прочность.

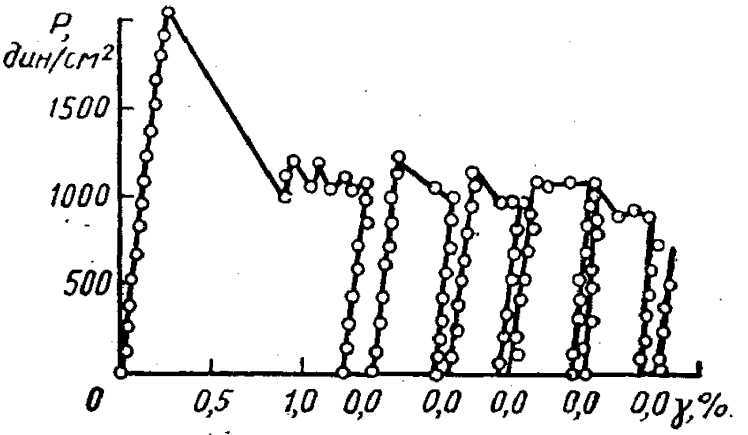


Рис. 47. Диаграмма напряжений 9,1%-ной суспензии бентонита, пятикратно разгружаемой и вновь нагружаемой.

Тиксотропия, имеющая столь большое значение для механических свойств структур, может рассматриваться как проявление сил притяжения между частицами на сравнительно значительных расстояниях, когда на потенциальных кривых отмечается небольшой минимум [24]. Условиями ее является достаточная, но не чрезмерная концентрация анизодиаметрических частиц, часть которых должна обладать коллоидными размерами и являться для более грубодисперсных фракций склеивающим компонентом [30]. Понятие тиксотропии теряет смысл у высококонсистентных систем (паст) с большой прочностью структур.

Спектроскопически было показано, что у ряда полимеров тиксотропия обусловлена в основном водородными связями. Так, в уайт-спирте или *о*-ксилоле между полиамидами и алкидными смолами образуются межмолекулярные связи за счет их NH групп и кислородных атомов. Гидроксилы алкидных смол в органических растворителях дают внутримолекулярные водородные связи. А. А. Трапезников и Б. Н. Борисов, исходя из теории Бюхе, рассмотрели механизм образования и разрушения такого рода связей [3]. Для глинистых суспензий, однако, основное значение сохраняет коагуляционный механизм тиксотропии.

Длительное время тиксотропия оценивалась условно — по времени загустевания до нетекучести (Г. Фрейндлих) или по концентрации твердой фазы, при которой загустевание происходит за одну минуту (В. Энгельгардт, Винклер). Более объективны методы, исходящие из кинетики тиксотропного восстановления, например, по затуханию прилагаемых напряжений, изменению условной вязкости

и т. п. (Е. Мак-Милан, Гэмбл, Тракслер, Б. В. Дерягин и др.). К этим методам относятся и измерения предложенного К. Гудивом коэффициента тиксотропии — отношения скорости нарастания вязкости в покое к скорости разрушения структуры при действии единичного тангенциального напряжения. Г. Грин и Р. Уэлтман полагают, что такие измерения свидетельствуют лишь о пластичности. Как и Прайс-Джонс, они рассматривают изменения системы в процессе разрушения и после него. При этом получаются циклы типа гистерезисных, площадь или ширина которых позволяют судить о тиксотропии. Применявшая этот метод В. Л. Вальдман мерой тиксотропии считает отношение вязкостей суспензий с неразрушенной и полностью разрушенной структурой $\frac{\eta_0}{\eta_m}$. По П. А. Ребиндеру и Е. Е. Сегаловой [25], такие оценки приводят к неверным выводам, так как они приложимы и к нетиксотропным структурам, например, конденсационного типа.

Тиксотропию характеризует постепенное нарастание механических свойств структур — их прочности, модуля упругости, релаксации. Кривая роста $\theta_{ст}$ со временем приведена на рис. 45. Специфично для тиксотропного структурообразования быстрое упрочнение уже в первые доли секунды, далее постепенное замедляющееся, но продолжающее нарастать в течение длительного времени, до месяца и более. Форсируя упрочнение в начальные сроки, длительность структурообразования можно сократить путем предварительного диспергирования глины в густом тесте. Различие скоростей структурообразования в начальный и последующий периоды вызвало у некоторых исследователей (Г. Грина и Р. Уэлтмана) мысль о сосуществовании в суспензии двух типов структур — коагуляционной, возникающей немедленно, и тиксотропной — постепенно упрочняющейся. Надобность в подобной гипотезе отпадает, если исходить из существующих в коллоидной химии представлений о быстрой коагуляции, когда практически все соударения кончаются слипанием. На последующих стадиях результативность соударений падает. Характер тиксотропного упрочнения на разных его стадиях может быть передан угловыми коэффициентами касательных к различным участкам кривой. Чем выше коллоидальность глин или их частичная концентрация, тем интенсивнее и длительнее тиксотропное упрочнение.

Если рассматривать тиксотропию как функцию $\theta_{ст}(t)$, критерием ее является уравнение

$$K_т = \frac{\theta_{ст_2} - \theta_{ст_1}}{t_2 - t_1}, \qquad (V.9)$$

где $K_т$ — коэффициент тиксотропии, а $\theta_{ст_1}$ и $\theta_{ст_2}$ — предельные статические напряжения через время покоя t_1 и t_2. Обычно мерилом тиксотропии является разность $\theta_{ст}$ за 10 и 1 мин. Измерения $\theta_{ст}$ за 1 мин. является более определенными, чем сразу после разрушения, как это регламентируется кодом API [40]. Нельзя считать крите-

рием отношение θ_{10}/θ_1, зачастую применяемое в промысловой практике, или отношение $\frac{\theta_{max}-\theta_{min}}{\theta_{min}}$. Отсутствие фактора времени обесценивает эти показатели, так же как и характеристики по экстремальным значениям $\frac{\eta_0}{\eta_m}$ или $\frac{\theta_{ст}}{\theta_д}$.

В качестве динамического критерия тиксотропии была предложена также производная касательного напряжения по скорости сдвига $\frac{d\tau}{d\dot{\gamma}}$ [16]. В положительной области, чем больше величина производной, тем большая доля напряжений создается вязкостью дисперсионной среды и взаимодействием частиц дисперсной фазы. Если производная меняет знак, как это имеет место при аномальном наклоне реологических кривых при высоких температурах, то чем больше абсолютное значение ее, тем большая доля касательных напряжений обусловлена структурообразованием. При $\frac{d\tau}{d\dot{\gamma}}=0$ в потоке бурового раствора наблюдается равновесие между этими двумя факторами.

Глинистым суспензиям присуща реопексия — явление, открытое Г. Фрейндлихом и Ф. Юлиусбургером и выражающееся в сокращении периода тиксотропного загустевания при медленном течении. Реопексию в буровых растворах исследовал Ф. Эстерка. Причина эффекта в упорядочении структурообразования при ориентировании анизодиаметрических частиц вдоль оси потока и увеличении числа соударений наиболее активными участками на их концах. Реопексии должна быть приписана известная роль на начальных стадиях течения, в частности в ротационных приборах, как фактору, противодействующему разрушению структур.

У буровых растворов, утяжеленных магнетитом, тиксотропное загустевание ускоряется в магнитном поле, по напряженности соответствующем даже магнитному полю земли [35]. Этот эффект также объясняется улучшением условий структурообразования при ориентировании в магнитном поле частиц утяжелителя и глины, содержащей железистые включения [23].

Противоположна тиксотропии дилатансия, открытая более 80 лет назад О. Рейнольдсом и характеризующаяся упрочнением материалов при наложении напряжений. М. Рейнер [27] связывает это явление с объемными деформациями, вызванными простым сдвигом. Они имеют положительное значение в песчаных грунтах, битуме, монокристаллах металлов. Физическая основа дилатансии в перераспределении частиц твердой фазы под влиянием внешнего усилия. При этом образуются полости, которые заполняет перетекающая в них жидкость, и местные уплотнения с непосредственными контактами между частицами. Отсутствие смазочной прослойки затрудняет их перемещение. В глинистых породах эффект дилатансии отрицателен. Это связано со значительной жесткостью, возникающей в них объемной структуры и иммобилизации всей имеющейся в системе

жидкости. В этих условиях переукладка частиц и перетоки жидкости затруднены.

Наряду с дилатансией известны и другие проявления антитиксотропии, связанные с релаксационными изменениями конформации макромолекул в растворах некоторых полимеров, в углеводородных средах и битумах. Такого рода эффекты могут иметь значение для реологии буровых растворов на нефтяной основе. Представляет интерес антитиксотропия водных растворов акриловых полимеров. Е. Качальский обнаружил, что вязкость 5%-ного раствора полиметакриловой кислоты возрастает в 350 раз после течения 1 мин. со скоростью 10^{-10} с. Большое влияние на структурно-механические свойства буровых растворов оказывает нагревание, усиливающее коагуляционные процессы. Повышение температуры бентонитовых суспензий до 150° С, а монотермитовых до 110—120° С вызывает упрочнение структур иногда в 10 раз и более. Дальнейшее нагревание вызывает разупрочнение структур. Из рис. 48 виден гистерезисный характер изменений прочности в процессе нагревания и охлаждения. Как и соответствующие изменения эффективной вязкости или водоотдачи, это может служить критерием необратимости [16].

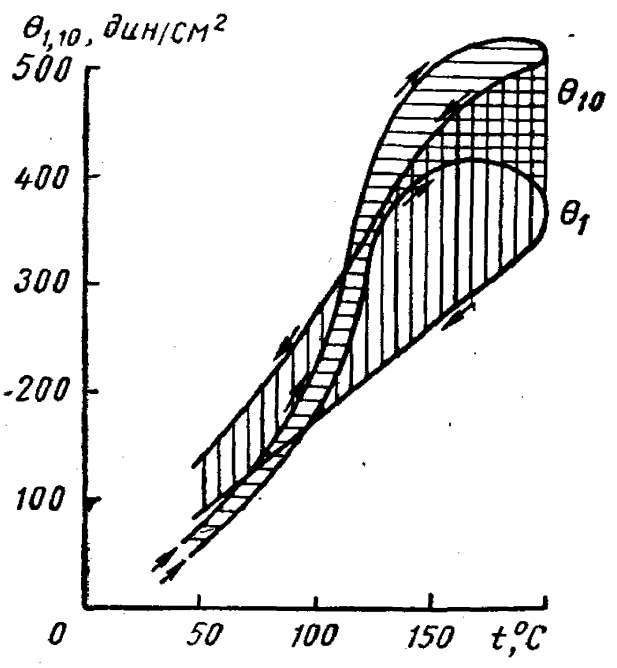


Рис. 48. Изменения предельного статического напряжения сдвига термообработанной 10%-ной суспензии аскангеля через 1 и 10 мин в процессе нагревания и охлаждения.

Прочность структур после охлаждения, как правило, выше, чем исходная, что подтверждают также данные, приведенные в табл. 21.

В отличие от других реологических показателей, изменения $\theta_{ст}$ проявляют гистерезис даже у термообработанных термически ста-

Таблица 21

Реологические показатели суспензий из дружковского глинопорошка до и после динамической термообработки при 150° С

Концентрация глины, %	$\eta_{пл}$, спз		$\theta_д$, дин/см²		$\theta_{ст}$ за 1 мин, дин/см²		$\theta_{ст}$ за 10 мин, дин/см²	
	до	после	до	после	до	после	до	после
20	4,46	4,95	48	53	25	46	31	81
25	5,95	6,95	76	125	51	86	61	92
30	7,45	9,93	473	331	285	234	290	285

бильных суспензий. Нагревание сказывается и на прочности контактов, уменьшая их, в связи с уменьшением прочности на сдвиг $\tau_к$. Последняя, в отличие от прочности на отрыв $\sigma_к$, сильно зависит от температуры. Падение прочности контактов происходит в соответствии с законом разрушения твердых тел: $\tau_к\sigma_к = \text{const}$. Однако влияние этого фактора значительно слабее, чем коагуляционного.

МЕТОДЫ ИЗМЕРЕНИЯ РЕОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ

Достоверные реологические измерения возможны только в условиях стационарного ламинарного течения. В покое или при турбулентном течении понятие вязкости теряет, как известно, физический смысл. Поэтому реологические методы должны обеспечивать соблюдение стационарности и критериев Рейнольдса, инвариантности от размеров прибора, исключения искажающих эффектов — концевых, пристенного скольжения, температурных и др. Однако зачастую, особенно в неньютоновских системах, измеряемые величины носят относительный или условный характер. Тем не менее, они качественно характеризуют реологическое поведение и находят поэтому практическое применение.

Для исследования буровых растворов используют капиллярные и ротационные вискозиметры, приборы с тангенциально смещающейся пластинкой и приборы для условных измерений. Капиллярные и ротационные вискозиметры имеют неоднородное поле деформаций и нелинейное распределение скоростей в потоке. При их применении рассчитывают средние скорости установившегося течения в потоке заданной формы, определяемой конфигурацией рабочих органов вискозиметра. Прибор с тангенциально смещающейся пластинкой, предложенный С. Я. Вейлером и П. А. Ребиндером, предназначен в основном для изучения упругости и прочности структур, снятия кинетик деформации. У приборов для условных измерений (вискозиметров Марша, СПВ и подобных ему, приборов с падающим шариком, приборов, основанных на измерении затухания колебаний и др.), помимо неоднородности сдвига, отсутствует стационарность.

Капиллярные вискозиметры широко применяются в различных отраслях. Они являются абсолютными вискозиметрами, в которых вязкость может быть рассчитана, исходя из размеров прибора и условий измерения (прилагаемого давления и времени истечения). Для ньютоновских жидкостей расчетной формулой является уравнение Гагена — Пуазейля:

$$\eta = \frac{\pi r^4 t p}{8 V l}, \qquad \text{(V.10)}$$

где r и l — радиус и длина капилляра в см; V — объем жидкости, заполняющей шарик вискозиметра за время t (с), в $см^3$; p — разность давлений на обоих концах капилляра в $кгс/см^2$.

$\frac{\pi r^4}{8Vl}$ является для данного прибора постоянной величиной D, и уравнению (V.10) можно придать вид:

$$\eta = Dpt. \qquad \text{(V.10a)}$$

Уравнение Гагена — Пуазейля может быть выведено из уравнения (V.1). В связи с неустановившейся эпюрой скоростей на входе в капилляр, нарушением ее при выходе, возможной при этом турбулизацией потока (концевые эффекты) и расходованием давления не только на преодоление вязкого сопротивления, но и сообщение жидкости скорости (т. е. кинетической энергии), в расчетное уравнение вводятся соответствующие поправки. Особенно важна поправка на кинетическую энергию у некапиллярных — трубчатых вискозиметров характеризующихся малым отношением $\frac{l}{2r}$ и при измерениях маловязких жидкостей. Она может быть представлена как некоторая вязкость $\Delta\eta$, вычитаемая из измеряемого значения:

$$\Delta\eta = \frac{Vm\rho}{8\pi lt}, \qquad \text{(V.11)}$$

где ρ — плотность жидкости; m — безразмерный коэффициент, равный приблизительно единице. По предложению Бусинеска, n принимают равным 1,12.

Поправку на концевые эффекты сводят к фиктивному удлинению капилляра — Δl, которое определяют экспериментально. Обычно оно составляет несколько диаметров капилляра

$$\Delta l = \frac{(\eta_{изм} - \eta)\, l}{\eta}, \qquad \text{(V.12)}$$

где $(\eta_{изм} - \eta)$ — разность между измеренной и фактической вязкостью.

Для структурированных суспензий уравнение (V.10) не оправдывается и обычно заменяется уравнением Букингама — Рейнера:

$$Q = \frac{\pi r^4}{8l\eta}\left(p - \frac{4}{3}p_0 + \frac{p_0^4}{3p^3}\right). \qquad \text{(V.13)}$$

Здесь Q — количество жидкости, вытекающей за единицу времени p_0 — давление, при котором начинается течение; p — прилагаемое давление.

Это выражение получено интегрированием уравнения Шведова — Бингама и может быть упрощено, если пренебречь третьим членом в скобках из-за его малости, что допустимо при $p > p_0$. Тогда

$$Q = \frac{nr^4}{8l\eta}\left(p - \frac{4}{3}p_0\right). \qquad \text{(V.13a)}$$

Частным случаем этого уравнения при $p_0 = 0$ является уравнение Гагена — Пуазейля.

Е. Букингам указал на необходимость учета пристенного скольжения и внес дополнительный член в свое уравнение, который имее

физический смысл добавочного объема ΔQ пластично-вязкой жидкости, вытекающей при толщине δ пристенного «смазочного» слоя, представляющего собой ньютоновскую жидкость:

$$\Delta Q = \frac{\pi r^3 p \delta}{2\eta_п l}, \qquad (V.14)$$

где $\eta_п$ — вязкость жидкости пристенного слоя.

Г. Скотт — Блэр и Краузер показали, что у глинистых суспензий пристенный слой также образован структурированной жидкостью, обладающей предельным напряжением сдвига θ_0. Поправка на скольжение в этом случае принимает вид:

$$\Delta Q = \frac{\pi r^2 p \delta}{2\eta_п l}, \qquad (V.15)$$

Д. М. Толстой [32], не прибегая к предпосылке Е. Букингама и Г. Скотт — Блэра о постоянстве градиента скорости в пристенном слое, вывел для этой поправки уравнение более общего вида, пригодное для систем с любой реологической характеристикой, и обнаружил искажающий эффект скольжения, тем больший, чем меньше диаметр капилляра. Таким образом, помимо прямого влияния на вискозиметрические измерения, скольжение является, видимо, одной из причин так называемого «сигма-эффекта» — уменьшения величины эффективной вязкости, измеряемой в тонких капиллярах, по сравнению с капиллярами большего диаметра. В. И. Липатов считает пристенное скольжение главной причиной неинвариантности реологических измерений при различных диаметрах капилляров.

Уравнение Букингама — Рейнера в виде (V.13а) представляет собой уравнение кривой, асимптота которой отсекает на оси давлений участок $^4/_3 p_0; p_0$ является экспериментальной точкой, характеризующей начало течения и соответственно равной $^3/_4 p_В$. Опыт показывает, что это соотношение не оправдывается, характеризуя формальность бингамовской экстраполяции.

В реологической практике получили распространение вискозиметры Уббелоде с капиллярами диаметром 1,2—1,8 мм, работающие при переменных перепадах давления, и вискозиметры Оствальда с постоянным перепадом давления, измеряющие кинематическую вязкость в стоксах — $\gamma = \frac{\eta}{\rho}$, где ρ — плотность жидкости. Техника определения бингамовских констант с помощью вискозиметра Уббелоде сводится к измерению времени заполнения определенного объема при разных перепадах давления. Экстраполяция экспериментальной прямой в координатной системе $p - \frac{1}{t}$ до пересечения абсциссы дает значения $\theta_В = \theta_д$, а котангенс угла пересечения — значение $\eta_{пл}$.

Капиллярные методы применяются также для измерения $\theta_{ст}$. Столбик суспензии длиной 15—20 см после различной длительности выдержек смещают с помощью прилагаемого давления. Измерения эти отличаются непостоянством. Их искажают скольжение и

ориентирующее влияние стенок на структурообразование. Д. Е. Злотник показал, что в узком зазоре и тонком капилляре $\theta_{ст}$ больше, чем в широком зазоре и толстом капилляре. Значения $\theta_{ст}$, полученные в капилляре и определенные методом тангенциального смещения пластинки, как показали Н. Н. Серб — Сербина и С. А. Никитина, не совпадают. Этот метод не позволяет также исследовать кинетику разрушения структур.

Таким образом, недостатками капиллярных вискозиметров являются: трудность измерений концентрированных утяжеленных и высокоструктурированных суспензий; создание неоднородного поля скоростей сдвига; невозможность разрушения структуры во всем сечении потока; влияние диаметра капилляра на развитие структур и интенсивность их разрушения; необходимость введения поправок (на скольжение, кинетическую энергию, концевые эффекты); налипание раствора на стенки и потеря прозрачности; исследование только одного участка реологической кривой и получение лишь двух констант $\eta_{пл}$ и $\theta_д$ или в капиллярном пластометре — одной константы $\theta_{ст}$. Измерения в капиллярных вискозиметрах отличаются поэтому значительными расхождениями и в разных приборах неинвариантны. Применение трубчатых вискозиметров для расширения диапазона измеряемых консистенций усиливает неоднородность поля скоростей и требует соответствующих поправок. Усложняет измерения переход на непрозрачные вискозиметры.

Более удобны ротационные приборы. Их преимуществами являются: возможность неограниченного и непрерывного деформирования длительное время всего объема, широкий диапазон скоростей деформации, реализация условий простого сдвига, в особенности при малом зазоре.

Прототипами ротационных вискозиметров явились разработанные в 1889 г. приборы Ф. Н. Шведова и М. Куэтта, в которых осуществляется круговое течение жидкости в кольцевом зазоре между наружным цилиндром радусом $r_н$, вращаемым с угловой скоростью ω, и внутренним цилиндром радиусом $r_в$, подвешенным на упругой нити, служащей динамометром и воспринимающей крутящий момент M. Для пластично-вязких жидкостей М. Рейнер и Р. Ривлин в 1927 г. вывели уравнение:

$$\eta_{пл} = \frac{1}{\omega}\left[\frac{M}{4\pi h}\left(\frac{1}{r_в^2} - \frac{1}{r_н^2}\right)\right] - \theta_д \ln\frac{r_н}{r_в}, \qquad (V.16)$$

где h — высота цилиндров. При $\theta_д = 0$ уравнение (V.16) превращается в уравнение Маргулиса, выведенное для ньютоновских жидкостей. Крутящий момент на внешнем цилиндре вызывает касательные напряжения в жидкости, передаваемые до поверхности внутреннего цилиндра. Пока они не превысят значения $\theta_{ст}$, внутренний цилиндр закручивается совместно с внешним с отставанием, соответствующим упруго-пластической деформации среды в кольцевом пространстве. После этого на наиболее напряженной поверхности, у внутреннего цилиндра структура разрушается. Угол закручива-

ния при этом уменьшается и устанавливается в соответствии с моментом, вызываемым пластично-вязким течением жидкости в кольцевом зазоре. Изменение числа оборотов внешнего цилиндра приводит к изменению скорости сдвига, распространению течения на весь зазор и закручиванию внутреннего цилиндра в размерах, определяемых упругостью нити подвеса. Реологическая кривая передает таким образом изменения функции $\tau \frac{dv}{dr}$.

В нефтепромысловой практике применяются ротационные приборы Штормера, Мак-Майкеля, СНС и Фанн. В первом из них $\theta_{ст}$ измеряется усилием, необходимым для начала течения, а вязкость — по усилию, требующемуся для вращения внутреннего цилиндра со скоростью 600 об/мин с помощью падающего на блоке груза. Этот вискозиметр в настоящее время выходит из употребления ввиду его больших недостатков: измерений лишь условной вязкости, малой длительности опыта, не обеспечивающей стационаризации потока, непостоянства скорости вращения, вызванного ускорением падения груза, наличием лопастей в измерительном зазоре, неопределенностью поправки на механическое трение и ее значительностью по сравнению с измеренными величинами. По сходным причинам не нашли применения в бурении ротационные вискозиметры М. П. Воларовича (РВ-7, РВ-9). Более пригоден вискозиметр Мак-Майкеля в варианте с переменными скоростями. В этом приборе реологические показатели оцениваются по закручиванию подвешенного на упругой нити внутреннего цилиндра. Однако малый диапазон скоростей и трудности их изменения, большие зазоры, необходимость введения ряда корректив (на скольжение, эффект дна), лишь частично элиминируемых воздушным пузырем, и некоторые другие недостатки не позволили этому прибору закрепиться в практике бурения.

Стандартным ротационным прибором в СССР является СНС-2, обладающий одной скоростью (0,25 об/мин) и предназначенный только для измерений $\theta_{ст}$ с помощью набора нитей подвеса разной упругости. Недостатками его являются искажения измерений, особенно в высокотиксотропных растворах, связанные с недостаточным предварительным разрушением структур, переменной скоростью деформации и разной длительностью измерений на одной проволоке. Сказывается на показаниях также эффект дна, плохая центровка, недостаточные чувствительность и предел измерений [13]. Эти дефекты пытаются частично устранить применением большого набора упругих нитей и с помощью специального устройства для перемешивания жидкости в зазоре перед измерением.

Для массовых промысловых измерений применяется вискозиметр Фанна, в различных модификациях выпускающийся в ряде стран и схематически представленный на рис. 49. Существуют трехскоростные, шестискоростные приборы и вариант с плавным изменением скоростей. Сменные роторы и внутренние цилиндры позволяют регулировать зазоры и тем самым дополнительно изменять скорости сдвига. Внутренние цилиндры имеют гладкую поверхность, коническую

вершину и плоское дно, поправка на которое входит в константу прибора с таким расчетом, чтобы концевой эффект не превышал 4%. Новым является введение слабой циркуляции в измерительном

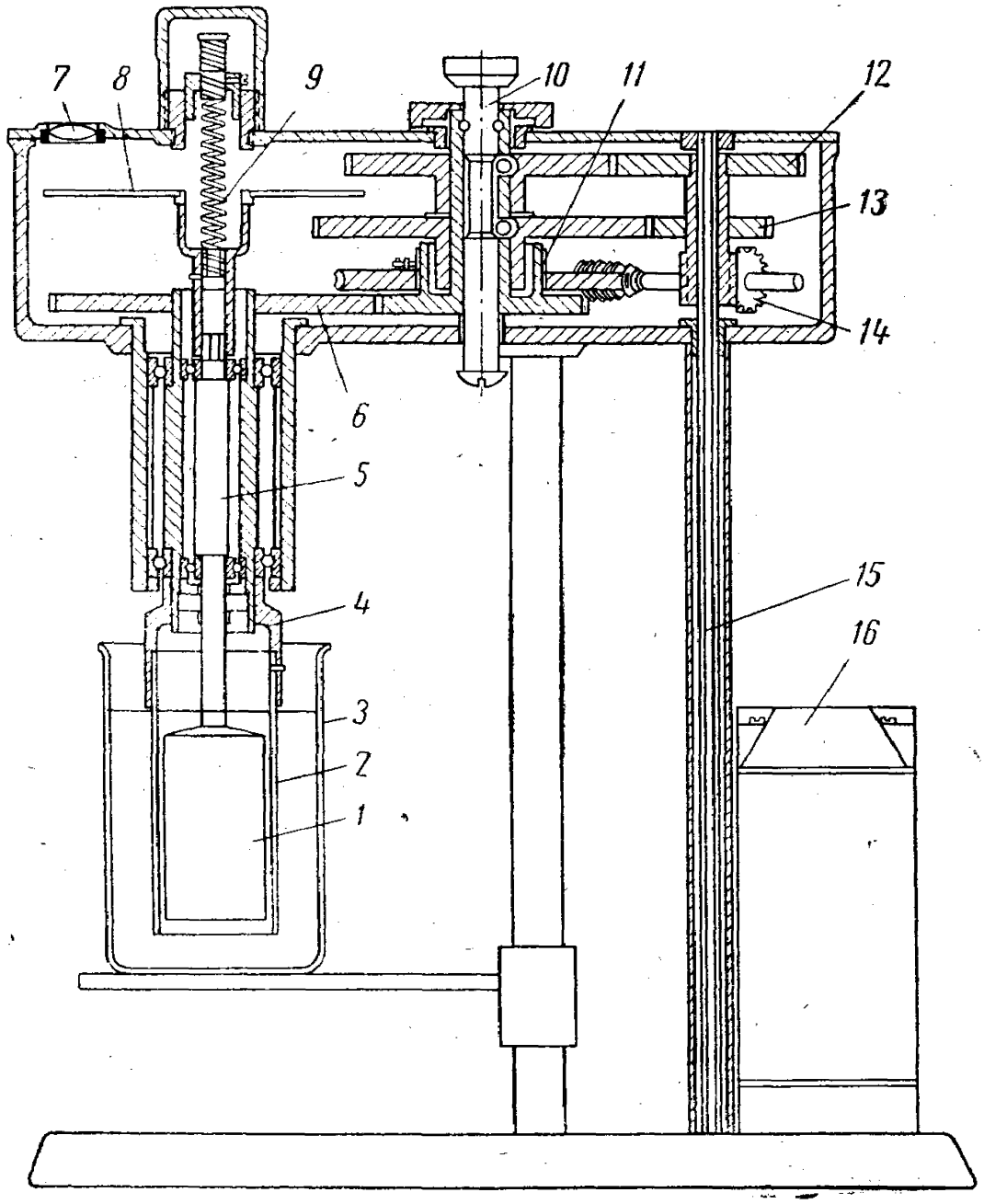


Рис. 49. Конструктивная схема вискозиметра Фанн (модель 35-S).

1 — измерительный цилиндр; *2* — наружный вращающийся цилиндр; *3* — стакан с пробой раствора; *4* — патрон наружного цилиндра; *5* — вал подвески наружного цилиндра; *6* — приводная шестерня наружного цилиндра; *7* — смотровое окно с лупой; *8* — отсчетный лимб; *9* — динамометр; *10* — переключатель скоростей; *11* — обгонная муфта; *12* — шестерня на 100 и 200 об/мин; *13* — шестерня на 300 и 600 об/мин; *14* — червячные пары скорости вращения 3 и 6 об/мин; *15* — трансмиссионный вал; *16* — синхронный двухскоростной электродвигатель на 750 и 1500 об/мин.

зазоре через отверстия в гильзе наружного цилиндра. Опыты и расчеты показали, что подобные течения второго порядка не нарушают стационарности, позволяют поддерживать постоянный уровень в зазоре и избежать центрифугирования раствора [2, 44]. Для калибро-

вок и особо точных измерений при небольших скоростях отверстия могут быть закрыты и циркуляция прекращена. Удачно решены измерительный узел и система отсчета, позволяющие получать реологические константы без промежуточных расчетов, непосредственно из наблюдения. При измерениях пластической вязкости от 10 до 135 спз диапазон измерений динамического напряжения сдвига находится в пределах 0—1200 дин/см². Наиболее высокая скорость сдвига при 600 об/мин составляет 956 $с^{-1}$. По данным Д. Мельроуза и В. Лилиенталя, достаточная точность реологических измерений достигается даже при измерении по двум точкам — при 300 и 600 об/мин. Практика показала, что это, однако, не всегда оправдывается. Недостатком прибора является завышенная скорость измерения предельного статического напряжения сдвига — 3 об/мин. В соответствии с приведенными ранее данными о влиянии скорости деформирования на $\theta_{ст}$ [14], это, видимо, является причиной расхождения измерений на данном приборе и эталонных. Недостаточен и верхний предел скоростей.

Проходит промышленные испытания отечественный ротационный прибор ВСН-3 того же класса, что и вискозиметр Фанн. Этот прибор позволяет измерять пластическую вязкость в пределах 8—100 спз при динамическом напряжении сдвига соответственно 500—0 дин/см². Диапазон измерений $\theta_{ст}$ от 0 до 300 дин/см² [31].

Существует большое количество конструкций других ротационных вискозиметров, отличающихся способом передачи вращающего момента на внутренний или внешний цилиндр (от грузов, пружины, электродвигателя), диапазоном скоростей и методом их изменения, величиной, конфигурацией и способом регулирования зазоров, методом измерения касательных напряжений. Их описание приведено в монографиях Э. Гатчека, Г. Барра, И. М. Белкина, Г. В. Виноградова, А. И. Леонова [3] и обзорах М. П. Воларовича [4].

Совершенствование ротационных вискозиметров в основном пошло по пути увеличения диапазона скоростей и их регулирования, приближения к условиям чистого сдвига путем уменьшения зазоров, повышения чувствительности и точности отсчетов, элиминирования методических погрешностей (краевых эффектов, скольжения, эксцентриситета, сепарации в поле центробежных сил, температурных искажений и т. п.), расширения возможностей изучения упругопластических свойств, течения при минимальных скоростях и напряжениях, релаксационных процессов, эффекта Вейсенберга и др.

Общей тенденцией является стремление к измерениям двумя независимыми реологическими методами — при неизменном напряжении и возрастающей деформации или при неизменной деформации и релаксирующем напряжении. Соответственно современные вискозиметры снабжаются крутильной головкой, вариаторами скоростей, набором динамометров различной жесткости, оптическими и тензометрическими устройствами, зачастую автоматическими, с использованием растровой техники, фотоэлементов и осциллографирования. Регулирование зазоров достигается сменными цилиндрами и

применением коаксиальных конических поверхностей с малыми центральными углами. Краевые эффекты уменьшают выбором оптимального соотношения между диаметром и высотой цилиндров, применением охранных колец, сферического дна, воздушных пузырей, вдуванием воздуха в придонный зазор и некоторыми другими методами. Краевые эффекты практически исключаются в конструкциях с полым внутренним цилиндром (колоколом), помещенным в кольцевой внешний цилиндр. Прототипами их явились приборы Кристоф-Цакалова, Кемфа, Мак-Миллена. В вискозиметрах для буровых растворов принцип колокола применили Б. С. Филатов и Э. К. Латыпов, Д. А. Шамхалов, Н. М. Касьянов и Х. А. Валеев, в реометре для высокотемпературной вискозиметрии К. Хиллер [42] и др.

Задача измерения реологических констант с помощью этих приборов является неопределенной, поскольку их динамометры отражают суммарное действие моментов на внутренней и наружной поверхности колокола. Уменьшение концевых эффектов и улучшение центровки достигается также в коницилиндрических вискозиметрах Мунея и Юарта, Ли и Уорена. В них, как и в вискозиметре Гудива, соосность обеспечивается способностью конических поверхностей к самоцентрированию. Для борьбы с эксцентриситетом обычно применяют упорные или центрирующие иглы. В вискозиметре Энгельгардта и Любека для этой цели используют «магнитные подшипники».

Для исследования реологии буровых растворов был применен конический вискозиметр Гудива, усовершенствованный во ВНИИБТ [12]. Преимуществом его является возможность получения весьма малых зазоров (до 0,02 см) и регулирование их изменением глубины погружения внутреннего конуса, подвешенного к микрометру на упругой нити — динамометре. Это в сочетании с плавным изменением скоростей внешнего конуса фрикционным вариатором позволяет в широких пределах регулировать скорость сдвига. Малые зазоры предотвращают турбулизацию потока при высоких скоростях. Деформации динамометра измеряются оптико-механическим приспособлением, обеспечивающим отсчет с точностью 0,045°.

Большие возможности имеет электронно-сельсинный вискозиметр [19]. Поверхности сдвига его могут меняться от 10 до $4 \cdot 10^2$ см^2, что позволяет измерять прочность структур в широких пределах. Закручивание внутреннего цилиндра производится с помощью сельсина-датчика. При этом происходит рассогласование его с сельсином-приемником на угол, пропорциональный вращающему моменту и определяющий амплитуду колебаний шлейфа осциллографа. Прибор позволяет получать вращающий момент от 100 до 2500 г·см, что в зависимости от поверхности сдвига создает напряжение от $5 \cdot 10$ и до $5 \cdot 10^5$ дин/см^2. Применение осциллографа, а также возможность быстрого наложения и снятия нагрузки обеспечивает быстроту замеров, что особенно важно для тиксотропных и схватывающихся веществ. Сравнительно высокий нижний предел измерений позволяет применять этот прибор лишь для материалов, обладающих

более или менее значительной консистентностью — цементных растворов, красок, битума.

Автоматический ротационный вискозиметр PAV, разработанный в ЧССР Ф. Эстеркой, предназначен для оценки реологического поведения буровых растворов, в том числе их реопексии, при температурах до 150° С. Вращение внутреннего цилиндра со скоростью от 0 до 600 об/мин создает момент на внешнем цилиндре, фиксируемый по изменению напряжения тока в роторе связанного с ним короткозамкнутого двигателя. Пределы измерения скорости сдвига 0—722 $с^{-1}$. Записи зависимости напряжения сдвига от скорости дают характерные кривые. У структурированных систем они, однако, соответствуют неравновесным состояниям и дают лишь качественную оценку.

Комплексный эластовискозиметр был разработан А. А. Трапезниковым [33]. Прибор позволяет изменять скорость сдвига в 10^8 раз (при зазоре 0,1 см — от $5 \cdot 10^3$ до $5 \cdot 10^{-5}$ $с^{-1}$) с помощью трех многоступенчатых коробок скоростей через магнитную муфту. Крутильная головка посредством червячной передачи обеспечивает быстрый поворот на большие узлы, ограничиваемые специальным упором, и медленный — на малые углы с точностью до 2′. Угловые смещения цилиндров фиксируются визуально или фотоэлементами с помощью шлейфового осциллографа или самопишущего потенциометра. Закручивая внутренний цилиндр через крутильную головку, скорость сдвига можно уменьшить еще на несколько порядков. Для исследований тиксотропии и реопексии прибор имеет передвижной арретир, предназначенный для удержания внутреннего цилиндра и центрирования. Вискозиметр снабжен также игольчатым центратором, который применяется при больших скоростях вращения. Дополнительные устройства позволяют измерять эластические деформации при заданных напряжениях, а также модули сдвига и коэффициенты затухания свободных и вынужденных колебаний при работе маятниковым методом.

Обычная методика измерения состоит в смещении внешнего цилиндра, при арретированном внутреннем, с постоянной скоростью 75 об/мин, т. е. со скоростью от 200 до 52,5 $с^{-1}$. При этом фиксируются максимальные напряжения. Через некоторое время (0,01—0,05 с) после остановки внешнего цилиндра освобождают внутренний цилиндр, который приходит в движение под действием упругих сил. По разности углов поворота цилиндров находят относительную деформацию упругой отдачи при различных заданных значениях деформации. Для 2%-ного раствора нафтената алюминия эта величина может достигать 6000%. Н. М. Касьянов внес ряд усовершенствований в этот прибор и применил его для исследования буровых растворов.

Некоторые преимущества имеют сдвоенные вискозиметры А. Меррингтона. Внешние цилиндры их вращаются в противоположных направлениях с плавно регулируемыми скоростями. Один вискозиметр заполняется жидкостью с известной вязкостью, другой — с исследуемой. Фиксируется разность поворота внутренних цилиндров.

При разных высотах их можно исключить краевые эффекты. Прибор может работать и как обычный ротационный вискозиметр.

Совершенный прецизионный вискозиметр применен в лаборатории П. А. Ребиндера [34]. Диапазон скоростей его охватывает 10 порядков (от $7 \cdot 10^{-8}$ до $3{,}5 \cdot 10^{3}$ $с^{-1}$). Крутильная головка обеспечивает измерения при постоянном градиенте скорости или при постоянном напряжении. Конечные интервалы, измеряемые каждым методом, перекрываются. Исследования могут производитья с чрезвычайно малой скоростью внутреннего цилиндра. Высокую точность обеспечивает фиксация углов поворота с помощью кругового линейчатого растра со ступенчатым редуктором. Круговой растр используется также в качестве датчика угловых смещений внутреннего цилиндра, автоматически поддерживающего постоянство крутящего момента. Прибор снабжен фотоэлектронным умножителем с электронным усилителем и осциллографом или электронным самописцем. Специальные меры приняты для исключения вибраций. С помощью этого вискозиметра у бентонитовых суспензий были изучены область медленной ползучести (шведовская область) и переход от бингамовской текучести к ньютоновскому течению с минимальной вязкостью.

Наряду с цилиндрическими, коницилиндрическими и коническими приборами создан ряд ротационных вискозиметров с другой конфигурацией поверхностей сдвига. К ним относятся ленточные вискозиметры Вахгольца — Асбека, в которых деформация и течение осуществляются между плоскими коаксиальными кольцами. Такие приборы предназначены для консистентных материалов типа паст и характеризуются неравномерным распределением скоростей у внутреннего и внешнего краев. Из других ротационных вискозиметров с нецилиндрическими осесимметричными поверхностями следует назвать приборы типа конус — диск, обладающие равномерным полем напряжений и предназначенные в основном для изучения эффекта Вейсенберга.

Помимо капиллярных и ротационных методов в реологии буровых растворов применяются измерения, основанные на других принципах. Для изучения процессов деформации и разрушения коагуляционных структур используется метод тангенциального смещения пластинки по С. Я. Вейлеру и П. А. Ребиндеру. Прибор, примененный нами для этой цели, изображен на рис. 50. Он представляет собой опускающийся стол с установленной на нем кюветой, заполненной исследуемой суспензией, в которую погружена пластинка, соединенная с пружинным динамометром через микрошкалу. Возвратно-поступательное движение стола обеспечивается карданной передачей от движка с планетарным фрикционным вариатором скоростей, регулируемых с помощью микрометрического ползуна. Упрощенным вариантом метода является подъем пластинки блоком.

Предшественником этого метода является широметр, предложенный для относительной оценки прочности структур в 1934 г. П. Мейером. Он представляет собой пластинку, под влиянием собственного веса погружающуюся в раствор. Глубина погружения определяется

прочностью структур. Искажают показания кинетические, в частности инерционные, эффекты. Скорость погружения носит переменный и неопределенный характер: сначала быстро, затем замедляется и становится соизмеримой со скоростью тиксотропного упрочнения. П. Эванс и А. Рейд показали значительные расхождения измерений в зависимости от высоты опускания широметра. Недостатком является также неопределенность поправки на его вес в жидкости, поскольку к структурированным системам закон Архимеда неприложим. Искажают измерения поверхностное натяжение.

Усовершенствованные модификации широметра предлагали для керамических шликеров Р. Рике, для типографских красок Б. Мак-Миллан и для буровых растворов Г. Кеннон. Однако и в них не устранены принципиальные недостатки прибора. В стандарте США применение широметра сохранено как факультативное [40].

В реологической практике применяются и другие приборы: конический пластометр П. А. Ребиндера, прибор простого сдвига Д. М. Толстого, приборы с тангенциальным смещением цилиндра М. П. Воларовича и Д. М. Толстого, приборы типа вискозиметра Покетино и др. Однако все они предназначены для измерения материалов, значительно более консистентных, чем буровые растворы.

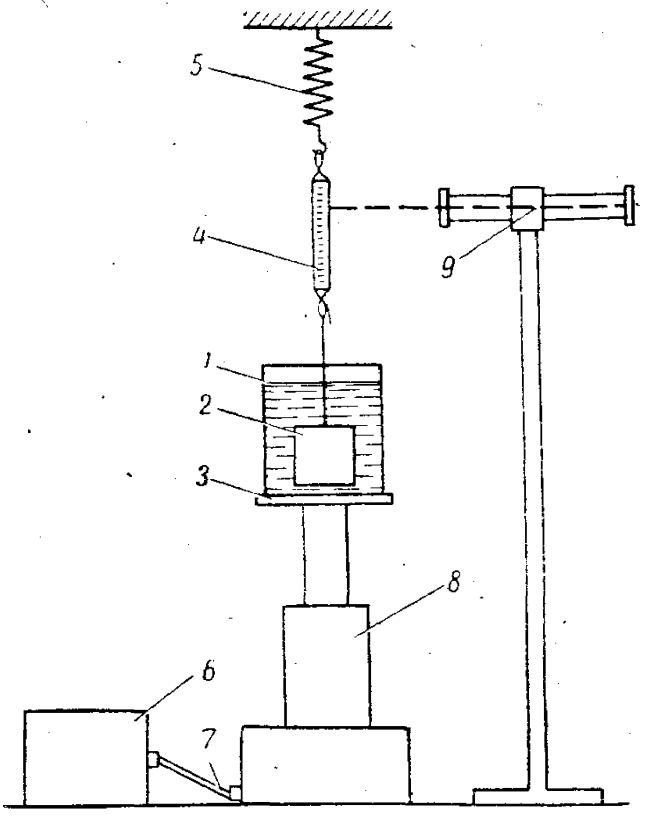


Рис. 50. Схема измерения прочности структур глинистых суспензий методом смещения пластинки.

1 — кювета с суспензией; *2* — измерительная пластинка; *3* — опускающийся ствол; *4* — микрошкала; *5* — пружинный динамометр; *6* — двигатель для опускания стола с вариатором скоростей; *7* — карданный вал; *8* — механизм реверса стола; *9* — отсчетный микроскоп.

За исключением приборов типа Фанн, СНС и вышедших из употребления вискозиметра Штормера и широметра, указанные выше приборы носят исследовательский характер. Для практических целей широко используются более простые приборы, предназначенные для относительных или условных измерений.

Первое место среди них занимают воронки Марша (США) или отечественный СПВ-5 (стандартный полевой вискозиметр с 5-мм трубкой). Условная вязкость буровых растворов — T оценивается ими по времени истечения в виде непрерывной струи части объема жидкости (кварты, пинты, литра в воронке Марша, 500 мл в СПВ-5— T или 100 мл при лабораторных исследованиях — T_{100}).

Основными недостатками этих приборов являются: переменное давление, падающее по мере снижения уровня (в СПВ-5 от 31 до 23 см); турбулентность течения; низкая сходимость из-за тиксотропии растворов. Эти недостатки не позволяют подобным приборам служить в качестве инструментов для достоверного измерения реологических свойств. Попытки пересчета условной вязкости в реологически обоснованные параметры [9] были неудачны, как это показал, например, В. И. Рябченко. Неприемлема поэтому тенденция замены реологических критериев условными значениями по СПВ-5 при разработке научно обоснованной системы регулирования свойств буровых растворов. Условная вязкость по СПВ пригодна лишь для качественной оценки консистенции буровых растворов и может являться сигналом, означающим необходимость ее корректировки. Именно поэтому воронка Марша или СПВ сохраняются в промысловой практике.

Условной характеристикой вязкости являются также измерения времени падения шарика в вязкой среде или скатывания его по наклонной плоскости (вискозиметр Гепплера). Такие приборы удобны для измерения вязкости ньютоновских жидкостей, расчет которой можно вести, исходя из закона Стокса. У структурированных систем такого рода измерения носят условный характер.

Условным методом является и оценка консистенции растворов по декременту затухания периодических колебаний или по уменьшению скорости апериодического движения. Несмотря на несовершенство теории таких вискозиметров, они, как и вискозиметры с падающим шариком, удобны для характеристики вязкости таких трудных для измерения объектов, как расплавы металлов или стекол. Запатентованы и описаны вискозиметры для буровых растворов с магнитострикционными вибраторами. Получаемые с их помощью значения характерны для неравновесных систем и нестационарных процессов и дают лишь относительные значения эффективной вязкости.

Применение условных оценок реологического состояния буровых растворов является естественной реакцией на отсутствие надежного метода определения эффективной вязкости как интегральной характеристики консистенции и подвижности. Тем не менее, условные методы не могут восполнить этот пробел. Величины, измеренные при нестационарном течении, отличаются неопределенностью и не могут быть физически интерпретированы.

При высоких температурах и давлениях трудности реологических измерений усугубляются и сильно усложняют применяемые методы и приборы. Меньше это сказывается на капиллярных и трубчатых вискозиметрах, вследствие чего они были применены в первых установках для комплексной оценки буровых растворов при высоких температурах, например Французского нефтяного института [28], или фирмы «Сокони Ойл» (США).

Трубчатый вискозиметр, разработанный во ВНИИБТ Б. И. Мительманом, В. И. Липатовым и др., представляет собой замкнутую

систему из двух автоклавов, соединенных измерительной линией, и имеет устройства для продавливания суспензии и измерения перепадов давления. Измерительная линия состоит из двух последовательно соединенных трубок одинакового диаметра, одинаковой геометрии входа и выхода жидкости, но разной длины. Использование высокотемпературных капиллярных вискозиметров осложнено трудностями измерения расходов жидкости и перепадов давления. Первая трудность в этом вискозиметре решена применением дозирующего продавочного устройства в виде гидравлически разгруженных плунжеров различных диаметров, способных перемещаться с постоянной скоростью в любом сочетании. В других вискозиметрах для этой цели применяют различные расходомеры. Более трудной задачей является создание чувствительных датчиков давления для измерений в тиксотропных системах.

В связи с этим получили применение приборы, предназначенные главным образом для относительных измерений. Это приборы, основанные на падении шарика, и модифицированные консистометры для цемента, измеряющие вязкое сопротивление растворов при высоких температурах [41]. Консистометр Фанна, основанный на вертикальных возвратно-поступательных перемещениях якоря из мягкого железа под влиянием магнитных сил, применили для буровых растворов Д. Вайнтрит и Б. Хьюз [46].

Более совершенны ротационные викозиметры, конструкция которых при высокотемпературных измерениях значительно усложняется. Так вискозиметры Горной академии в Клаустале (ФРГ) включены в стенды для высокотемпературных измерений и встроены в автоклавы для комплексного измерения водоотдачи и реологических свойств [43].

В. С. Барановым [1] построен вискозиметр из двух удлиненных коаксиальных цилиндров со сферическими окончаниями, помещенных в автоклав высокого давления (до 800 кгс/см^2 и 200° С). Угол закручивания внутреннего цилиндра измеряется индукционным датчиком. Вискозиметр АзНИИбурнефти для температур до 200° С и давлений до 30 кгс/см^2 (рис. 51) состоит из внешнего цилиндра, установленного на столе, вращаемом электромотором постоянного тока через коробку передач автомашины ГАЗ-51, и внутреннего, подвешенного на упругой проволоке, закручивание которой измеряется емкостным методом. Давление в системе создается гидравлическим прессом [5]. Подобные ротационные приборы были созданы также в ТуркменНИПИнефть и в ВолгоградНИПИнефть.

К. Хиллер [42] описал реометр для измерений при температурах до 180° С и давлениях до 700 кгс/см^2 (рис. 52). Полый внутренний цилиндр помещен в кольцевой зазор внешнего и снабжен ртутным затвором. Система из трех сцеплений, два из которых электромагнитные, позволяет снимать реологические кривые со средним градиентом скорости до 480 с$^{-1}$, кинетику релаксации упругих напряжений и $\theta_{ст}$. Прибор помещен в маслонаполненный автоклав с электрическим обогревом и автоматическим регулированием температуры.

Общим недостатком ротационных вискозиметров является сепарация твердой фазы в поле центробежных сил при больших скоростях. Это делает недостоверными или даже невозможными высокотемпературные измерения. Поэтому с помощью ротационных приборов в подобных условиях чаще всего измеряют лишь предельное статическое напряжение сдвига.

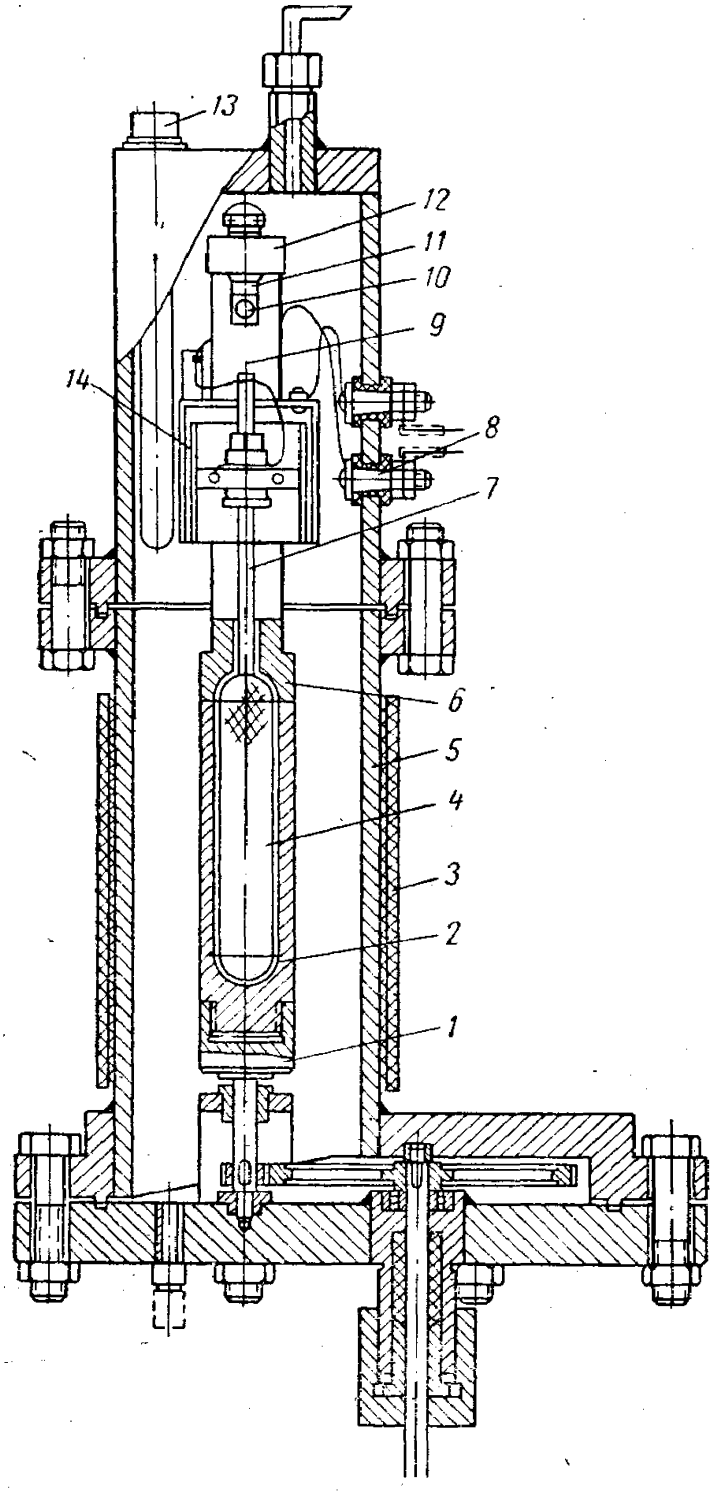


Рис. 51. Вискозиметр АзНИИбурнефти для измерений при высоких температурах.

1 — вращающийся стол внешнего цилиндра; *2* — внешний цилиндр; *3* — электронагреватель; *4* — внутренний цилиндр; *5* — масляная баня; *6* — крышка внешнего цилиндра; *7* — охранная трубка; *8* — ввод датчика; *9* — упругая нить; *10* — диск крепления нити; *11* — коническая пробка для подвеса нити; *12* — кронштейн; *13* — карман термопары; *14* — емкостный датчик угла закручивания.

Возникающие при высокотемпературных измерениях трудности были в известной степени исключены в реометре, построенном во ВНИИБТ на базе прибора ВСН-2 [37]. У этого реометра, блок-схема которого показана на рис. 53, внутренний цилиндр имеет собственный прецезионный подшипниковый узел и связан с упругим динамометром *1* и круговой шкалой *2*. Наружный цилиндр вращается через магнитную муфту *15* от двигателя постоянного тока *14* с плавным изменением числа оборотов, регистрируемых тахогенератором *16*. Отверстия в наружном цилиндре обеспечивают вертикальную циркуляцию жидкости в кольцевом зазоре, которая, создавая течение второго порядка, как показали расчеты, не сказывается на точности измерений и предотвращает отделение твердой фазы. Для измерения $\theta_{ст}$ служит отдельный электродвигатель *12* с собственным редуктором и обгонной муфтой *13*. Электрообогрев с помощью платинового термометра *6* управляется автоматом температуры и располагается

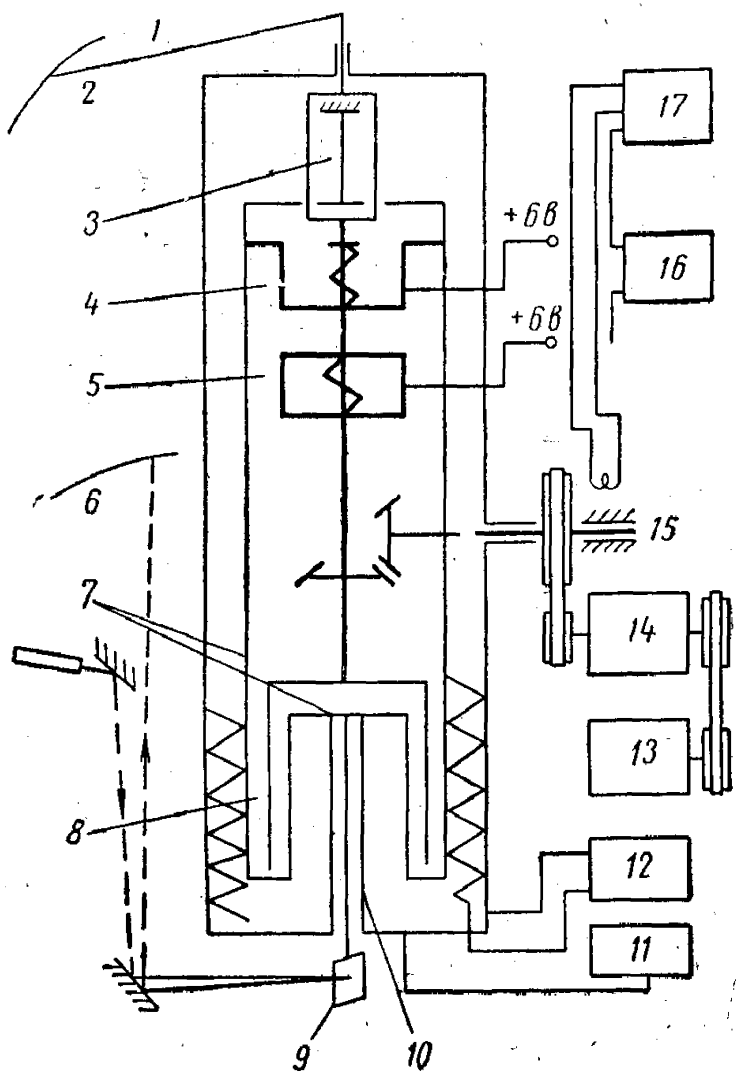


Рис. 52. Принципиальная схема высокотемпературного реометра Хиллера.

1 — рычаг предварительной нагрузки и слежения; *2* — шкала прямого отсчета; *3* — подвеска торсионной системы; *4* — сцепление предварительной нагрузки; *5* — сцепление слежения; *6* — световая шкала; *7* — вводы термопар; *8* — измерительные цилиндры; *9* — зеркало; *10* — трубчатый торсион; *11* — масляный насос; *12* — автомат нагрева; *13* — двигатель; *14* — вариатор скоростей; *15* — пусковое сцепление; *16* — генератор сигналов низкой частоты; *17* — осциллограф.

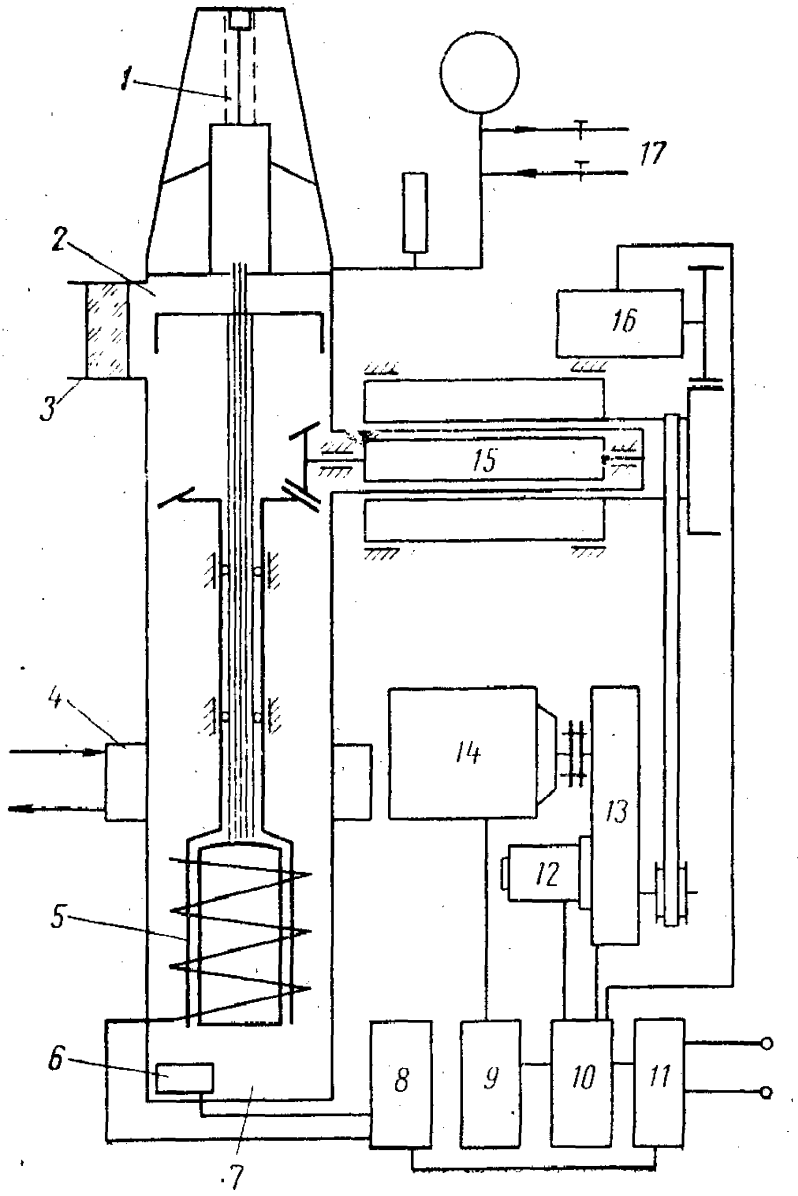


Рис. 53. Принципиальная схема высокотемпературного реометра ВНИИКАнефтегаза — ВНИИБТ.

1 — упругий элемент; *2* — шкала; *3* — окно шкалы; *4* — тепловой затвор; *5* — цилиндры; *6* — датчик температуры; *7* — контейнер; *8* — автомат температуры; *9* — блок выпрямителей; *10* — блок реле; *11* — стабилизатор напряжений; *12* — электродвигатель для измерения предельного статического напряжения сдвига; *13* — редуктор с обгонной муфтой; *14* — главный двигатель; *15* — магнитная муфта; *16* — тахогенератор; *17* — подача сжатого азота.

в сменном контейнере, снабженном водяным охлаждением. Тепловой затвор *4* с постоянной циркуляцией воды предотвращает перегрев измерительного узла и привода. Давление создается сжатым газом через манифольды *17* и контролируется пневмосистемой. Прибор имеет четыре сменных комплекта цилиндров, два упругих динамометра и устройство для регулировки жесткости.

Для высокотемпературных исследований оказался полезным комплексный прибор ВНИИБТ, описанный в главе VI. В нем реологическую оценку буровых растворов в процессе термообработки можно производить по прокачиваемости в соответствии с показаниями индукционного расходомера. Рост эффективной вязкости снижает прокачиваемость. Соответственно разжижение увеличивает расход жидкости.

Прочности структур на разных стадиях термообработки измеряются в этом приборе методом тангенциального смещения пластинки. Приставка для этой цели состоит из пластинки в виде «ласточкиного хвоста», погружаемой в раствор и проволочной тягой соединенной с упругим элементом тензодатчика, дающего сигнал на электронный потенциометр. Приставка может применяться и как автономный прибор, например при измерениях $\theta_{ст}$ и кинетики деформаций структуры в автоклавах. Для измерений при обычных температурах прибор может быть значительно упрощен.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Баранов В. С. О работах ГрозНИИ по улучшению качества глинистых растворов. В кн.: Промывочные растворы для бурения скважин. М., Гостоптехиздат, 1962.

2. Белкин И. М., Виноградов Г. В., Леонов А. И. Ротационные приборы. М., «Машиностроение», 1968.

3. Борисов Б. Н. Исследование молекулярного механизма тиксотропии некоторых олеоколлоидных систем методом ИК-спектроскопии. В кн.: Тезисы докладов на Юбилейной конференции молодых ученых г. Москвы. М., Изд-во АН СССР, 1968.

4. Воларович М. П., Лазовская Н. В. Ротационные вискозиметры для исследования реологических свойств дисперсных систем и высокомолекулярных соединений.— «Коллоидный журнал», 1966, т. 28, № 2, с. 198—211.

5. Гаджиев С. А., Аванесова А. М. Вискозиметр для измерения структурно-механических показателей глинистых растворов при высоких температурах. — «Бурение», 1964, № 5.

6. Гурджинян Л. Д. Влияние температуры на реологические свойства суспензий глины. Изв. вузов. «Нефть и газ», 1959, № 7, с. 91—95.

7. Жигач К. Ф., Кистер Э. Г. Скорость деформирования и механические свойства структур в глинистых суспензиях. Докл. АН СССР, 1949, т. 69, № 6, с. 813—815.

8. Жуховицкий С. Ю. Регулирование параметров глинистых растворов. М., Гостоптехиздат, 1960.

9. Жуховицкий С. Ю., Рябченко В. И. О взаимосвязи между величинами условной вязкости, статического напряжения сдвига и гидравлическими константами. В кн.: Бурение скважин и разработка нефтяных и газовых месторождений. М., Гостоптехиздат, 1962.

10. Жуховицкий С. Ю. Особенности полных реологических кривых тиксотропно-структурированных водных суспензий глин и их новая трактовка. Докл. АН СССР, 1966, т. 168, № 6.

11. Загармистр О. С. Реагенты понизители вязкости глинистых растворов и их действие. В кн.: Глинистые растворы в бурении. Труды «ВНИИБТ», вып. 8, М., Гостоптехиздат, 1963.

12. Жигач К. Ф., Злотник Д. Е. О структурно-вязких свойствах коллоидных суспензий глин. Докл. АН СССР, 1950, т. 72, № 3.

13. Кистер Э.Г., Злотник Д. Е. Об измерениях статического напряжения сдвига глинистых растворов. — «Нефтяное хозяйство», 1955, № 4, с. 16—19.

14. Кистер Э. Г. Некоторые вопросы химической обработки глинистых растворов. В кн.: Глинистые растворы в бурении. «Труды ВНИИБТ», вып. 8. М., Гостоптехиздат, 1963.

15. Кистер Э. Г., Злотник Д. Е., Рогозин Г. В. Водоотдача буровых растворов при высокой температуре. — «Нефтяное хозяйство», 1967, № 3, с. 28—30.

16. Кистер Э. Г., Щеголевский Л. И. О реологическом поведении буровых растворов при высоких температурах. В кн.: Химическая обработка буровых и цементных растворов. «Труды ВНИИБТ», вып. 27, М., «Недра», 1970.

17. Костерин Ю. И. Механические автоколебания при сухом трении. М., Изд-во АН СССР, 1960.

18. Липатов В. И., Мительман Б. И., Розенберг Г. Д. К исследованию реологических свойств неньютоновских жидкостей, в частности буровых растворов. В кн.: Гидравлика в бурении. Труды ВНИИБТ, вып. 15. М., «Недра», 1965.

19. Михайлов Н. В., Калмыкова Е. Е. Определение структурно-механических характеристик упруго-пластично-вязких систем на электронно-сельсинном приборе.— «Заводская лаборатория», 1953, т. 19, с. 924.

20. Михайлов Н. В., Ребиндер П. А. О структурно-механических свойствах дисперсных и высокодисперсных систем. — «Коллоидный журнал», 1955, т. 17, № 2, с. 107.

21. Ничипоренко С. П. Физико-химическая механика дисперсных систем в технологии керамики. — «Коллоидный журнал», 1958, т. 20, № 5, с. 575—584.

22. Овчаренко Ф. Д. и др. Исследования в области физико-химической механики дисперсий глинистых минералов. Киев, «Наукова думка», 1965.

23. Осипов Ю. Б. Вязкость глинистых суспензий в магнитном поле. «Коллоидный журнал», 1966, т. 28, № 5, с. 713—717.

24. Пасынский А. Г. Коллоидная химия. М., «Высшая школа», 1959.

25. Ребиндер П. А., Сегалова Е. Е. Исследование упруго-пластично-вязких свойств структурированных дисперсных систем. Докл. АН СССР, 1950, т. 71, № 1.

26. Ребиндер П. А. Физико-химическая механика дисперсных структур. М., «Наука», 1966.

27. Рейнер М. Реология. М., «Наука», 1965.

28. Рикар Г. и др. Обзор работ по глинистым растворам. В кн.: IV Международный нефтяной конгресс. М., Гостоптехиздат, 1956.

29. Серб-Сербина Н. Н., Ребиндер П. А. Структурообразование в водных суспензиях бентонитовых глин. — «Коллоидный журнал», 1947, т. 9, № 5, с. 381—391.

30. Серб-Сербина Н. Н. Физико-химические основы управления механическими свойствами структур в системах глина — вода. — «Коллоидный журнал», 1958, т. 20, № 5, с. 563—568.

31. Стреленя Л. С. и др. Прибор для определения структурно-механических характеристик буровых растворов. — «Нефтяная и газовая промышленность», 1966, № 5(29), с. 20—22.

32. Толстой Д. М. Об эффекте пристенного скольжения дисперсных систем. — «Коллоидный журнал», 1947, т. 9, № 6, с. 450—461; 1948, т. 10, № 2, с. 133—147.

33. Трапезников А. А. Новый прибор (эластореласкометр) для исследования больших обратимых деформаций, прочности и релаксации высокоэластических коллоидных систем и растворов полимеров. — «Коллоидный журнал», 1959, т. 21, № 1.

34. Федотова В. А., Ребиндер П. А. Полная реологическая характеристика предельно тиксотропно-упрочненных структур в разбавленных водных суспензиях бентонита. — «Коллоидный журнал», 1968, т. 30, № 5, с. 644—655.

35. Фридман И. Д., Аванесова А. М., Белкина Е. Е. Магнитная тиксотропия в глинистых растворах, утяжеленных магнетитом. — «Бурение», 1967, № 9, с. 12—13.

36. Шищенко Р. И. Гидравливка глинистых растворов. Баку, Азнефтеиздат, 1951.

37. Щеголевский Л. И. Реометр для исследований буровых растворов при высоких температурах. В кн.: Химическая обработка буровых и цементных растворов. «Труды ВНИИБТ», вып. 27. М., «Недра», 1970.

38. Щукин Е. Д., Ребиндер П. А. О природе эластической деформации коагуляционных коллоидных структур в суспензиях. В кн.: Тезисы докладов V Всесоюзной конференции по коллоидной химии. М., Изд-во АН СССР, 1962.

39. Annis M. R. High temperature flow properties of water-base drilling fluids. J. of Petrol. Tech., 1967, No. 8,

40. API Recomended Practice 13B (API RP 13B). Standard Field Procedure for Testing Drilling Fluids, 1962.

41. Chisholm F., Ruhe R. W., Murchison W. G. Good Mud Practice is not by assident. Oil and Gas, 1961, vol. 59, No. 47.

42. Hiller K. H. Rheological Measurements on Clay Suspensions and Drilling Fluids at High Temperatures and Pressures. J. of Petrol. Tech., 1963, No. 7, pp. 779—789.

43. Peters H. Methoden zur Untersuchung von Bohrspülungen unter hohen Drücken und hohen Temperaturen. Erdöl-Erdgas Z., 1966, vol. 82, No. 1, pp. 11—25.

44. Savins J. G., Roper W. F. Drilling fluid viscosimetry. Drilling and Prod. Pract. API, 1954.

45. Srini-Vasan S., Gatlin C. The effect of temperature on the flow properties of clay - water drilling muds. J. of Petrol. Tech., 1958, No. 12.

46. Weintrit D. J., Hughes B. P. Factors involved in high-temperatures drilling fluids. J. of Petrol. Tech., 1965, vol. 17, No. 6.

ГЛАВА VI

ФИЛЬТРАЦИЯ И КОРКООБРАЗОВАНИЕ БУРОВЫХ РАСТВОРОВ

ОСНОВНЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ И ОСОБЕННОСТИ ВОДООТДАЧИ БУРОВЫХ РАСТВОРОВ

Под влиянием собственного веса буровые растворы находятся в скважине под давлением порядка сотен кгс/см². В ближайшем будущем в ряде скважин давления, вероятно, превысят 1000 кгс/см². В соответствии с технологическими нормами, гидростатические давления должны быть на 5—10% больше пластовых [6]. В результате на поверхностях раздела (стенках скважин, забое) начинается фильтрация, усиливающаяся по мере повышения забойных температур.

Возникающее при фильтрации разделение фаз имеет важные последствия. Одни из них обусловлены проникновением в пласт фильтрата (водоотдача) и вытеснением жидкости, заполняющей поровое пространство, другие — отложением твердой фазы (коркообразование или глинизация). Оба эффекта могут оказывать как положительное, так и отрицательное действие.

Водоотдача и коркообразование растворов оказывают влияние:

а) на продуктивность и освоение скважин — обводнение и закупорку нефтяных коллекторов и соответственно падение их проницаемости, особенно продуктивных пластов, содержащих набухающие глинистые прослойки и включения;

б) на разбуриваемые породы, их набухание и осыпание, сужение стволов, особенно против интервалов с повышенной проницаемостью, адгезионные и фрикционные свойства пород и корок, возникновение затяжек и прихватов инструмента;

в) на образование непроницаемого цементного кольца в затрубном пространстве;

г) на буримость, поскольку в процессе фильтрации выравнивается гидростатическое давление под долотом и упрочняющее действие его уже не столь заметно. Коркообразование, однако, действует в обратном направлении и снижает буримость.

Таким образом, водоотдачу и коркообразование не представляется возможным оценить однозначно. Для их нормирования приходится прибегать к поискам оптимальных решений.

Фильтрация характеризует и физико-химическое состояние системы. Хотя реологические свойства наиболее чувствительно отражают коагуляционные воздействия, но по их изменению еще нельзя судить о направлении процесса. Как указывалось в главе III, одни

и те же воздействия могут вызывать как загустевание, так и коагуляционное разжижение. Фильтрационная характеристика менее чувствительна, но более определенна. Усиление коагуляции всегда сопровождается ростом водоотдачи.

Первоначально фильтрационные свойства буровых растворов оценивались односторонне, исходя из их влияния на продуктивность скважин. В. С. Баранов [1] в 1934 г. указал на важность этих свойств и для самого процесса бурения. Несколько позже аналогичные работы появились и в американской литературе.

В практике бурения фильтрация раствора существует в трех формах. Первая приурочена к призабойной зоне и характеризуется как водоотдача с минимальным образованием корки, поскольку она удаляется долотом. Этот процесс сказывается на буримости и освоении скважин. Исследования водоотдачи «из-под долота» проводили С. Фергюссон и Д. Клотц [16], Д. Хавенар [24] и др. В отличие от забойной, статическая водоотдача характеризуется самозатормаживанием процесса вследствие коркообразования. Статическая фильтрация происходит и при остановках циркуляции во время смены долота. Промежуточной между забойной и статической фильтрацией является динамическая водоотдача циркулирующего раствора. В этом случае коркообразование ограничено гидродинамической эрозией корки.

Наиболее изучена статическая водоотдача, для характеристики которой предложен ряд зависимостей, выведенных из уравнений Дарси и Пуазейля. Определяющими условиями являются: градиент давления (p), длительность фильтрации (t), температура, свойства фильтрата (вязкость, поверхностное натяжение) и свойства корки (толщина, проницаемость, компрессионная характеристика). Последние выражаются обобщенными коэффициентами (α, k, m, n и т. п.). Обилие различного рода уравнений фильтрации связано с попытками отразить сопротивление фильтрующего слоя с помощью этих эмпирических коэффициентов.

Схематически уравнение фильтрации может быть выражено, исходя из закона Дарси

$$B = \sqrt{\alpha t} = \alpha_1 \sqrt{t}, \qquad \text{(VI.1)}$$

где B — объем фильтрата.

Это уравнение основано на сугубо произвольном допущении равномерной плотности корки по толщине. Попытка учесть фактическую плотность упаковки частиц приводит к уравнению

$$B^{1/m} = \alpha t. \qquad \text{(VI.2)}$$

В логарифмическом виде это уравнение прямой, параметры которой могут быть определены для m как угловой коэффициент, а для α как отрезок, отсекаемый на ординате $\lg B$. Линейность уравнения позволяет экстраполировать значения фильтрации для любой длительности процесса. Так, измеряя кинетику фильтрации

за небольшой период (например за $^1/_{48}$ суток — 30 мин), можно рассчитать суточную водоотдачу, которой в свое время характеризовались буровые растворы.

Из уравнения (VI.2)

$$\alpha = \frac{B_{30}}{\sqrt[m]{30}}.$$

Суточная водоотдача ($B_{1440\ мин}$ с площади 100 см^2) соответственно выражается

$$B_{1440} = \frac{\alpha \sqrt[m]{1440}}{F},$$

где F — фактическая площадь фильтрации.

Подставляя значение α, получаем

$$B_{1440} = B_{сут} = \frac{B_{30} \sqrt[m]{48}}{F} \cdot 100. \qquad (VI.3)$$

На рис. 54 приведена кинетика фильтрации бурового раствора и ее выражение в логарифмических координатах.

Удобное выражение фильтрации буровых растворов, также основанное на законе Дарси, предложил Д. Ларсен:

$$B = \frac{ka^{0,5}p^{0,5}t^{0,5}}{\eta^{0,5}}, \qquad (VI.4)$$

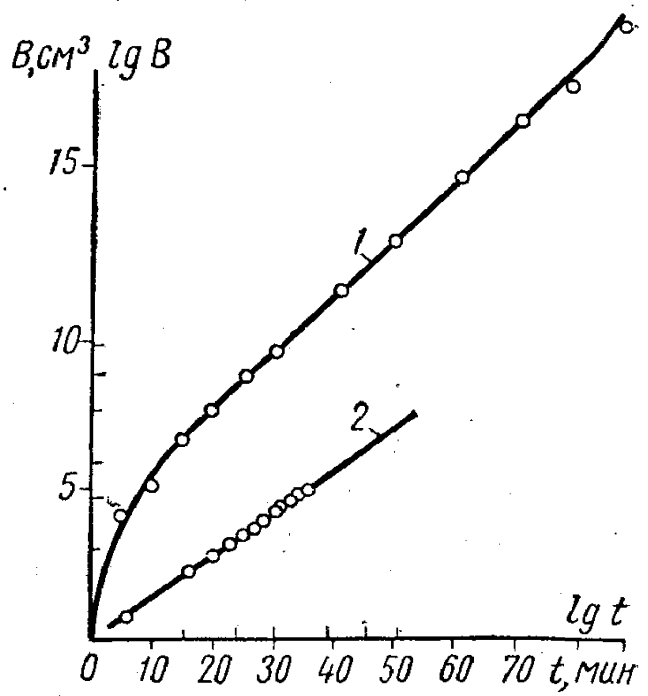


Рис. 54. Кинетика статической фильтрации буровых растворов.

1 — водоотдача 20%-ной суспензии дружковского глинопорошка; *2* — то же в логарифмических координатах.

Это уравнение позволяет оценивать влияние отдельных факторов. Так, при переходе от перепада давления p_1 к перепаду p_2 все члены уравнения (VI.4) принимаются постоянными.

Тогда

$$B_1 = k_3 p_1^{0,5},$$

$$B_2 = k_3 p_2^{0,5},$$

где k_3 — коэффициент фильтрации при разных перепадах давления.

Поделив первое уравнение на второе, можно получить величину водоотдачи при любом градиенте давления:

$$B_2 = B_1 \sqrt{\frac{p_2}{p_1}}. \qquad (VI.5)$$

Соответственно водоотдача при любой длительности t_2:

$$B_2 = B_1 \sqrt{\frac{t_2}{t_1}}. \qquad \text{(VI.6)}$$

Влияние температуры на водоотдачу, по Д. Ларсену, является следствием изменения вязкости дисперсионной среды. Поэтому водоотдача при температуре t_2 выразится уравнением:

$$B_2 = B_1 \sqrt{\frac{\eta_1}{\eta_2}}. \qquad \text{(VI.7)}$$

Основным недостатком уравнения (VI.4) и других приложений закона Дарси к процессам фильтрации, в том числе широко применяемого в химической технологии уравнения В. Льюиса и К. Альми, является допущение о неизменности и несжимаемости фильтрационных корок. Несостоятельность его показал ряд исследователей и особенно Б. Рут, который установил, что игнорирование специфики корок — сжимаемости, удельного сопротивления, свойств фильтрата и т. п. не позволяет достоверно характеризовать процесс.

Для устранения этих недостатков Б. Рут предложил основное уравнение фильтрации в таком виде:

$$(B + B_0)^2 = k\,(t + t_0)^2. \qquad \text{(VI.8)}$$

Сопротивление фильтрующей основы (например, бумаги) здесь выражено тем объемом фильтрата B_0, который мог бы быть собран за время t_0, необходимое для образования фильтрующего слоя с данным сопротивлением; k — константа фильтрации, отражающая сжимаемость корок под влиянием перепада давления p. Эта константа определяется как угловой коэффициент прямой, которой может быть выражено уравнение (VI.8) после дифференцирования по B (при постоянном B_0). После этого может быть вычислено удельное сопротивление фильтрационной корки r:

$$r = \frac{2pF^2\,(1 - fs)}{k\eta\, ds}, \qquad \text{(VI.9)}$$

где η и d — вязкость и плотность фильтрата; f — отношение весов влажной и сухой корки; s — весовая концентрация твердой фазы в суспензии.

Уравнение Б. Рута может быть идентифицировано с некоторыми другими выражениями закономерностей фильтрации, в частности с уравнениями Д. Сперри, П. Кармана, П. Германса и Г. Бреде. В обобщенном виде его можно представить как уравнение Рута — Кармана, которое учитывает сопротивление осадка и фильтрующей основы,

$$(B + B_0)^2 = \frac{2pF^2}{\eta r \alpha}\,(t + t_0)^2. \qquad \text{(VI.10)}$$

Недавно Г. Отменс [31] на основании нелинейного уравнения диффузии разработал теорию фильтрации буровых растворов. Нели-

нейность эта зачастую пренебрежимо мала. В этом случае задача граничной статической фильтрации аналогична задаче теплопроводности, простое решение которой известно.

В. С. Баранов использовал методику Б. Рута для выявления закономерностей фильтрации буровых растворов, обработанных лигносульфонатами, обнаруживающих своеобразный максимум в области перепадов давлений 1—20 кгс/см^2. Это характеризует значительную сжимаемость корок и снижение их проницаемости. При обработке другими реагентами подобная аномалия не отмечается, коэффициенты удельного сопротивления корок и их сжимаемости обладают большим постоянством. Своеобразие фильтрационных процессов в буровых растворах тесно связано со специфичностью корок и физико-химическим состоянием исходного раствора.

Статическая фильтрация не дает представления о реальной водоотдаче в скважине. По С. Фергюсону и Д. Клотцу [16], она составляет лишь 10—30% всей водоотдачи. Остальные 70—90% выделяются в процессе циркуляции. М. Вильямс, исследуя радиальную фильтрацию раствора, циркулирующего со скоростью 0,15—0,75 м/с, показал, что после некоторого начального периода формирования корки устанавливается равновесие между ее нарастанием и размывом, и эти величины, как и скорость фильтрации, становятся постоянными и могут быть выражены уравнением

$$\frac{dB}{dt} = c\sqrt{Qm}, \qquad \text{(VI.11)}$$

где Q — объемная скорость течения раствора по корке.

Закономерности динамической фильтрации изучались У. Д. Мамаджановым [14], который показал неприменимость уравнения Вильямса. В одних случаях это показательная функция, в других степенная и зависит от физико-химической природы исходного раствора.

Существенно сказываются на динамической водоотдаче высокие скорости потока, в частности приводящие к турбулизации. К. Прокоп [34] нашел, что при турбулентном течении эрозия корки возрастает приблизительно как квадрат скорости циркуляции.

Поскольку в реальных условиях периоды статической и динамической водоотдач чередуются, Р. Крюгер [27] исследовал зависимости для двух случаев: динамической забойной фильтрации «из-под долота» и динамической водоотдачи через корку, отложенную в статических условиях. Последнее соответствует положению, создающемуся в скважине при возобновлении циркуляции после смены долота. Величина водоотдачи при этом значительно ниже, чем в первом, максимальном случае.

Анализируя причины высоких водоотдач в динамических условиях, С. Фергюсон и Д. Клотц [16] нашли, что помимо сопротивления фильтрующей основы и корки, частично размываемой при циркуляции, большое значение имеет пограничный слой раствора, образующийся над коркой в статических условиях. Этот переходный слой

неоднороден. У поверхности корки он практически от нее неразличим. По мере удаления от поверхности концентрация твердой фазы в этом слое падает, и на расстоянии 3—5 мм он уже неотличим от объема системы. Высоковязкая структурированная прослойка является той средой, через которую идет диффузия отделяющейся жидкости. Удаление промежуточного слоя загустевающего раствора при циркуляции облегчает фильтрацию.

Если пограничный загустевший слой легко удаляется даже при малых скоростях циркуляции, то размыв самой корки происходит значительно труднее. М. Вильямс установил, что каждой скорости потока соответствует своя равновесная толщина корки, индивидуальная у каждого раствора. Прогрессирующее упрочнение корки по мере перехода к нижним слоям затрудняет их разрушение, тем более, что при этом возрастает и обратная тенденция — усиление фильтрации и коркообразования.

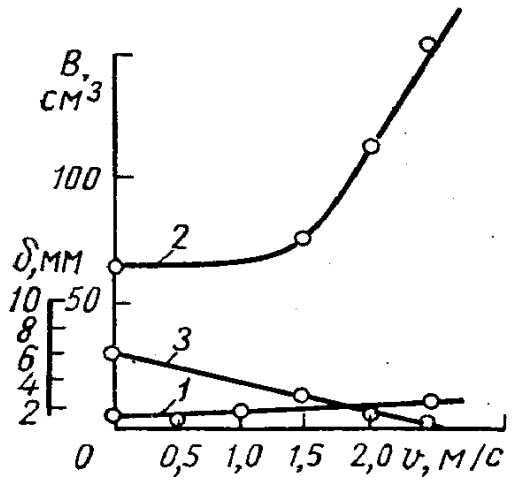


Рис. 55. Динамическая водоотдача при разных скоростях циркуляции.

1 — при 20° С; *2* — при 150° С; *3* — толщина корки.

Прямые опыты показали, что смывание переходного слоя существенно не влияет на водоотдачу. При небольших скоростях значения статических и динамических водоотдач не очень разнятся. Это видно, в частности, на рис. 55, данные для которого получены на комплексном приборе ВНИИБТ [12]. При скорости циркуляции до 1,5 м/с и обычной температуре динамическая водоотдача возрастает сравнительно немного, оставаясь соизмеримой со статической. Равновесная фильтрация устанавливается уже через несколько минут, причем тем быстрее, чем больше скорость.

Параллельно с более или менее интенсивным размывом пограничного слоя в самой корке протекает противоположно направленный процесс уплотнения вследствие вымывания крупных частиц и более плотной укладки остающихся. При малых скоростях течения второй процесс может превалировать и статическая водоотдача будет даже больше, чем динамическая. Этот парадоксальный эффект наблюдали также Д. Вайнтрит и Б. Хьюз [37]. Унос более крупных частиц, характерный, согласно Г. Далавали, для придонных условий в руслах рек или для радиальной фильтрации [34], обусловливает миграцию материала в корке и классификацию его по крупности. Этим объясняется падение проницаемости равновесных корок при циркуляции. Фактором, снижающим динамические водоотдачи, является также диспергирование глинистого материала при перемешивании, приводящее к увеличению частичной концентрации твердой фазы и снижению фильтрации. Проходящие в корке процессы усугубляются и чисто механическими факторами — сдиранием и повреждением корок трубами, замками, протекторами и т. п.

При более интенсивной циркуляции размыв корки усиливается и, хотя процессы пептизации и уплотнения продолжаются, динамическая водоотдача резко возрастает. При скорости циркуляции 3,5 м/с она может возрасти в 2—4 раза. Ю. П. Номикосов [15] считает, что между толщиной корок и скоростью циркуляции существует линейная зависимость. Толщина фильтрационной корки бурового раствора, данные для которого приведены на рис. 55, при скорости 1,5 м/с уменьшается вдвое, а при скорости 3 м/с — почти в 12 раз [12].

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА ВОДООТДАЧУ

Нагревание глинистых суспензий чрезвычайно стимулирует коагуляцию и параллельно идущие процессы, сказывающиеся на ее уровне. Показатели буровых растворов при забойной температуре поэтому резко отличаются от измеряемых на поверхности. К такому выводу пришли уже в 1935 г. П. Джонс и Е. Бебсон, авторы первой работы о влиянии нагревания на водоотдачу. Тем не менее, до сих пор она измеряется, как правило, в статических условиях и при обычной температуре.

Попытки экстраполировать на глубинные условия водоотдачу, измеренную на поверхности, используя уравнение Д. Ларсена (VI.4), приводят к большим ошибкам. Д. Миллиген и Д. Вайнтрит [28] показали, что при нагревании эти ошибки усугубляются. Небольшие и в общем допустимые отклонения зависимости водоотдачи от длительности фильтрации [уравнение (VI.6)] при нагревании резко увеличиваются. Не следует уравнению Ларсена и зависимость фильтрации от температур, хотя оно применяется и в настоящее время. Г. Бик объясняет эти ошибки, как и сам Д. Ларсен, коренными изменениями растворов в результате нагревания. На нарушения линейной зависимости между вязкостью дисперсионной среды и водоотдачей указывали В. С. Баранов [1]. Ф. Шремп и В. Джонсон [36] Т. Воткинс [4], а также Кэннон показали, что в интервале 26—163° С водоотдача известковых растворов возрастает в 6—10 раз. Французские исследователи [35] считают, что уравнение Ларсена при повышенных температурах оправдывается лишь в начале фильтрации, которая затем возрастает значительно быстрее. По измерениям Д. Миллигена и Д. Вейнтрита [28], при нагревании до 150° С у растворов, обработанных гуматами, водоотдача в 2,4 раза больше расчетной, а у растворов, обработанных крахмалом, — больше в 11 раз. Проверкой уравнения Ларсена в статических и динамических условиях в интервале температур 20—200° С установлено, что при достаточно интенсивном нагревании вообще исчезает пропорциональность между температурой и водоотдачей [12]. Таким образом, в настоящее время отсутствуют рациональные зависимости позволяющие предсказывать водоотдачу буровых растворов при различных температурах. Для этого необходимы непосредственные измерения.

Важным фактором водоотдачи в условиях нагревания и циркуляции является давление. Опыты подтверждают выводы ГрозНИИ, АзНИИ и зарубежных исследователей, например Ф. Шремпа и Ф. Джонсона, что основное влияние оказывают не абсолютное давление, а перепады его. Р. И. Шищенко и А. М. Аванесова [18] показали, что при неизменном перепаде (50 кгс/см^2) увеличение давления в пределах 50—500 кгс/см^2 практически не сказалось на фильтрации. Колебания водоотдачи не превышали 1—3%. В то же время перепады давления сильно сказываются на фазово неоднородных сжимаемых корках, в частности при обработке ССБ.

Влияние перепада давления особенно заметно в условиях нагревания и циркуляции. Устанавливающаяся при этом водоотдача является результатом двух противоположных тенденций — роста фильтрации и уплотнения корки. Д. Миллиген и Д. Вейнтрит показали и в этом случае нарушения уравнения Ларсена. При увеличении градиента давления с 0,7 до 70 кгс/см^2 водоотдача известковых растворов или растворов, обработанных гуматами, практически не отличается от рассчитанной по уравнению (VI.5), основанному на несжимаемости корок. Однако при температуре 150—200° С корки приобретают коагуляционное строение и большую компрессионную способность. В результате водоотдачи оказываются в 3—5 раз меньше расчетных.

На комплексном приборе ВНИИБТ было обнаружено, что при повышении перепадов давления закономерности динамической фильтрации при обычной и повышенных температурах в общем близки, но конечные значения могут различаться в 2 раза и более [12]. В. С. Баранов [2] при повышенных температурах не обнаружил характерных для лигносульфонатов максимумов на кривых водоотдача — перепад давления. Поскольку выше 20 кгс/см^2 водоотдачи практически стабилизируются, становится возможным изучать влияние температуры и циркуляции при постоянном перепаде, который в наших опытах был равен 25 кгс/см^2. В буровой практике перепады давления обычно не превосходят этой величины. Проводимые некоторыми исследователями измерения водоотдачи при перепадах 100—800 кгс/см^2 имеют лишь академический интерес и характерны скорее для гидроразрыва пластов.

Недостатком прежних работ в области фильтрации буровых растворов являлось отсутствие комплексной оценки определяющих водоотдачу факторов — давления, температуры, циркуляции, состава раствора и т. п. Обычно эти исследования развивались по двум практически изолированным направлениям: в статических условиях, в том числе при повышенной температуре и давлении [1, 2, 17, 18, 19, 36], и в динамических условиях [14, 16, 34 и др.]. Влияние температуры и давления оценивалось в статике, а динамическая водоотдача измерялась при постоянной температуре или в узкой области сравнительно невысоких температур. Зачастую поэтому нельзя достоверно судить о реальном поведении бурового раствора в «горячих» скважинах. С помощью комплексного прибора ВНИИБТ

было показано, что при обычных температурах и скоростях течения до 1—1,5 м/с нет существенной разницы между статической и динамической водоотдачами, но при нагревании положение резко меняется. Линейная зависимость между водоотдачей и скоростью циркуляции нарушается тем раньше, чем выше температура или агрессивные воздействия, зачастую уже при скоростях порядка 0,5 м/с.

Необходимость всестороннего учета факторов, определяющих водоотдачу, характеризует рис. 56. При нормальной температуре и перепаде давления 1 кгс/см² раствор, обработанный КССБ и содержащий 1,5% соли, обладает отличной водоотдачей — 3,5 см³. При перепаде давления 25 кгс/см² статическая водоотдача возрастает до 11 см³, при 200° С она увеличивается более чем в 6 раз и составляет 21,4 см³. Еще больше, до 76 см³, возрастает при этом динамическая водоотдача. Небольшая разница между статической и динамической водоотдачами (всего 2 см³) при нагревании быстро увеличивается, значительно больше, чем в статических условиях [8].

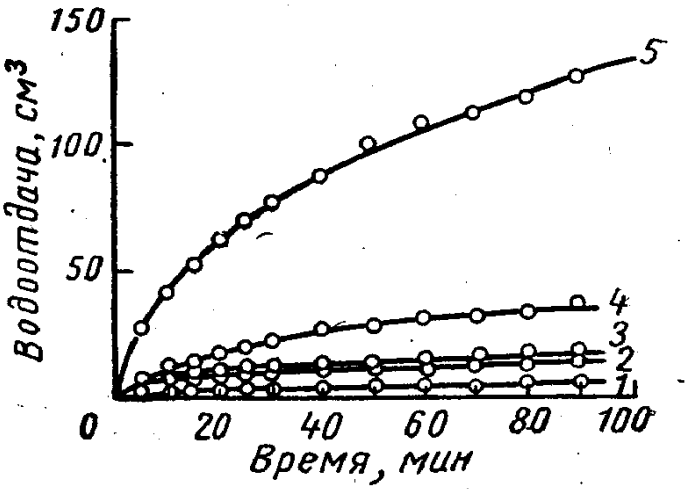


Рис. 56. Влияние термообработки, перепада давления и циркуляции на водоотдачу буровых растворов.

1 — $B_{ст}$ при 20° С и давлении 1 кгс/см²; *2* — то же при 20° С и 25 кгс/см²; *3* — $B_д$ при 20° С и 25 кгс/см²; *4* — $B_{ст}$ при 200° С и 25 кгс/см²; *5* — $B_д$ при 200° С и 25 кгс/см².

Таким образом, три основных параметра фильтрации — температура, давление и скорость циркуляции — взаимно усиливают ее, особенно при агрессивных воздействиях и недостаточном уровне стабилизации. В результате форсирования коагуляционных процессов фильтрация дает легко размываемые рыхлые корки. Из-за ослабления защитной способности реагента при нагревании минерализация даже стабилизированных растворов приводит к значительному росту водоотдачи. В этих условиях добавки реагентов должны быть значительно увеличены. Как видно из табл. 22, при обычных температурах достаточна обработка пресных растворов 5% УЩР, но при 200° С необходима добавка уже по крайней мере 30% реагента. Соответственно, у слабоминерализованного раствора (1,5% соли) при обычной температуре 0,5% гипана обеспечивают динамическую водоотдачу — 5 мл, но при 150° С водоотдача возрастает до 177 мл. Чтобы снизить ее до 28 мл, необходимо ввести 0,75% гипана. При 200° С добавка даже 1% гипана не может обеспечить водоотдачу менее 44 мл. Однако после охлаждения она вновь составляет 8—14 мл.

Приведенные данные свидетельствуют о непригодности оценки термостойкости по водоотдаче растворов, охлажденных после статической

Таблица 22

Зависимость динамической водоотдачи от уровня стабилизации и температуры

(Раствор содержал 35% кудиновской глины и 0,2% хромпика. Скорость циркуляции — 0,5 м/с)

Содержание реагента, %	Содержание соли, %	Динамическая водоотдача, мл. при температуре, °С		
		20	150	200
УЩР (10 : 2)				
5	—	10,8	—	283
15	—	4,8	42	79
30	—	2,8	—	38
Гипан				
0,50	1,5	5,5	177	—
0,75	1,5	4,5	28	250
1,00	1,5	3,2	18	44

термообработки, даже продолжительной или многократно повторяющейся. Зачастую при этом отмечаются лишь незначительные изменения. Более показательны динамические термообработки, но и они не характеризуют реальные значения водоотдачи. Поэтому измерения растворов после термообработки имеют смысл только для характеристики бурового раствора, вышедшего из скважины. Низкая водоотдача остывших растворов свидетельствует лишь об устойчивости или избытке реагента, макромолекулы или мицеллы которого глобулизуются при нагревании, а при охлаждении вновь приобретают развернутые конформации.

Сравнение действия защитных реагентов позволило оценить их эффективность в термостойких растворах [7, 9]. Существенное значение имеют величина и гидрофильность макромолекул реагента, характер и размещение функциональных групп, прочность связей между отдельными их звеньями. Такие реагенты, как гидролизованный и модифицированный крахмал, декстран, альгинаты с разрушающимися при нагревании эфирными или гликозидными связями, нетермостойки и предел их защитного действия лежит между 100—140° С. Модифицирование крахмала и декстрана формальдегидом не намного повышает этот предел. Эфиры целлюлозы также недостаточно термически устойчивы. Лишь при значительном увеличении степени полимеризации КМЦ, введения избытка реагента или антиоксидантов могут быть превышены температуры 130—140° С, что видно, например, из рис. 28.

Хорошей термостойкостью обладают КССБ и гуматы. Несмотря на загущающее действие при нагревании, гуматы позволяют поддерживать низкие водоотдачи пресных буровых растворов даже при температурах, превышающих 200° С. Однако уже при весьма не-

большой минерализации, легко переносимой при умеренных температурах, и УЩР и КССБ теряют защитную способность.

Еще более термостойки гипан и метас. Они обеспечивают низкие водоотдачи пресных растворов при нагревании до 250° С и выше. Растворы с большим содержанием соли при стабилизации этими реагентами термостойки до 150—170° С, а при увеличении степени полимеризации — даже выше.

Общим методом повышения термостойкости является комбинирование реагентов. Эффективно, например, комбинирование КМЦ и гипана, КМЦ с различными аминами и фенолами, в том числе с полиоксиэтилированным фенолом (ОФ-20) [10], гипана с хроматами или хромлигносульфонатами и т. п.

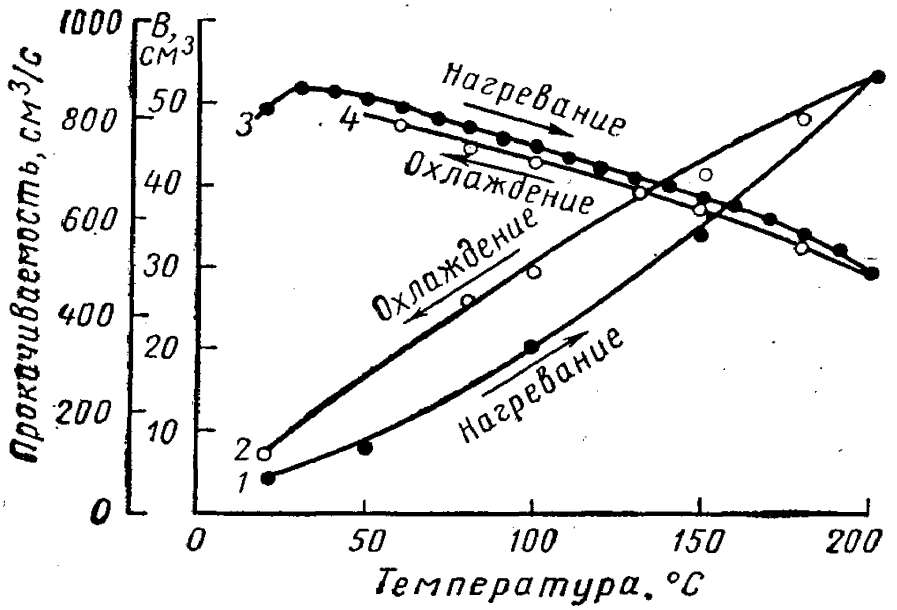


Рис. 57. Динамическая водоотдача *1*, *2* и прокачиваемость *3*, *4* в процессе нагревания и охлаждения в комплексном приборе ВНИИБТ.

Значительный интерес представляет кинетика изменения водоотдачи в процесс нагревания и охлаждения. На рис. 57 показано изменение динамической фильтрации и прокачиваемости растворов при термообработке [12]. По мере нагревания водоотдача все более возрастает. Изменения подвижности носят более сложный характер. В одних случаях сначала отмечается улучшение прокачиваемости, а затем все более усиливающееся загустевание, в других, наоборот, интенсивное коагуляционное разжижение. Аналогично изменяется и прочность коагуляционных структур. Эти процессы сугубо индивидуальны у различных растворов и зависят от концентрации и характера твердой фазы, примененных реагентов, уровня минерализации и т. п.

По мере охлаждения водоотдача и консистенция растворов изменяются в обратном порядке, но ветви охлаждения и нагревания при этом не совпадают. Показатели растворов при охлаждении восстанавливаются со значительным опозданием и, как правило, неполностью.

Подобно реологическим изменениям, описанным в главе V, изображенные на рис. 57 циклы напоминают гистерезисные петли и

в самом деле характеризуют необратимость процессов термообработки. Мерилом необратимости являются площади петель и расхождения значений водоотдачи [11]. Чем выше уровень стабилизации, тем ближе ветви нагревания и охлаждения.

СТРОЕНИЕ ФИЛЬТРАЦИОННЫХ КОРОК И ИХ МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Глинистые корки, как указывалось, выполняют функции фильтрующей основы и прослойки, изолирующей буровой раствор от стенок скважины. Наряду с этим коркообразование отрицательно сказывается на буримости, предотвращая доступ под долото выравнивающей давление жидкости, создавая между зубцом и породой буферный слой и с выбуренными обломками вязкую трудно удаляемую массу [22, 29, 32]. Образование корки снижает проницаемость продуктивных пластов [5] и играет важную роль при прихватах и движении бурильной колонны в стволе [25, 30].

Подобные эффекты связаны со строением корок и их механическими свойствами и в значительной мере определяются состоянием исходного бурового раствора и происходящими в нем физико-химическими изменениями. Это позволяет с одной стороны влиять на природу и свойства корок, а с другой — глубже проникнуть в существо проходящих в растворах процессов.

В зависимости от состояния раствора корки могут иметь коагуляционную или стабилизированную структуру и различаться по своей лиофильности. Рыхлым коагуляционным коркам соответствуют высокие водоотдачи, большие толщины и проницаемости, низкая механическая прочность. Корки растворов, обработанных защитными коллоидами типа КМЦ, гипана, крахмала, также имеют неплотное строение, но вследствие высокой гидрофильности проницаемость их мала. По сходным причинам низка фильтрация растворов на нефтяной основе. Подобным образом действуют и пластифицирующие высокомолекулярные или битумные присадки, снижающие проницаемость корок [23]. Обработка реагентами-стабилизаторами (УЩР, полифосфатами и др.) вызывает плотную укладку корок, рост структурно-механических и фрикционных показателей и снижение фильтрации. Близки к ним корки ингибированных растворов, характеризующиеся пониженной гидрофильностью, ростом числа контактов и их упрочнением. Механическая прочность корок при ингибировании повышается. Введение в буровой раствор наполнителей (утяжелителей, мела) разрыхляет корки, по М. Вильямсу и Г. Кеннону в 2—3 раза, и усиливает водоотдачу. Одновременно возрастает толщина корок, их фрикционные свойства и прочность.

Механические свойства корок исследовались с помощью прибора, схематически показанного на рис. 58 [13]. В камере высокого давления *1* на фильтрационной решетке *6* формируется корка *5*, которую с помощью гидравлической системы *8* с задаваемым нормальным усилием приводят в контакт с измерительным цилиндром *3* из нержавеющей стали или другого материала. Глубина погружения цилиндра

и толщина корки измеряются индикатором *10*. От электродвигателя *14* или с помощью спуско-подъемного механизма *18*, связанного с пружинным динамометром *17*, измерительный цилиндр приводится во вращение с заданной скоростью. Угловое смещение отмечается индикатором *12*. Давление в системе создается винтовым прессом. С помощью насоса может быть осуществлена циркуляция раствора в камере, а наружным электрообогревателем — термостатирование. Этот прибор позволяет изучать структурно-механические свойства

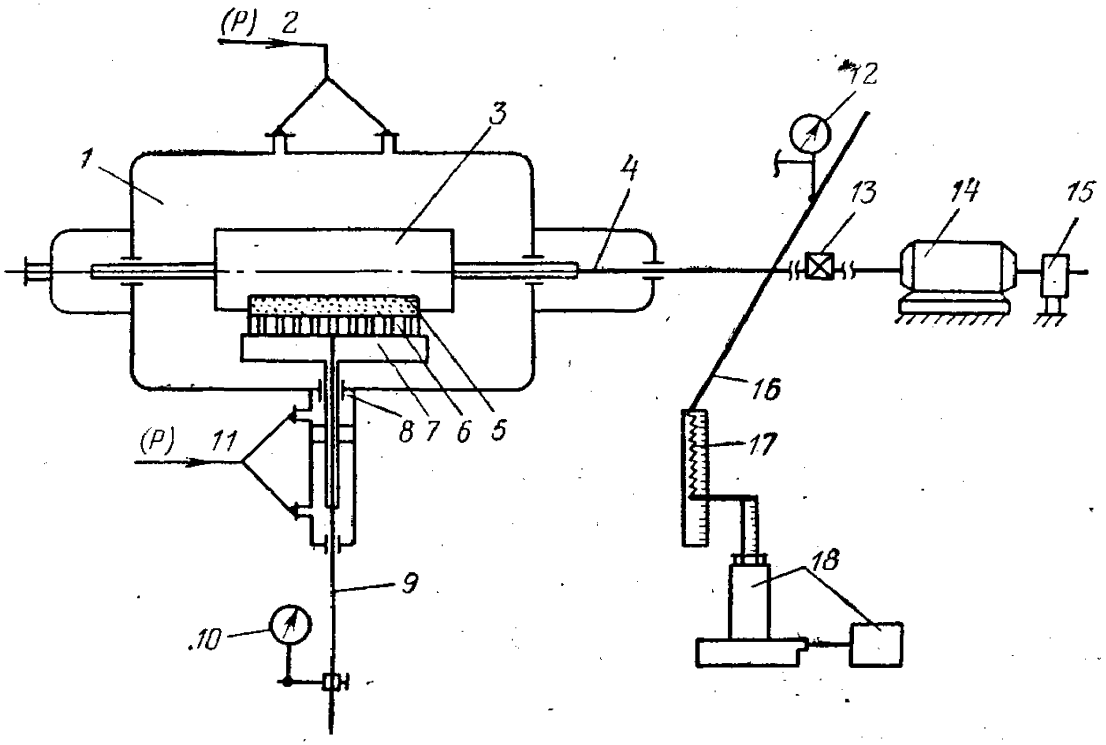


Рис. 58. Прибор ВНИИБТ для измерения механических свойств фильтрационных корок.

1 — камера высокого давления; *2* — штуцера подачи и замера давления; *3* — измерительный элемент; *4* — приводной вал; *5* — фильтрационная корка; *6* — фильтр; *7* — основание фильтра; *8* — гидравлический цилиндр; *9* — отвод фильтрата; *10* и *12* — индикаторы; *11* — штуцера гидравлического цилиндра; *13* — редуктор; *14* — электродвигатель; *15* — датчик; *16* — рычаг динамометра; *17* — пружинный динамометр; *18* — спуско-подъемный механизм.

отдельных слоев корки, их прочность, упругость, адгезионные и фрикционные свойства в зависимости от ряда факторов — перепадов давления, длительности контакта, характера среды и др.

На диаграмме напряжений $P - \gamma$ (рис. 59) приведены кинетики деформации структур различных слоев корки 20%-ной суспензии дружковского глинопорошка. Кинетики эти однотипны, характеризуют значительную упругость структур и хрупкий характер их разрушения, но различаются величинами максимумов, соответствующих предельному статическому напряжению сдвига. На диаграмме различимы четыре участка: круто поднимающаяся область упругих деформаций; участок, искривляющийся из-за проявления упругих несовершенств и ползучести, ограниченный пределами пропорциональности и прочности ($\theta_{ст}$). Третий участок соответствует

лавинному, хрупкому разрушению структур на поверхности сдвига и четвертый — вязко-пластическому течению.

Характеристику структур корок расширяют исследования их упругости. Типичная кинетика упругих деформаций корки той же суспензии, приведенная на рис. 60, позволяет получить ряд рассмотренных в главе V параметров — условно-мгновенный, эластический и равновесный модули упругости (G_1, G_2 и G), коэффициент эластичности ($\lambda_э$), выражающий жесткость связей коагуляционных структур, расчетные вязкости исходной и разрушенной структур (η_0 и η_m), по П. А. Ребиндеру, для различных слоев корок и кинетические характеристики — периоды релаксации и ретардации ($T_{рел}$ и $T_{рет}$). Эти величины, так же как адгезионные и фрикционные показатели корок, сведены в табл. 23. Адгезия измерялась усилием отрыва корки от измерительного цилиндра. Фрикционные свойства могут быть оценены по изменениям условных коэффициентов трения покоя и трения движения ($\mu_п$ и $\mu_д$).

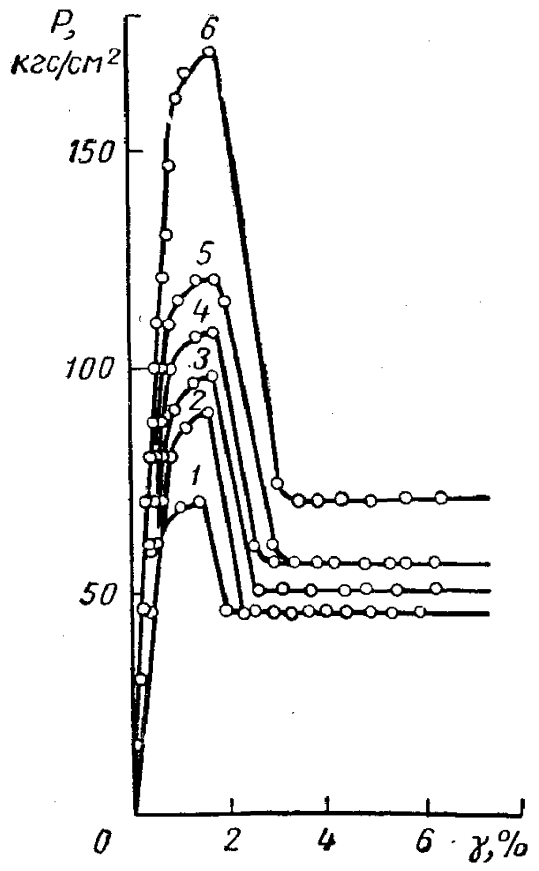


Рис. 59. Диаграммы напряжений структур корки на разных глубинах при $\Delta p = 1$ кгс/см². Фильтрационная корка 20%-ной суспензии дружковского глинопорошка толщиной 4 мм.

1 — на поверхности корки; *2*, *3*, *4*, *5* и *6* — при нагружении соответственно на 1; 2; 3; 3,35 и 3,65 мм.

Для всех этих свойств установлены некоторые общие закономерности [13]. Было показано, что трение при движении труб по фильтрационной корке («страгивающее усилие») определяется прочностью структуры в слое, расположенном вблизи поверхности контакта. Этим трение по корке отличается от трения по твердым телам, где усилия сосредоточены непосредственно на поверхности раздела. Это придает расчетным коэффициентам трения формальный характер, вследствие чего в таблице 23 они обозначены как условные.

Нормальные силы прилипания (адгезия) оказались значительно меньше тангенциальных, составляя 30—60% их величины. Усилия, определяющие прочность контакта между сталью и глинистой коркой, интенсивно возрастают первые 30—40 мин, а затем стабилизируются. По мере углубления в корку прочность структур равномерно возрастает, но вблизи фильтрующей поверхности упрочнение резко усиливается, достигая в исследованных растворах 3—8-кратного увеличения по сравнению с верхним слоем.

Прочность слоев корки, модули упругости, адгезия, коэффициенты трения возрастают с увеличением перепада давления приблизи-

Таблица 23

Структурно-механические, фрикционные и адгезионные свойства корок

(Исходный раствор из дружковского глинопорошка — 20%, утяжелитель — барит. Измерения проводились на расстоянии 0,35 мм от фильтра)

Добавки в раствор	Показатели раствора						Коэффициент трения (условный)		Адгезия A	Структурно-механические свойства корок								
	Δp	γ	T_{100}	θ_1/θ_{10}	B	δ	$\mu_п$	$\mu_д$		P_m	G_1	G_2	G	η_0	η_m	$\lambda_э$	$T_{рел}$	$T_{рет}$
—	1	1,18	6,0	10/15	14	5	0,075	0,036	35	125	140	165	95	$1,85 \cdot 10^4$	$3,5 \cdot 10^3$	0,46	60	80
—	10	1,18	6,0	10/15	10,4	7,8	0,126	0,060	48	210	220	260	120	$2,6 \cdot 10^4$	$1,0 \cdot 10^4$	0,46	80	120
—	20	1,18	6,0	10/15	18,5	10,2	0,138	0,072	80	230	332	335	155	$3,6 \cdot 10^4$	$1,06 \cdot 10^4$	0,47	85	140
—	30	1,18	6,0	10/15	21,0	12,0	0,150	0,096	95	250	420	420	210	$5,4 \cdot 10^4$	$3,6 \cdot 10^4$	0,50	100	150
—	40	1,18	6,0	10/15	22,0	12,2	0,150	0,096	98	250	420	420	210	$5,4 \cdot 10^4$	$3,6 \cdot 10^4$	0,50	110	165
—	50	1,18	6,0	10/15	23,5	12,5	0,150	0,096	98	250	420	420	210	$5,4 \cdot 10^4$	$3,6 \cdot 10^4$	0,50	120	185
10% глины	30	1,20	8,0	12/24	18,5	10,2	0,156	0,098	120	260	460	380	245	$6,2 \cdot 10^4$	$3,8 \cdot 10^4$	0,54	120	186
5% УЩР	30	1,18	5,0	1/6	20	5,5	0,200	0,130	220	338	82	71	39	$3,3 \cdot 10^4$	$2,2 \cdot 10^4$	0 54	45	80
10% УЩР	30	1,18	6,0	2/8	15	3,8	0,170	0,126	250	285	142	50	37	$3,8 \cdot 10^4$	$2,6 \cdot 10^4$	0,57	65	85
0,5% оксила + +5% УЩР	30	1,18	5,0	0/24	18	3,5	0,204	0,120	260	340	520	324	200	$4,6 \cdot 10^4$	$3,4 \cdot 10^4$	0,62	90	120
5% нефти+5% УЩР	30	1,18	6,0	1/6	16	3,3	0,048	0,024	28	180	10	52	8	$1,4 \cdot 10^3$	$4,2 \cdot 10^2$	0,16	80	210
0,5% КМЦ	30	1,18	8,0	24/36	12	2,5	0,128	0,120	210	300	295	250	135	$2,9 \cdot 10^4$	$2,0 \cdot 10^4$	0,48	105	140
1,5% смад-1+5% УЩР	30	1,18	7,5	57/65	16	3,8	0,038	0,018	22	63	8	46	7	$1,2 \cdot 10^3$	$3,8 \cdot 10^2$	0,16	32	121
5% УЩР+барит	30	1,47	6,0	20/280	16	5,8	0,380	0,125	372	618	1650	1200	800	$6,8 \cdot 10^4$	$3,8 \cdot 10^4$	0,54	130	160
5% УЩР+барит	30	2,05	46,0	80/320	18	8,2	0,600	0,200	640	1040	3400	3500	1700	$8,6 \cdot 10^4$	$6,2 \cdot 10^4$	0,60	185	260
5% УЩР+5% нефти+ + барит	30	2,05	15,0	34/85	16	5,0	0,050	0,030	34	85	200	54	42	$3,8 \cdot 10^3$	$6,2 \cdot 10^2$	0,78	10	165
5% УЩР+ +1,5% смад+барит	30	2,05	16,0	46/112	16	5,6	0,040	0,016	26	66	200	20	18	$1,6 \cdot 10^3$	$4,8 \cdot 10^2$	0,90	35	145
5% УЩР + +1,5% смад + 1,5% графита + барит	30	2,05	12,0	60/120	14	5,0	0,020	0,004	12	34	150	18	16	$1,8 \cdot 10^3$	$3,2 \cdot 10^2$	0,90	16	125

тельно до 30 кгс/см² (20—40 кгс/см²) и далее практически мало изменяются (см. табл. 23). При этом, по-видимому, достигается предельно плотная укладка частиц. Выявленный эффект стабилизации прочности, трения и адгезии после достижения определенного перепада давления вносит важный корректив в выводы В. Хелмика и А. Лонгли [25] о прямой пропорциональности между страгивающим усилием и перепадом давления.

Как отмечалось большое влияние на свойства корок оказывают содержание твердой фазы и химическая обработка. С повышением концентрации твердой фазы, особенно утяжелителя, структурно-механические, адгезионные и фрикционные показатели корок резко повышаются. Прочность при утяжелении баритом с 1,18 до 2,05 гс/см³ возрастает в 3,8 раза. Обработка защитными реагентами лиофилизирует корки, снижает их прочностные и фрикционные показатели. Еще больше влияют нефть и смазочные добавки. Уже 5% нефти в 4 раза снижают прочность корок растворов, обработанных УЩР. Увеличение добавок нефти не вызывает дальнейшего разупрочнения, но пластифицирует разрушение. При разрушении корки эмульгированная нефть растекается на олеофильных поверхностях, создает на них разделяющие смазочные слои и облегчает скольжение. Еще эффективнее комбинирование нефти с графитом и применение смазочных добавок. Уже 1,5% смазочной добавки на основе окисленного петролатума (смад-1) дают те же результаты, что и 5% нефти. Максимальный смазочный эффект дает сочетание смад с графитом, в 10 раз уменьшающее коэффициент трения и прочность корки и почти в 20 раз уменьшающее адгезию. На порядок большие усилия возникают при движении бурильной колонны не по фильтрационной корке, которую она сдирает, а по породам, слагающим стенки скважины. В этом случае сопротивление движению колонны может иметь механизм внешнего трения (у известняка, песчаника, ангидрита и т. п.), пластический (в глинах), а также разрушения породы замками, следствием чего является желобообразование.

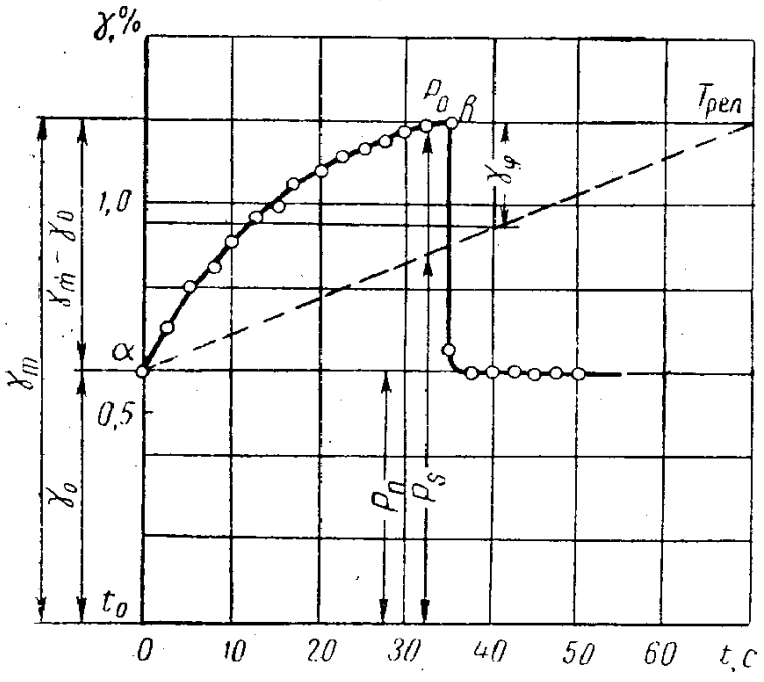


Рис. 60. Кинетика упругих деформаций структур корки 20%-ной суспензии дружковского глинопорошка.

Затрудняют перемещения колонны затяжки и прихваты. Величину их определяют механические и фрикционные свойства контак-

тирующихся поверхностей, площадь контакта, перепад давления. Из-за малых площадей контакта в непроницаемых кристаллических породах опасность прихватов минимальна, хотя коэффициенты трения стали по породе значительны, а трубы на участках контакта прижимаются полным гидростатическим давлением. В глинистых породах, практически также непроницаемых, опасность прихвата велика. Это обусловлено погружением труб в пластичную породу, высокой прочностью структур вблизи поверхностей контакта и изоляцией их от заполняющего скважину раствора, вследствие чего на них действует полное гидростатическое давление. Существенна опасность прихватов и в твердых, но проницаемых породах (известняках, песчаниках). Хотя площадь контакта с ними невелика, но она увеличивается за счет фильтрационной корки, также изолирующей участки контактов, вследствие чего усиливается действие перепада давления.

Противодействуют возникновению затяжек и прихватов уменьшение перепада давления путем снижения удельного веса растворов; уменьшение толщины и прочности корок обработкой защитными реагентами, эмульгированием и введением смазочных добавок. Тонкие корки уменьшают площади контактов, а смазочные добавки снижают их прочность и создают разделяющие пристенные слои, способствующие выравниванию гидростатического давления в местах контакта. Смазочные добавки являются таким образом не только смазкой, но и фактором, снижающим перепад давления.

МЕТОДЫ ИЗМЕРЕНИЯ ВОДООТДАЧИ

В основе измерения водоотдачи буровых растворов лежат общие принципы фильтрационного анализа. Первоначально применялись вакуумные приборы статической фильтрации, до сих пор не утратившие своего значения. Для измерений при более высоких градиентах давления эти приборы были заменены фильтр-прессами. Последние различаются конструктивным оформлением, способом создания давления и размерами фильтрационной решетки.

В качестве источников давления применяются насосы с ручным или механическим приводом или баллоны со сжатым газом. Размеры фильтра несущественны, поскольку водоотдача и площадь фильтрации в соответствии с законом Дарси связаны прямой пропорциональностью и могут быть легко пересчитаны. Всесоюзное совещание по буровым растворам в 1948 г. унифицировало диаметр фильтра — 75 мм и длительность фильтрации — 30 мин, т. е. те же величины, что и принятые стандартом Американского нефтяного института [20].

Обычно при измерениях фильтрации в начальный период искажается ее кинетика, поскольку фактическое начало фильтрации и начало измерения (по появлению первой капли) не совпадают, даже при сведении подфильтрового объема до минимума. Этот недостаток, как и некоторые другие, устранен в фильтр-прессе Г. М. Минизона (ВМ-6) (рис. 61).

В приборе ВМ-6 давление создается грузом, укрепленным на плунжере, скользящем внутри цилиндра. По глубине погружения плунжера после открытия клапана судят о количестве фильтрата. Этот прибор после небольшой переделки, предложенной А. И. Бережным и Н. И. Дегтевым [3], позволяет измерять также содержание в растворе газа или воздуха. Недостатками прибора являются ограничение перепада давления 1 кгс/см^2 и некоторые дефекты изготовления.

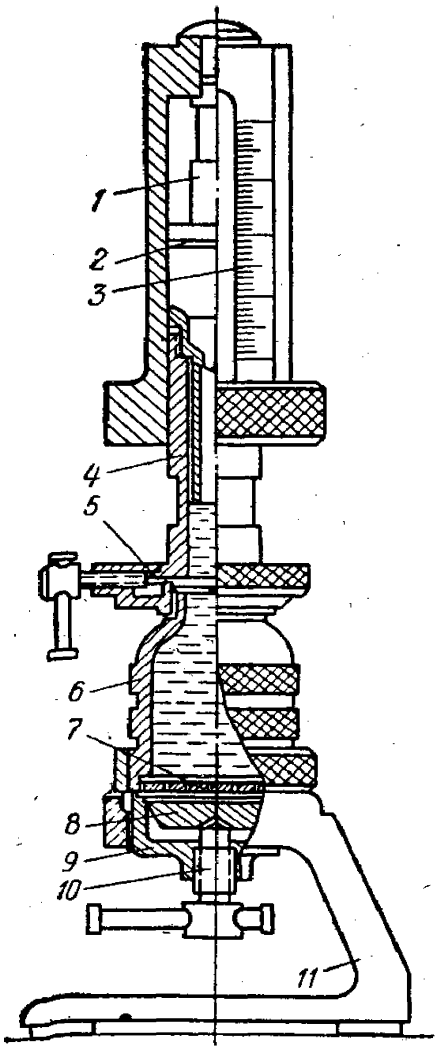


Рис. 61. Грузовой фильтр-пресс ВМ-6.

1 — плунжер; *2* — риска; *3* — шкала; *4* — цилиндр; *5* — игла; *6* — фильтрационный стакан; *7* — фильтр; *8* — поддон; *9* — клапан; *10* — винт; *11* — кронштейн.

Наряду с приборами для измерения статической фильтрации при малых перепадах давления и обычной температуре предложен ряд приборов высокого давления, предназначенных для измерения фильтрации при высоких температурах. Эти приборы представляют собой комбинацию фильтр-прессов и автоклавов и снабжены устройствами для обогрева, создания и регулирования давления и температуры. Обогрев автоклавов осуществляется масляными или водяными рубашками, а также электрическими нагревателями. Источником давления служат баллоны со сжатым газом, микробаллоны, насосы с ручным или механическим приводом, гидропрессы.

Подобные приборы создали для исследовательских целей Г. Бик, Ф. Шремп и Ф. Джонсон [36], Д. Миллиген и Д. Вейнтрит [28], Д. Коуэн и Д. Маньон [26]. Последними разработана промысловая модель высокотемпературного фильтр-пресса, выпускаемого фирмой «Бароид» (США). Отечественные приборы для измерения водоотдачи при высоких температурах были разработаны Р. И. Шищенко и Е. А. Яишниковой [17] и В. С. Барановым [2]. Оба прибора снабжены плоскими фильтрами и предназначены для статических измерений. В первом из них надфильтровое пространство разделено на два яруса. Когда достигнута требуемая температура, раствор после подачи давления перетекает на фильтр. Прибор В. С. Баранова рассчитан на давление до 800 кгс/см^2. Перепад его создается двумя гидропрессами.

Прибор для измерения высокотемпературной статической фильтрации (УИВ-1) был разработан ВНИИКАнефтегазом (рис. 62). В нем осуществляется фильтрация через плоский фильтр. Перепады давления создаются винтовым гидропрессом, сблокированным с помощью контактного манометра с электродвигателем. Обогрев регули-

руется мостом типа МПР с термометром сопротивления внутри автоклава. Равномерность прогрева обеспечивает мешалка, вращающаяся со скоростью 30 об/мин.

Приборы для измерения статической фильтрации широко применяются для оценки качества буровых растворов, но для приближения к реальным условиям скважины необходимы динамические

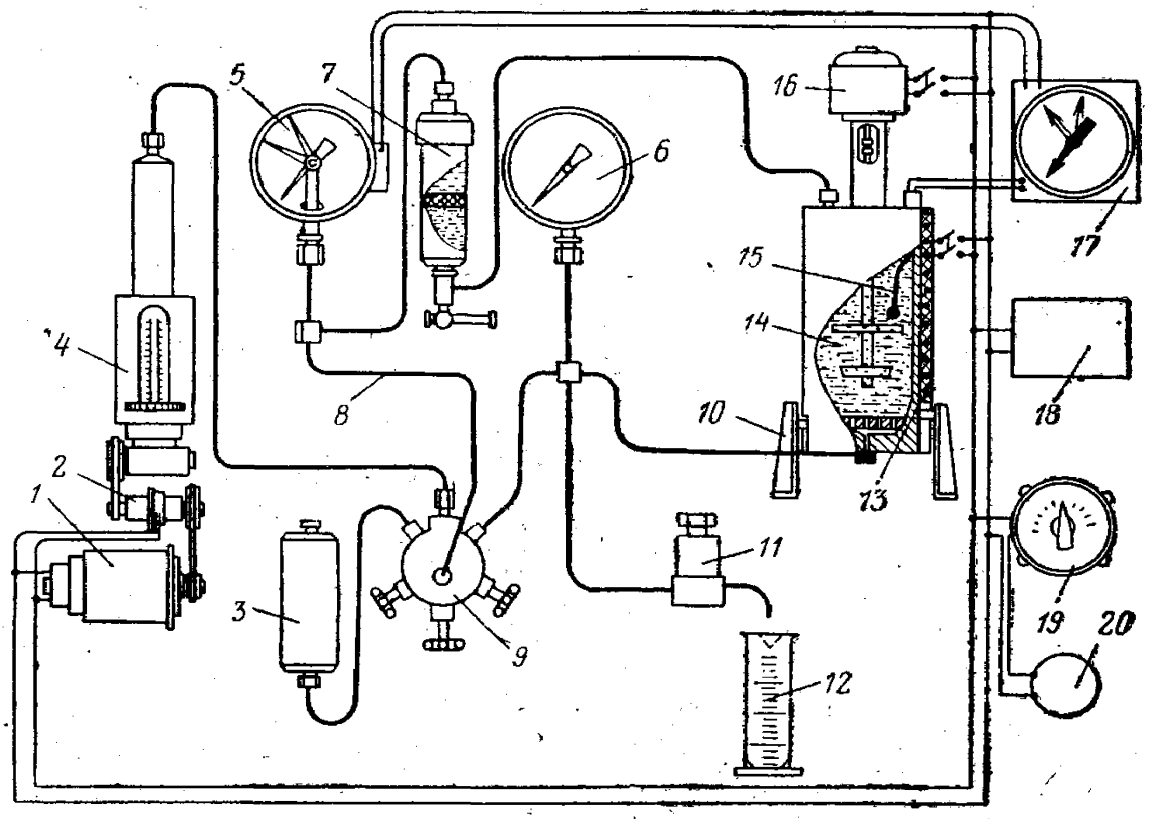


Рис. 62. Установка для измерения статической водоотдачи при высоких температурах (УИВ-1).

1 — электродвигатель; *2* — электромагнитная муфта; *3* — заливной бачок; *4* — измерительный гидропресс; *5* — электроконтактный манометр; *6* — манометр; *7* — разделитель; *8* — система трубок; *9* — распределительный манифольд; *10* — стойка; *11* — регулятор давления; *12* — мерный цилиндр; *13* — электронагреватель; *14* — фильтрационная камера; *15* — термометр сопротивления; *16* — привод мешалки; *17* — регулировочный мост нагрева; *18* — блок питания; *19* — реле времени; *20* — электрозвонок.

измерения. Уже в 1935 г. в АзНИИ Н. А. Луценко и Е. А. Яшниковой был построен стенд, в котором осуществлялась циркуляция раствора и радиальная фильтрация через слабо сцементированный песок. Аналогичные установки создали С. Л. Закс и за рубежом М. Вильямс, Г. Бик, а позднее К. Прокоп [34] и С. Фергюсон и Д. Клотц [16].

Более портативные приборы для измерения динамической водоотдачи были предложены в разное время Р. И. Шищенко, К. Ф. Жигачем и У. Д. Мамаджановым. Первый из этих приборов представляет собой ячейку с плоским фильтром, в которой циркуляция осуществляется с помощью гумированного шестеренчатого насоса [18]. В этом приборе нельзя сохранять заданные скорости и условия циркуляции, близкие к тем, которые имеют место в скважине.

Применение плоских фильтров, допустимое при измерениях статической водоотдачи, для динамических условий не может быть рекомендовано из-за трудностей организации потока над коркой и неравномерного ее размыва. В приборе К. Ф. Жигача и Л. К. Мухина по существу создается перемешивание, интенсивность которого не поддается учету. И в этом случае возникают неопределенные условия размыва корок. Более совершенны приборы, разработанные У. Д. Мамаджановым. В них осуществляются осевой поток с заданными скоростями и радиальная фильтрация. Циркуляция создается электронасосом «Кама».

Недостатком описанных приборов является неполное и одностороннее воспроизведение условий фильтрации в скважине, не позволяющее оценить действие определяющих этот процесс факторов в их взаимодействии. Такими факторами являются температура, давление и циркуляция. Чаще всего существующие методы позволяют оценивать влияние температуры и давления в статических условиях. Методы динамической водоотдачи ограничиваются постоянной температурой или позволяют регулировать ее в весьма ограниченном интервале (до 100° С). В связи с этим перед исследователями разных стран с большой остротой встала задача разработки более достоверных методов и аппаратуры.

Обзор работ в этой области сделал Г. Петерс [33]. Хотя он охватывает в основном исследования, ведущиеся в ФРГ, тем не менее, позволяет выявить три основные тенденции конструкторских разработок: переход от схем, включающих в себя автономные узлы (нагрева, фильтрации, давления, циркуляции, измерительно-регулировочные и др.), к единым приборам с взаимосвязанными элементами; переход к абсолютным методам измерения; создание комплексных схем, обеспечивающих, помимо измерений динамической водоотдачи, высокотемпературные замеры реологических и других показателей буровых растворов.

В этом же плане развивались исследования фильтрационных свойств растворов и во ВНИИБТ. Один из приборов для измерения водоотдачи при высоких температурах, давлениях и интенсивном перемешивании — портативный фильтр-пресс ВНИИБТ представлен на рис. 63. Он состоит из автоклава, заполняемого 500 мл раствора. Автоклав снабжен гидропрессом с разделителем, электрообогревом, автоматически управляемым с помощью терморегулятора «Эра» с платиновым термосопротивлением, системой форсированного охлаждения. Верхняя и нижняя крышки автоклава — сменные, на байонетных затворах, герметизируются кольцами из термостойкой резины. На одной из крышек закреплена мешалка, обеспечивающая перемешивание всего объема, на другой — фильтрационный элемент с фильтром из бумаги, асбеста или керна. В случае необходимости одна из крышек может быть заменена крышкой, на которой закреплен прибор для измерения предельного статического напряжения сдвига методом тангенциального смещения пластинки, описанный в главе V. При перестановке крышек прибор может выполнять

различные назначения — служить для статических или динамических термообработок, определений водоотдачи при высоких или обычных температурах, измерений $\theta_{ст}$ в процессе термообработки. Температурный предел прибора 250° С, диапазон перепадов давления 0—100 кгс/см². Этот прибор компактен и удобен в работе. Основным недостатком, присущим всем приборам этого типа, является невозможность регулировать течение раствора с заданной скоростью. Однако для промысловых измерений этим можно пренебречь.

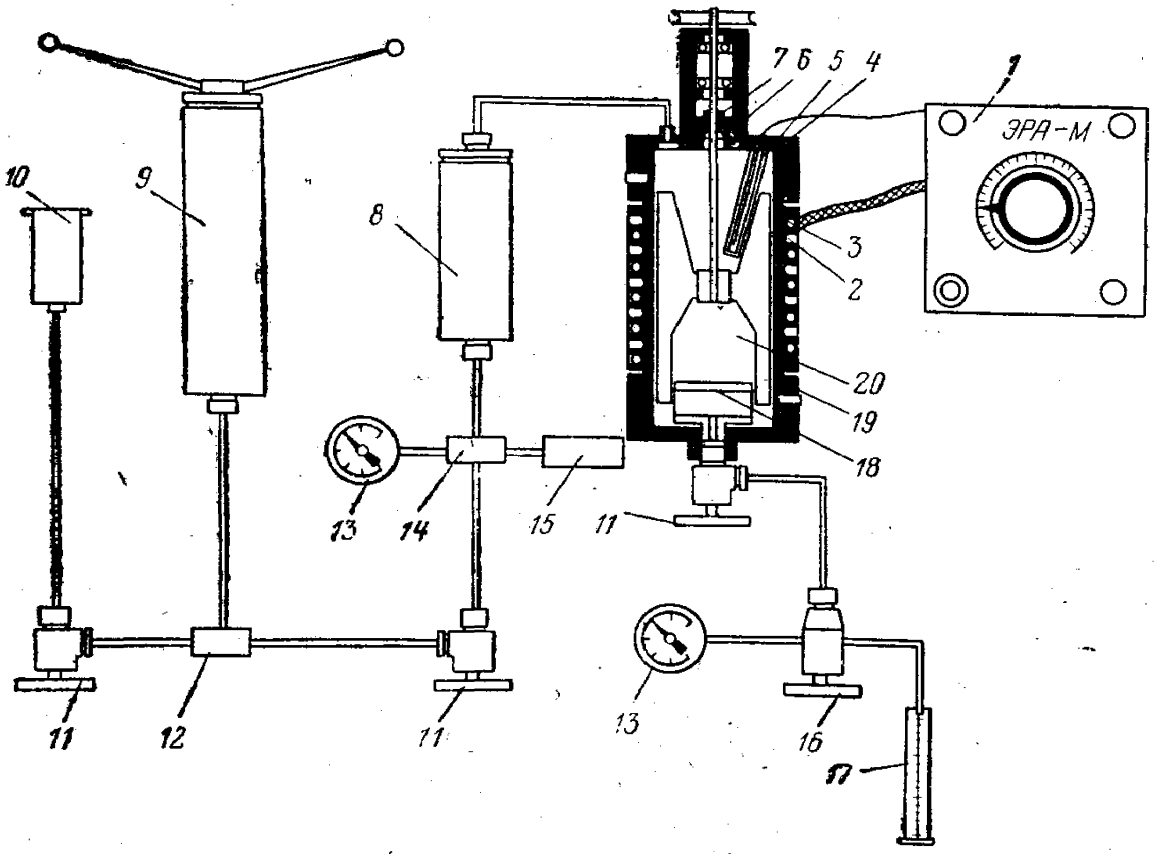


Рис. 63. Фильтр-пресс ВНИИБТ для измерения водоотдачи при высоких температурах и перемешивании.

1 — электрорегулятор «Эра-М»; *2* — водяное охлаждение; *3* — нагреватель; *4* — верхняя крышка; *5* — термометр сопротивления; *6* — узел подшипника; *7* — манжетное уплотнение; *8* — разделитель; *9* — гидравлический пресс; *10* — емкость; *11* — игольчатый вентиль; *12* — тройник; *13* — манометр; *14* — крестовина; *15* — предохранительный клапан; *16* — редукционный клапан; *17* — мерный цилиндр; *18* — фильтрационный элемент; *19* — корпус автоклава; *20* — мешалка.

Одной из первых установок для измерений динамической водоотдачи при повышенных температурах явился стенд фирмы «Бароид» (США), созданный в 1938 г. Скорость циркуляции раствора в нем можно регулировать. Главным узлом этого стенда является фильтрационная камера, помещенная в масляную ванну с электрическим подогревателем. Давление создается гидравлическим насосом и баллоном со сжатым воздухом. Циркуляция обеспечивается насосом. Фильтрационная камера представляет собой коническую колонку, заполненную песком или образцом из керна, предварительно насыщенным водой. Максимальные температура и давление, на которые рассчитан стенд, 150° С и 270 кгс/см². Опыты проводились при

температурах до 120° С и давлении до 56 кгс/см² с неутяжеленными растворами. Выбор фильтрующего материала (спрессованный песок, керн) обусловливал некоторую неопределенность получаемых данных. Для обеспечения более или менее надежных результатов длительность фильтрации необходимо доводить до 3 ч. Этот стенд был полезен на начальной стадии исследований водоотдачи, но не может претендовать на роль промыслового прибора. Вызывают возражения конструктивные решения отдельных узлов стенда — плоская фильтрация, не обеспечивающая надлежащих условий размыва корки, выбор фильтрующей среды и т. п.

Для комплексного измерения при высоких температурах как динамической водоотдачи, так и реологических и некоторых других

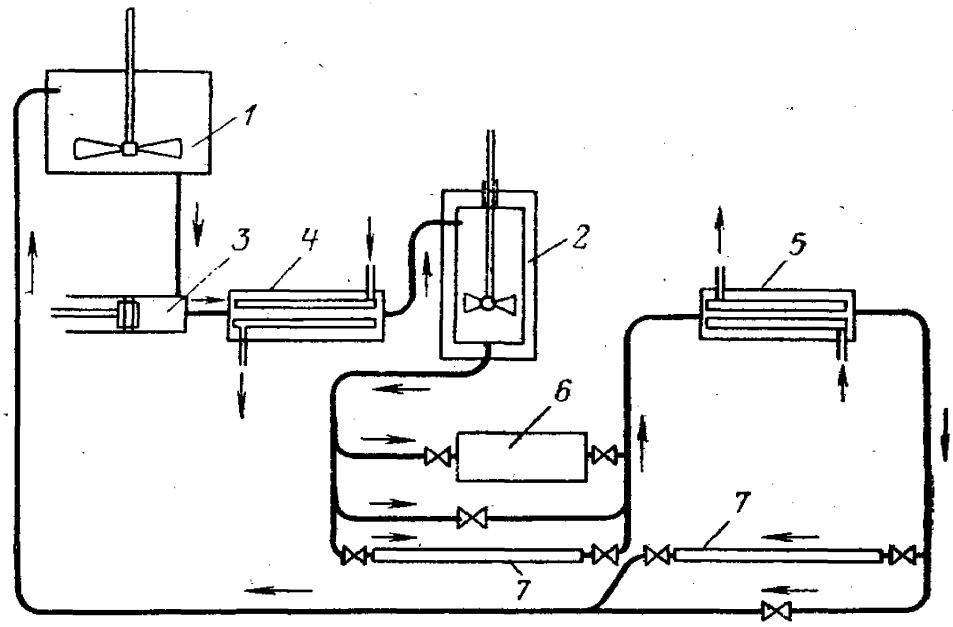


Рис. 64. Стенд фирмы «Сокони Мобил Ойл Компани» (США) для комплексного измерения свойств буровых растворов при высоких температурах.

свойств буровых растворов были построены стенды Французского нефтяного института и фирмы «Сокони Мобил Ойл Компани» (США). В первом из них предусмотрены измерения как статические, так в процессе циркуляции, для чего фильтр-пресс и ротационный вискозиметр заменяются приборами проточного типа. Максимальные температура 250° С и давление 50 кгс/см² [35]. Конструктивные недоработки стенда вызвали трудности его освоения как у авторов, так и у воспроизведших этот стенд венгерских исследователей. Этим же обусловлен сравнительно небольшой объем полученных с его помощью экспериментальных результатов.

Схема стенда «Сокони Мобил Ойл Компани» представлена на рис. 64. Из приемного резервуара *1*, снабженного мешалкой, раствор поршневым насосом *3* откачивается в автоклав *2*, проходя теплообменник *4*. Автоклав также оборудован мешалкой, имеет теплоизоляцию и дополнительный обогрев. Далее раствор поступает в капиллярный вискозиметр *7* или фильтрационную камеру *6* и в охлаждающий теплообменник *5*, за которым вновь помещен капиллярный вискозиметр *7*. Заканчивается цикл в приемном сосуде *1*. Особенности этого стенда и опыт работы с ним представляют

интерес, однако результаты соответствующих измерений отсутствуют, что, видимо, связано с трудностями их осуществления. В литературе приводятся только отдельные определения темплоемкости и теплообмена некоторых растворов [26].

Несколько высокотемпературных приборов для измерения свойств буровых растворов разработано в Горной академии в Клаустале (ФРГ) [33]. Автоклав — фильтр-пресс, широко используемый в исследовательской практике, представляет собой, по сути, уже описанный автоклав с мешалкой и плоским фильтром.

Недостатками таких приборов являются перемешивание вместо циркуляции и неопределенные условия размыва корок. Отличием другого фильтрационного прибора является вынесенная из автоклава сменная фильтрационная камера, предварительно заполненная ртутью, нагреваемой до необходимой температуры, в дальнейшем замещаемая испытуемым раствором из автоклава, после чего производится обычная статическая фильтрация. Предложено также устройство, работающее без смены фильтра и представляющее собой открытую ячейку с замкнутой подфильтровой камерой, в которой создается перепад давления. Устройство предназначено для статической фильтрации. После окончания ее пресс переключается на подфильтровое пространство. Фильтратом образовавшаяся корка смывается и далее размешивается во всем объеме раствора. Сходимость 25 последовательных измерений водоотдачи лежит в пределах 10%.

Описанные приборы включаются также в состав комплексных установок для измерения и других свойств буровых растворов при высоких температурах. Одна из этих установок состоит из автоклава с проточным ротационным вискозиметром типа Хааке и автоклава — фильтр-пресса, шестеренчатого насоса с обвязкой, позволяющей осуществлять замкнутую циркуляцию. Оба автоклава и насос имеют автоматически управляемый электрообогрев и систему термопар с автоматической 12-постовой записью. Для ускорения подготовки очередного опыта имеется охлаждающее устройство. Недостатками этой установки оказались: неравномерная подача насоса, особенно отражающаяся на измерениях вязкости; интенсивный износ абразивным буровым раствором; загустевание раствора при высоких температурах с образованием пробок в коммуникациях: измерение только эффективной вязкости; отсутствие измерений прочности структур и несовершенный метод определения динамической водоотдачи.

Для частичного исправления просчетов этой установки и измерений в более высоком интервале температур (до 300° С) и давлений (до 100 кгс/см^2) схема ее была модифицирована. Шестеренчатый насос заменен поршневым, давление в подфильтровом пространстве и отсчет выделяющегося фильтрата производятся винтовым измерительным прессом. Проточный ротационный вискозиметр снабжен резервуаром для выравнивания давления. Однако эти изменения не снижают принципиальных недостатков метода измерений, а введение поршневого насоса еще больше усложняет работу установки.

Так, перед насосом предусмотрено охлаждение раствора до 120° С, после чего вновь нагрев до заданной температуры. Не удается полностью исключить и пульсацию.

В ФРГ разработан также комплексный прибор, схема которого приведена на рис. 65. Он представляет собой автоклав *9*, в котором помещен ротационный вискозиметр, внешний цилиндр *1* которого является одновременно и мешалкой вследствие прикрепленных к нему лопастей *16*. Под вискозиметром подвешено фильтрующее устройство *19*, работающее без смены фильтра по описанному выше принципу. Подфильтровое пространство трубкой сообщается с винтовым измерительным прессом *13*. Источником давления является сжатый азот, поступающий по трубке *18*. Прибор снабжен нагревательной рубашкой *11*. В период нагревания с помощью винтового пресса поддерживается постоянное давление и уровень жидкости. Из-за непрочности бумаги, расползающейся при высокой температуре, в качестве фильтрующей основы применяется льняное полотно. Вращение внешнего цилиндра вискозиметра и соответственно мешалки производится через магнитную муфту *3*. Закручивание внутреннего цилиндра, подвешенного на упругой нити *4*, фиксируется гальванометром *7* с помощью электроконтактного устройства *6*. Емкость автоклава 9 л, предельное давление 400 кгс/см², а температура 200° С.

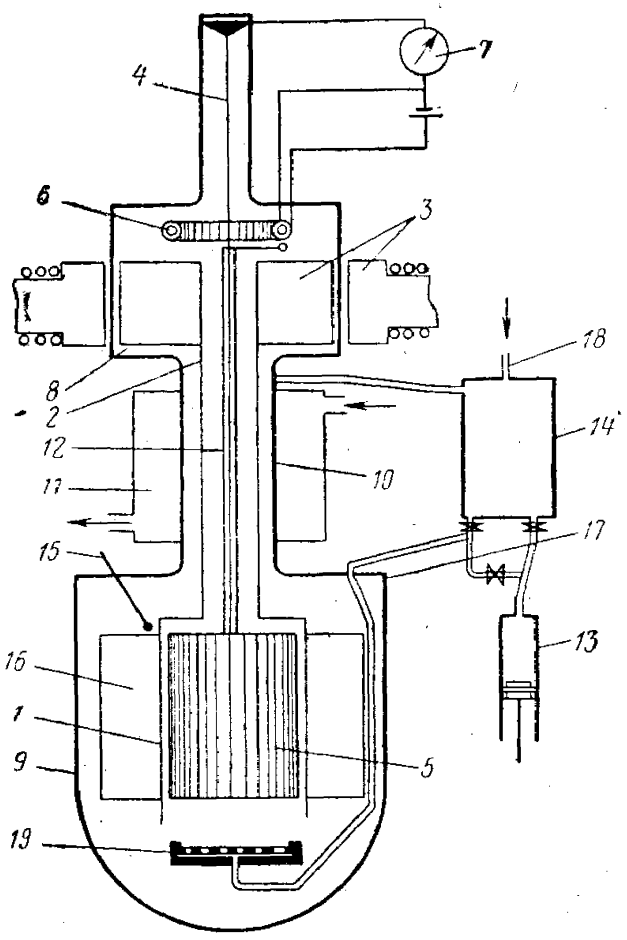


Рис. 65. Комплексный прибор Горной академии в Клаустале (ФРГ) для измерения свойств буровых растворов при высоких температурах.

1 — наружный цилиндр вискозиметра; *2* — полая ось; *3* — магнитная муфта; *4* — упругая нить; *5* — внутренний цилиндр вискозиметра; *6* — электроконтактное устройство; *7* — гальванометр; *8* — камера привода; *9* — автоклав; *10* — соединительная труба; *11* — нагревательно-охлаждающий кожух; *12* — охранная трубка; *13* — гидропресс; *14* — ресивер; *15* — термопара; *16* — перемешивающие лопасти; *17* — крышка автоклава; *18* — подача сжатого азота; *19* — фильтрационный элемент.

И в этом случае в автоклаве устанавливаются условия не циркуляции с заданной скоростью, а перемешивания с разными, неучитываемыми уровнями турбулентности и неравномерным размывом корки на плоском фильтре. Серьезные возражения вызывает и вискозиметрическая часть прибора. Более перспективен комплексный прибор ВНИИБТ (рис. 66), в котором удалось избежать ряда недостатков других приборов [12]. В нем создается циркуляция по замкнутому контуру, на отдельных

участках которого производятся различные измерения. Основной элемент прежних приборов — автоклав, заменен четырехугольным трубопроводом. Нижняя секция его представляет собой многоступенчатый центробежно-осевой насос, соединенный с электродвигателем с помощью разгруженного игольчатого сальника. Подшипники насоса вынесены за пределы циркуляционного контура и не подвергаются действию высоких температур. Верхняя секция

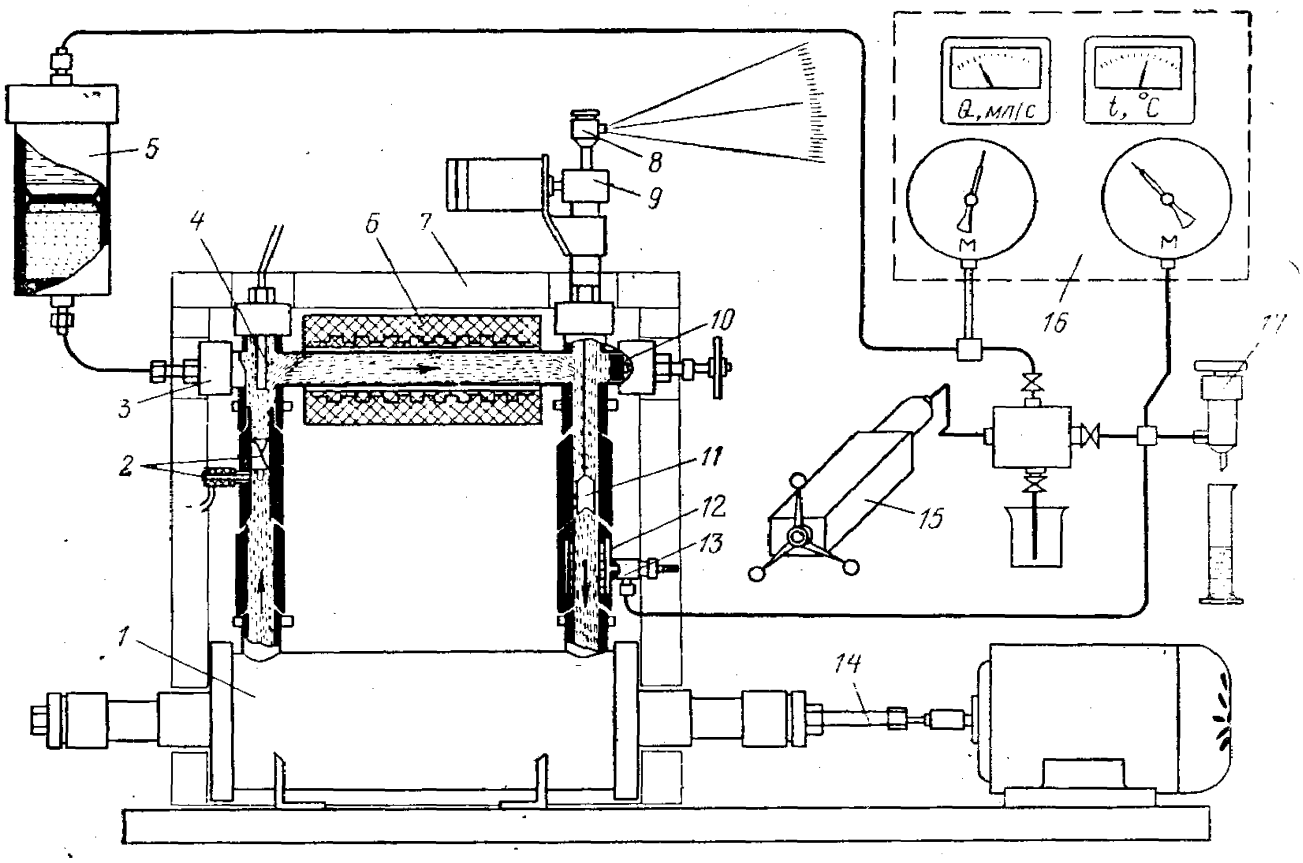


Рис. 66. Комплексный прибор ВНИИБТ.

1 — центробежно-осевой насос; *2* — турборасходомер с магнитным индукционным датчиком; *3* — нагревательный патрубок; *4* — термопара; *5* — разделитель; *6* — электронагреватель; *7* — теплоизолирующий кожух; *8* — отсчетное устройство; *9* — приставка для измерения $\Theta_{ст}$; *10* — задвижка для регулирования расхода раствора; *11* — измерительная пластинка; *12* — фильтрационный элемент; *13* — запорный вентиль; *14* — приводная муфта; *15* — гидравлический пресс; *16* — панель измерительных приборов; *17* — автоматический редукционный клапан.

трубопровода снабжена электронагревателем *6*, а две боковые являются измерительными. В них установлен цилиндрический патрон для радиальной фильтрации *12*, магнитоимпульсный турборасходомер *2*, фиксирующий скорости циркуляции с точностью до 20 мл/с, и термопара *4*. Источником давления служит винтовой измерительный пресс ИП-6 *15*, соединенный с системой через разделительный сосуд *5*. Регулировка нагрева (до 250° С) и скорости циркуляции (до 5 м/с) осуществляется лабораторными автотрансформаторами. Фильтрат охлаждается по мере прохождения по медной трубке к дроссельному клапану и собирается в мерном цилиндре. Перепад давления регулируется игольчатым редуктором в пределах 0—100 кгс/см^2. $\theta_{ст}$ измеряют методом тангенциального смещения

пластинки *11* с помощью приставки *9*, описанной в главе V. Общий объем циркулирующей жидкости 0,85 л, что делает прибор весьма компактным. Он дает возможность на одной пробе раствора в широком диапазоне температур, давлений и скоростей циркуляции измерять ряд показателей: водоотдачу статическую и динамическую, прокачиваемость, соответствующую консистенции и эффективной вязкости, $\theta_{ст}$, тиксотропию. По окончании измерений могут быть исследованы фильтрат и глинистая корка. В случае необходимости в приборе может производиться термообработка и исследования коррозионной устойчивости.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Баранов В. С. Глинистые растворы для бурения скважин в осложненных условиях. М., Гостоптехиздат, 1955.

2. Баранов В. С. О работах ГрозНИИ по улучшению качества глинистых растворов. В кн.: Промывочные растворы для бурения скважин. М., Гостоптехиздат, 1962.

3. Бережной А. И., Дегтев Н. И. Дегазация промывочных растворов в бурении. М., Гостоптехиздат, 1963.

4. Воткинс Т. И. Глинистые растворы для бурения скважин при высоких температурах. В кн.: Практика обработки глинистых растворов в США. М., ГОСИНТИ, 1958.

5. Гетлин К. Бурение и заканчивание скважин. (Пер. с англ.), М., Гостоптехиздат, 1963.

6. Единые технические правила на буровые работы. М., Гостоптехиздат, 1963.

7. Кистер Э. Г. Термостойкость глинистых растворов и пути ее улучшения. — «Нефтяное хозяйство», 1961, № 11, с. 18—25.

8. Кистер Э. Г. Исследование поведения глинистых растворов при высоких температурах. В кн.: Промывочные растворы для бурения скважин. М., Гостоптехиздат, 1962.

9. Кистер Э. Г., Злотник Д. Е. Термостойкость и стабилизация глинистых суспензий. В кн.: Глинистые растворы в бурении. Труды ВНИИБТ, вып. 8. М., Гостоптехиздат, 1963.

10. Кистер Э. Г., Злотник Д. Е. Оксиэтилированные поверхностно-активные реагенты для глинистых растворов. В кн.: Глинистые растворы в бурении. «Труды ВНИИБТ», вып. 8. М., Гостоптехиздат, 1963.

11. Кистер Э. Г. Термостойкие и солестойкие промывочные растворы и основные пути их улучшения. В кн.: Промывочные жидкости в бурении. М., ВНИИОЭНГ, 1966.

12. Кистер Э. Г., Злотник Д. Е., Рогозин Г. В. Водоотдача буровых растворов при высокой температуре. — «Нефтяное хозяйство», 1967, № 3, с. 28—30.

13. Кистер Э. Г., Михеев В. Л. Механические свойства фильтрационных глинистых корок. В кн.: Химическая обработка буровых и цементных растворов. «Труды ВНИИБТ», вып. 27, М., «Недра», 1970.

14. Мамаджанов У. Д. Фильтрация промывочных и цементных растворов. Ташкент, «Наука», 1964.

15. Номикосов Ю. П. Влияние скорости потока глинистого раствора на водопроницаемость и толщину глинистой корки. — «Нефтяное хозяйство», 1962, № 9.

16. Фергюсон С. К., Клотц Д. А. Водоотдача глинистых растворов в процессе бурения. В кн.: Практика обработки глинистых растворов в США. М., ГОСИНТИ, 1958.

17. Шищенко Р., Яишникова Е. Прибор для определения водоотдачи глинистых растворов при высокой температуре. Новости нефтяной техники. «Нефтепромысловое дело», 1950, № 6—7.

18. Шищенко Р. И., Аванесова А. М. Влияние давления и перепада на водоотдачу глинистых растворов. — «Азербайджанское нефтяное хозяйство», 1955, № 2, с. 14—17.

19. Яишникова Е. А. Влияние температуры на водоотдачу глинистых растворов. — «Азербайджанское нефтяное хозяйство», 1959, № 12, с. 12—15.

20. Cod RP 13-B. Standart Procedure for Testing Drilling Fluids. API, 1962.

21. Cowan J. C., Magnon J. L. High pressure, high temperature testing equipment. Baroid News Bull, 1961, vol. 13, No. 2.

22. Cunningham R. A., Goins W. C. How mud properties affect drilling. rate. Petrol. Eng., 1957, No. 5.

23. Darley H. C. H. Designing fast drilling fluids. J. of Petrol. Tech., 1965, No. 4, pp. 465—470.

24. Havenaar J. Mud Filtration at the Bottom of the Borehole. J. of Petrol. Tech., 1956, vol. 8, No. 5.

25. Helmick W. E., Longley A. J. Pressure differential sticking of drill pipe Oil and Gas., 1957, vol. 55, No. 24.

26. Kelly J., Hawk D. E. Mud additives in deep wells. Oil and Gas., 1961, vol. 59, No. 44.

27. Krueger R. F. Evaluation of drilling fluid filter-loss additives under dynamic, conditions. J. of Petr. Tech., 1963, No. 1, pp. 90—98.

28. Milligan D. J., Weintritt D. J. Filtration of drilling fluids above 300° F. API Div. of Prod. La, 1961, No. 3.

29. Murray A. S., Cunningham R. A. Effect of mud column pressure on drilling rate. Trans. AIME, 1955, No. 204.

30. Outmans H. D. Mechanics of Differential Sticking of Drill Collars. Transact. AIME, 1958, No. 213.

31. Outmans H. D. Mechanics of Static and Dynamic Filtration in the Borehole, Soc. Petrol. Eng. Journ., 1963, vol. 3, No. 3.

32. Pennington J. V. Some results of DRI investigation rock failure in percussion. API Drilling and Prod. Practices, 1953.

33. Peters H. Methoden zur Untersuchung von Bohrspülungen unter hohen Drücken und hohen Temperaturen. Erdöl-Erdgas Zeitschr, 1966, vol. 82, No. 1, pp. 11—25.

34. Prokop C. L. Radial filtration of drilling mud. Transact. AIME, 1952, No. 195.

35. Ricard G. Introduction a l'etude du comportement de boues de forage soumise a des temperatures e a de pressions elevees. Rev. Inst. Frans. du Petrol., 1952, vol. 7, No. 7, pp. 183—196.

36. Schremp F. W., Johnson V. L. Drilling fluid filter loss at high temperatures and pressures. Transact. AIMME, 1952, vol. 195, pp. 157—162.

37. Weintrit D. I., Hughes B. P. Factors involved in high-temperatures drilling fluids. J. of Petrol. Tech., 1965, vol. 17, No. 6.

ГЛАВА VII

СМАЗОЧНО-ОХЛАЖДАЮЩИЕ И ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА БУРОВЫХ РАСТВОРОВ

СМАЗОЧНО-ОХЛАЖДАЮЩАЯ ФУНКЦИЯ БУРОВЫХ РАСТВОРОВ

Смазочно-охлаждающее действие буровых растворов имеет большое значение для профилактики осложнений, улучшения буримости, снижения гидравлических сопротивлений и крутящего момента, уменьшения всех видов износа бурильного инструмента — абразивного, теплового, усталостного и др. Столь значительные влияния на процесс проводки скважин, особенно по мере роста глубин и забойных температур, обусловили повышенный интерес к этим вопросам и разработку соответствующих технических средств.

Использование нефти или дизельного топлива в эмульсионных растворах, получивших в 50-х годах значительное распространение, позволило за счет улучшения смазочных свойств, уменьшения образования тепла на поверхности трения и облегчения буримости существенно поднять показатели бурения. Эмульгирование растворов стало одним из основных технологических приемов. Дальнейшие успехи в этой области наступили 10—15 лет назад, когда появились добавки к растворам, уже в небольших количествах обеспечивающие смазку тяжелонагруженных узлов бурового оборудования, наиболее подверженных износу и ограничивающих длительность бурения.

Параллельно с улучшением смазочных свойств развивается и охлаждающая функция растворов. Возможно использовать для этой цели и активные средства, к числу которых относится введение хладоагентов и применение охлаждающих устройств. Первое, однако, еще не вышло из стадии экспериментов и преследует специальные цели, например борьбу с катастрофическими поглощениями раствора путем замораживания [4]. Холодильные устройства также не нашли еще практического применения в отечественном бурении.

На современном уровне развития буровой техники большой интерес представляет углубление исследований теплофизических свойств растворов, существенных для понимания забойных процессов и связанных с ними тепловых эффектов.

СМАЗОЧНЫЕ И ПРОТИВОИЗНОСНЫЕ СВОЙСТВА

Повышение смазочных свойств буровых растворов существенно улучшает технологический процесс проводки скважин. Следует различать смазочное и противоизносное действие. Первое связано с уменьшением трения, адгезии и гидравлических сопротивлений при

сравнительно невысоких удельных давлениях. Так как в этих условиях износ незначителен, основное значение имеют адгезионные и фрикционные факторы. Действие последних ослабляют адсорбционные полимолекулярные смазочные слои, которые образуются на породе водой и растворенными в ней реагентами, а на олеофильных металлических поверхностях нефтью и другими углеводородными средствами, а также графитом, поверхностно-активными добавками (сульфонолом, оксиэтилированными продуктами и т. п.). При трении стали по стали эти добавки уменьшают коэффициент трения скольжения в 1,5—2, иногда в 3 раза. Эффективность этих веществ оценивается величиной добавок, обеспечивающих минимум коэффициента трения. Добавка 1% серебристого графита к буровому раствору, содержащему 30% глины и 10% УЩР, снижает коэффициент трения с 0,213—0,245 минимум до 0,16, так же как добавка 10% нефти снижает коэффициент трения до 0,205—0,15. Прилипание и трение у пар сталь — фильтрационная корка или сталь — различные породы рассмотрены в главе VI.

Противоизносное действие проявляется при высоких удельных давлениях, когда идет разрушение адсорбционных смазочных слоев и переход от гидродинамической к граничной смазке, а в ряде случаев к непосредственному трению контактирующих поверхностей. Обычные смазочные добавки вследствие малой прочности их прослоев на поверхностях трения уже мало действенны. В этих условиях необходимы специальные присадки, обеспечивающие большую прочность этих слоев и связь их с поверхностями трения уже не адсорбционными, а хемосорбционными силами. Наряду с этим их чисто смазочное действие оказывается даже большим, чем у обычных смазочных добавок. Уже 1% окисленного петролатума, добавленный к буровому раствору, содержащему 30% глины и 10% УЩР, снижает коэффициент трения до 0,09, а 1% кубовых остатков производства синтетических жирных кислот (СЖК) — до 0,06%.

Применение противоизносных добавок позволяет повысить стойкость долот, износ которых обусловливает периодичность процесса бурения и длительные перерывы его после кратковременной полезной работы. Продолжительность механического бурения в СССР составила в 1970 г. в эксплуатационном бурении 16,8%, а в разведочном 15,8% времени, затрачиваемого на проходку скважин. Каждый дополнительный процент времени механического бурения в масштабе страны равнозначен сотням тысяч метров проходки. В сочетании с профилактикой затяжек и прихватов, улучшением буримости и других технологических показателей это обусловило широкое распространение противоизносных добавок в современном бурении как важного средства его интенсификации.

Критерием эффективности добавок является их влияние на износ металлических поверхностей, который в зависимости от условий принимает формы абразивного, окислительного, теплового, усталостного и т. п. [19]. У долот износ может быть вызван разрушением как вооружения, так и опор.

Для износа вооружения, наряду с абразивным, существен тепловой износ, обусловленный сильным выделением тепла на отдельных участках поверхности шарошек, особенно на режущих кромках, что вызывает местные перегревы, прижоги, отпуск, вторичную закалку. Этот нагрев возрастает с ростом нагрузок на долото и скоростей вращения, причем последний фактор наиболее влиятелен. Долотные фирмы США считают, что уже выше 175° С стойкость долот ухудшается. Л. А. Алексеев и др. [1] показали, что температура рабочих поверхностей шарошек, особенно затылочной части периферийных венцов, может достигать 800—1000° С и более. Вследствие цикличности термических воздействий и структурных изменений стали это приводит к быстрому ее разрушению. Износ снижается улучшением смазочных свойств бурового раствора, уменьшающего образование тепла, и отводом его путем увеличения скорости омывания. Большую роль играют при этом теплофизические свойства среды — теплоемкость, теплопроводность и перепад температур между раствором и поверхностями трения [11].

Промысловый опыт показал, что износ вооружения является причиной выхода долот из строя лишь при бурении в очень крепких породах. Во всех остальных случаях лимитирующим фактором является стойкость опор, удельное давление в которых достигает 27 000—40 000 кгс/см² [26]. Такие давления в 4—6 раз превышают те, которые имеют место в коробке передач автомобиля, работающей к тому же в смазке, а не в абразивной среде. Осмотр долот показывает, что главной опережающей формой износа опор, в частности наиболее нагруженного замкового шарикового подшипника и роликоподшипников, является усталостное разрушение (питтинг), вызывающее отработку долот даже тогда, когда ресурс их по вооружению исчерпан лишь на 15—20% [8]. Этот износ форсируют конструктивные и технологические дефекты — неправильное соотношение зазоров, низкое качество изготовления и термообработки. Вопреки мнению Б. И. Костецкого [19], устранение этих недостатков не является единственной мерой борьбы с питтингом. Большая роль принадлежит смазочным материалам, существенно влияющим на усталостное разрушение [12]. Торможение питтинга с помощью смазки было показано и другими авторами [3, 30]. Доказано было и обратное — возможность ускорения усталостного разрушения с помощью активных добавок [25].

Усталостное разрушение — форма износа, возникающая лишь при трении качения в результате периодических нагрузок, особенно быстро изменяющихся и знакопеременных, и обусловленных ими микропластических деформаций. Зародышами осповидных питтинговых трещин являются области дислокационных несовершенств кристаллической решетки — наибольшего разрыхления ее вдоль плоскостей скольжения. Участки, не стесненные беспорядочно ориентированными соседними зернами, имеют больше возможностей перемещения сдвигающими усилиями. Усталостное разрушение начинается поэтому, как правило, с поверхности.

Исходя из структурно-энергетических представлений, образование и развитие усталостных трещин может быть разделено на три стадии:

1) инкубационную — образование пластических сдвигов и возникающего при этом упрочнения наклепа;

2) разрыхления решетки после предельного упрочнения с образованием микроскопических трещин;

3) окончательного разрушения, вызванного ростом трещин вследствие концентрации напряжений в их тупиковой части [24].

Развитие питтинга вызывает рост контактных температур и возникновение вибраций. При этом скорость процесса сильно возрастает и приводит к отколам отдельных участков (появлению оспин).

В соответствии с изложенным, главной задачей улучшения смазочного действия является изыскание противопиттинговых средств, одновременно обладающих и антифрикционными свойствами. Поскольку смазка, заранее вводимая в опоры, быстро вымывается из них циркулирующей жидкостью, а герметизация опор пока не получила удачного технического решения, единственным средством доставки смазки в узлы трения является буровой раствор. Поэтому обязательным условием является совместимость смазочной добавки с раствором.

Исходя из механизма усталостного разрушения, назначением противопиттинговых добавок является: создание прочных слоев, экранирующих поверхности трения от молекулярных взаимодействий; сохранение их в условиях интенсивных термических влияний и сдвигающих усилий; локализация в этих слоях сдвигающих напряжений, с тем чтобы до поверхности металла они доходили в ослабленном виде, и реализация основных пластических деформаций внутри этих слоев. Наличие промежуточного слоя, заполняющего микронеровности поверхности, перераспределяет контактные давления на большие площади и снижает теплообразование.

Механическая прочность промежуточных слоев обусловлена их строением, а силы, с которыми они удерживаются, представляют собой хемосорбционные связи. При этом модифицируется поверхность металла, отчасти выправляются структурные несовершенства и резко изменяются фрикционные свойства. Модифицирование осуществляется в результате реагирования металла с соответствующими добавками при высоких контактных температурах.

Эффективными смазочными и противоизносными добавками являются карбоновые кислоты, особенно ненасыщенные, с достаточно длинной углеводородной цепью, содержащей не менее 8—12 атомов углерода, образующие мыла при реагировании с окисными пленками на металле. Атомы железа, входящие в состав мыла, продолжают оставаться связанными с поверхностью трения, обусловливая прочное закрепление на ней модифицирующего слоя. Менее эффективны добавки готовых мыл, удерживающиеся на поверхности в основном адсорбционными силами [15]. Это связано также

с растворимостью щелочных мыл. Однако в связи с эмульгирующей способностью последних, облегчающей распределение нерастворимых жирных кислот, содержание некоторого количества мыл полезно. Было показано, что образование мыл на ювенильных поверхностях металла, не содержащих окисной пленки, затруднено и не обеспечивает эффективного снижения износа.

Механизм смазочного и противоизносного действия жирных кислот обусловлен по Л. Арчбюту и Р. Диллею строением и ориентацией их молекулярных слоев на поверхности трения. При расположении цепей, отходящих от полярной группы перпендикулярно поверхности, сопротивление смазочного слоя на расстоянии 0,1—0,2 мк скачком возрастает при увеличении нагрузки. При параллельном расположении цепей наблюдается обратное — снижение сопротивления сдвигу с ростом нагрузки. У парафинов с длинной цепью поверхностные пленки имеют орторомбическую структуру и нормальное расположение углеводородных цепей. У жирных кислот ориентация первого молекулярного слоя отличается от ориентации последующих слоев [6]. У цепей, содержащих более 12 атомов углерода, первый слой ориентирован нормально к поверхности, а последующие — со значительным наклоном (рис. 67). При температурах выше точки плавления мономолекулярного слоя ориентация нарушается. Тем не менее, жирные кислоты, нанесенные на стальные поверхности, продолжают быть эффективными выше своей температуры плавления, что является следствием образования ими с железом мыл, обладающих значительно более высокими температурами плавления. Этот важный факт был подтвержден рентгенографическими и радиационными измерениями.

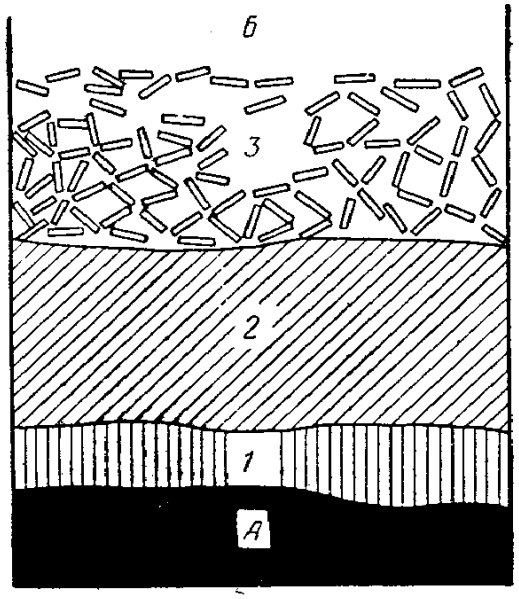


Рис. 67. Смазочные слои, образуемые окисленным петролатумом на поверхности металла [7].

А — металл; *Б* — буровой раствор; *1* — твердокристаллическая структура; *2* — жидкокристаллическая структура; *3* — структура бурового раствора.

Однако такие слои разрушаются при значительных удельных давлениях, когда контактные температуры превосходят допустимый предел. В подобных случаях необходимо применять модифицирующие присадки другого типа, образующие на металле более термостойкие слои с иными механическими свойствами. Это осуществляют, вводя на поверхности трения добавки, обеспечивающие их оксидирование, хлорирование, сульфидирование, фосфидирование и т. п. Наряду с высокими контактными температурами, модифицированию способствует присутствие в смазке присадок цинка, свинца, молибдена, меди и некоторых других металлов.

Некоторые из образующихся пленок (например, фосфидные) обладают повышенной износостойкостью вследствие упрочнения поверхности, но отличаются хрупкостью, из-за чего осколки пленки работают как абразив. Пленки с прочностью меньшей, чем прочность основного металла (сульфидные, хлоридные), более благоприятны, поскольку они пластифицируют разрушение, локализующееся в деформируемом слое, заполняют микронеровности при течении, способствуя приработке поверхностей, увеличению площади контактов и снижению контактных давлений. Еще эффективнее многофункциональные присадки, позволяющие сочетать преимущества различных модифицирующих агентов, например фосфидных и сульфидных.

Существенна прочность, с которой модифицирующие пленки удерживаются при повышенных температурах. Наиболее прочны сульфиды, плавящиеся лишь около 1000° С. Хлористое железо плавится при 600° С, а хлорное при 300° С, но у них более низкие коэффициенты трения. Недостатком большинства модифицирующих присадок является неустойчивость в среде бурового раствора, особенно при повышенных температурах, обусловливающая коррозионную усталость и удаление с поверхности. Так, сульфидирование связано с выделением сероводорода, водородной коррозией и повышенной хрупкостью поверхностных слоев [36]. Хлориды железа гидролизуют с выделением соляной кислоты, молибденовые пленки в водной среде также гидролизуют и смываются с поверхности.

Использование жирных кислот ограничено вследствие дефицитности и высокой стоимости. Поэтому в качестве их источника используются промышленные отходы — синтетические жирные кислоты (средние и высшие фракции СЖК) и их кубовые остатки, соапстоки, госиполовые смолы, гудроны жировой промышленности, отходы глицеринового производства, талловое масло, получающееся при сульфатном способе производства целлюлозы и др. Повышение гидрофильности и поверхностной активности этих продуктов достигается введением дополнительных функциональных групп, эфиризацией, оксиэтилированием, частичным омылением и т. п.

Большое значение имеют также нефтехимические продукты типа петролатума — отхода депарафинизации авиационных масел, являющегося смесью парафиновых, нафтеновых и ароматических углеводородов. При окислении их возникают многофункциональные соединения со свободными карбоксилами и гидроксилами, лактонными и лактидными группами, условно называемые эфирокислотами. Как указывалось в главе IV, оптимальные продукты окисления петролатума содержат по 2,5—3 активные группы, имеют молекулярный вес 650—800 и кислотное число не менее 40. Окисленный петролатум характеризуется ветвистым строением и образует на поверхностях трения концентрированные слои сложного строения, схематически представленные на рис. 67.

В качестве противоизносной добавки предложен также отход рафинирования масел — НРВ (нефтяное ростовое вещество) [35].

Большое число смазочных добавок к эмульсионным буровым растворам приводится в патентах Р. Тейлера (США).

Для оценки эффективности смазочного и противоизносного действия предложен ряд методов. Они сводятся к натурным испытаниям

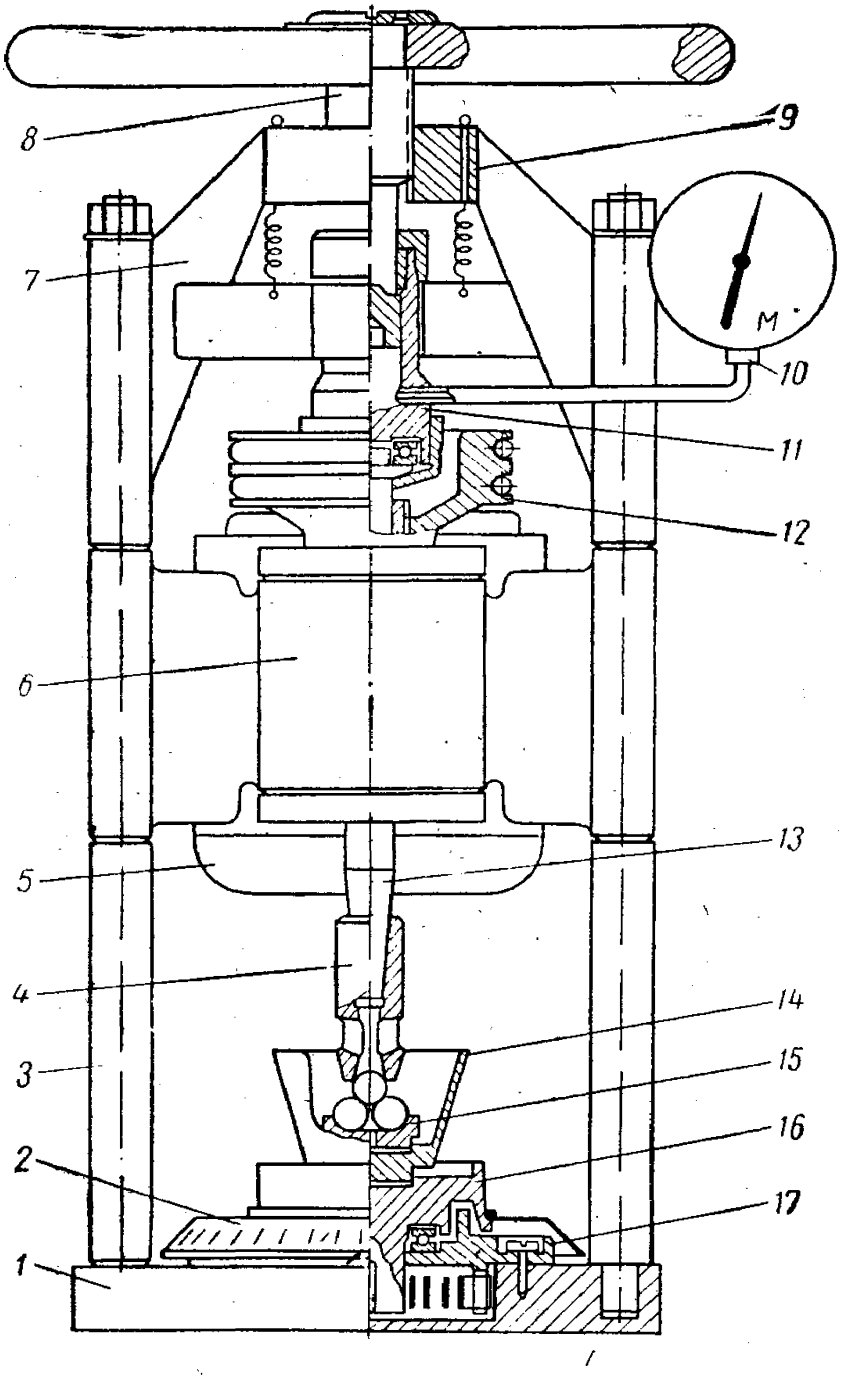
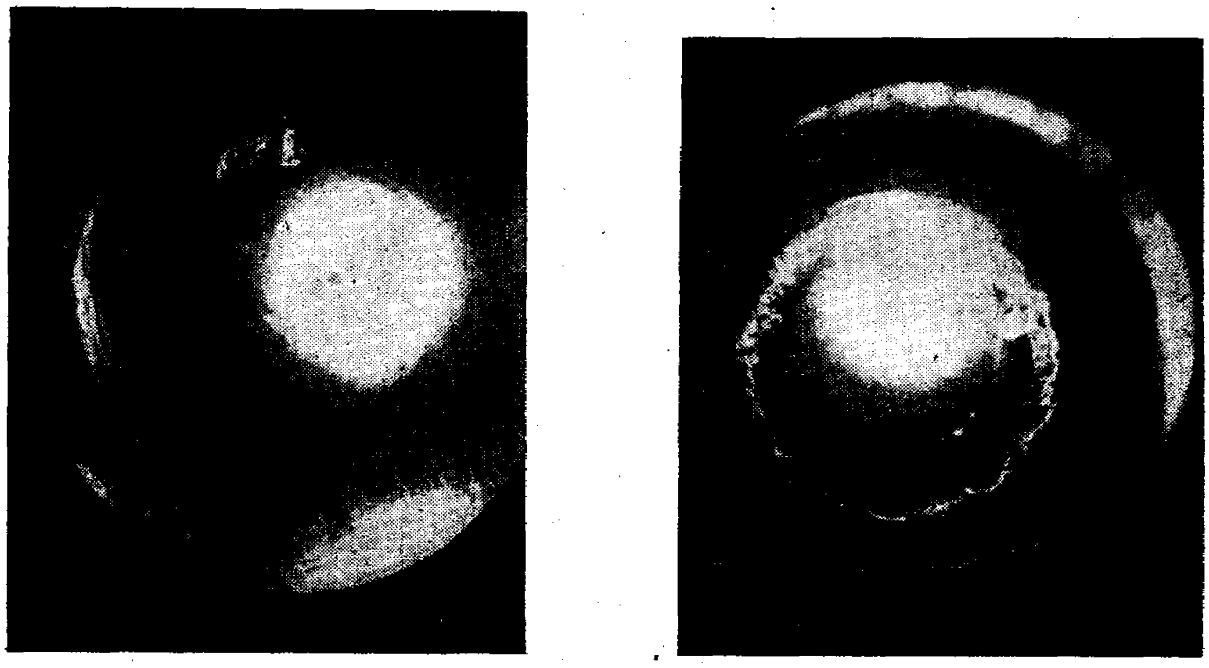


Рис. 68. Прибор для измерения смазочных свойств буровых растворов.

1 — плита-основание; *2* — отсчетный лимб; *3* — стойки; *4* — конический патрон; *5* — электродвигатель; *6* — корпус шпинделя; *7* — нагрузочная траверса; *8* — винт пресса; *9* — обойма нагрузочной траверсы; *10* — манометр; *11* — гидропресс; *12* — шкив; *13* — шпиндель; *14* — чашка; *15* — измерительный четырехшариковый узел; *16* — опорный стол; *17* — регулировочный фланец.

опор или микродолот в среде раствора, измерениям с помощью машины типа Тимкена и на четырехшариковых приборах, обычно применяемых при исследовании смазок. Испытания натурных или микрообразцов долот показали значительное, иногда кратное, улучшение работы опор в буровом растворе, содержащем противоизносные добавки [36, 37]. Для широких исследований смазочного действия такая методика, однако, неудобна. Большее распространение имеют тестеры типа Тимкена. Ими измеряются усилия, необходимые для

затормаживания испытательного кольца, вращающегося в исследуемом растворе. По площади пятна износа вычисляют прочность смазочной пленки, которая у буровых растворов колеблется от 200 до 2200 кгс/см². Измеряемые величины относятся лишь к трению скольжения, тогда как наиболее опасное усталостное разрушение наблюдается в режиме качения. Этим же недостатком обладают приборы, измеряющие усилие заедания шара, скользящего по кольцу, предложенные И. Бояриным и Г. Ямпольским, и обычные четырехшариковые машины, используемые для испытания смазок [34].



а *б*

Рис. 69. Микрофотографии усталостного разрушения поверхности стальных шариков.
а — питтинговая язва; *б* — кольцевой питтинг перед отколом.

В связи с этим во ВНИИБТ четырехшариковая машина была реконструирована (рис. 68). Основные изменения коснулись узла трения, выполненного в двух вариантах: со свободным вращением шаров в измерительной чашке — для работы в режиме качения и с зажатыми нижними шарами — для измерений при трении скольжения [12]. Прибор имеет широкие пределы нагрузок на верхний шарик — от 24 до 300 кгс, соответствующие начальным удельным давлениям, по Герцу, от 45 000 до 93 000 кгс/см². Возможность создавать удельные давления, значительно превышающие те, которые возникают в опорах долот, позволяет форсировать испытания. Критерием износа служит время появления первой питтинговой трещины, фиксируемое по изменению звука и скачку давления. Характерные питтинговые изъязвления, появляющиеся на шариках, видны на микрофотографиях (рис. 69). Измерения в режиме скольжения производятся по обычной одноминутной методике при скорости вращения 1500 об/мин и начальном удельном давлении 45 000 кгс/см².

Исследования показали, что при трении скольжения у глинистых суспензий, не содержащих абразивных включений, смазочная способность выше, чем у воды. Но значительно сильнее (в 2—10 раз) ускоряется усталостное разрушение, причем тем больше, чем выше содержание глинистой фазы (табл. 24). Это обстоятельство является одним из преимуществ буровых растворов с малым содержанием твердой фазы. Аналогично действует на питтинг взвешенная в воде выбуренная твердая порода. Высокодисперсные фракции некоторых видов ее (известняк) замедляют, однако усталостный износ, доводя его до уровня, соответствующего чистой воде. Это можно объяснить полирующим действием тонких фракций, существенно снижающим контактные давления.

Таблица 24

Характеристика смазочного и фрикционного действия буровой среды

(Усталостное разрушение — *П*, мин; пятна износа — *И*, мм; коэффициент трения скольжения — $\mu_т$)

Среда	Добавка, %	*П*	*И*	$\mu_т$
Сухое трение	—	Деформация	0,57	0,48
Вода	—	69,0	0,43	0,40
Вода с добавками:				
соли	2	12,0	—	—
асканге́ля	8	28,0	0,35	0,34
глины кудиновской	8	28,0	—	—
» »	20	14,0	—	—
» »	30	6,0	—	—
» »	50	1,3	—	—
песка	10	4,6	0,44	0,42
известняка	10	6,5	0,52	0,48
известняка тонкоизмельченного	10	>62,0	—	—
барита	50	7,0	—	—
магнетита	55	0,8	—	—
СЖК (фракция $C_{10}—C_{16}$)	1	311,0	0,30	0,06

Барит меньше влияет на износ, чем глина, добавленная в тех же количествах, но в большой концентрации. Намного агрессивнее железистые утяжелители — магнетит и гематит. Абразивное действие утяжелителей изучалось рядом исследователей [18, 28 и др.]. Ими показано, что при вдвое большей микротвердости железистые утяжелители вызывают в 3—9 раз, а по некоторым данным в 20 раз больший износ, чем барит. С. Г. Бабаев и Л. И. Зильберман [2] объясняют это различиями абразивного износа, связанного с формой и размерами частиц. Острогранные частицы железистого утяжелителя, так же как и песка, действуют механизмом микрорезания, тогда как частицы барита в результате многократных пластических деформаций вызывают перенаклеп и повышение хрупкости. Наиболее агрессивно совместное действие частиц с разным механизмом разрушения. Режущее действие небольших примесей песка к бариту

сводит на нет преимущества этого утяжелителя. Уменьшение режущей способности утяжеленных буровых растворов, используемых для гидроперфорации, связано с дроблением и окатыванием частиц гематита [29]. А. К. Мискарли с сотрудниками полагают, что в щелочной среде абразивное действие железистого утяжелителя смягчается его поверхностной гидратацией.

Износ усиливает даже небольшое засоление жидкой фазы, что, видимо, связано с коррозионным действием. Обычные реагенты (УЩР, КМЦ, ПФЛХ) мало влияют на смазочные свойства растворов. Поверхностно-активные вещества (неионогенные — ОП-10, ОФ-30 и анионогенные — сульфонол) не сказываются на устойчивости к питтингу, но снижают коэффициент трения. Не обладает противоизносными свойствами дизельное топливо. Нефть повышает усталостную стойкость и снижает коэффициенты трения глинистых суспензий. В лабораторных условиях 10% нефти в 4 раза увеличили время питтингообразования, но все же не довели его до значений, соответствующих чистой воде.

Значительно эффективнее карбоновые кислоты и их производные. Добавки жирных кислот к воде в 5—6 раз повышают устойчивость к питтингу, доводя ее до 5—6 ч, т. е. в 50—60 раз больше, чем у обычного бурового раствора. Добавки жирных кислот еще сильнее действуют на раствор. Время образования питтинга увеличивается в 10—15 раз (до 105 мин с кубовыми остатками производства СЖК и до 70 мин с окисленным петролатумом), обеспечивая тот же эффект, что и вода, но при значительно меньшем коэффициенте трения (рис. 70). Намного слабее действие мыл, что соответствует меньшей прочности связи их с поверхностями трения. Однако в водных средах в отсутствии глины из-за трудности эмульгирования эффективность жирных кислот снижается. В этом случае мыла действуют столь же эффективно или даже лучше.

Во ВНИИБТ был испытан ряд многофункциональных противоизносных присадок, сульфидирующих, фосфидирующих и т. п. Это так называемые «смазки для сверхвысоких давлений» (EPL), применяемые в различных областях техники как весьма активные понизители износа тяжелогруженых узлов, работающих в углеводородных средах. Однако даже при значительных нагрузках зарубежные присадки к буровым растворам (американская — битлуб, японская — мадойл) и некоторые отечественные смазки этого типа (АзНИИ — циатим-1, 13-6/9, ДФ-1) в 2—3 раза слабее задерживали наступление питтинга, чем более дешевые и доступные кубовые остатки жирных кислот или окисленный петролатум. Приблизительно на одном уровне с модифицирующими присадками действие эмульгированного битума.

В промысловых условиях, естественно, противоусталостное действие значительно меньше, чем в лаборатории, где не учитываются форсирующие износ динамические влияния (вибрация), конструктивные и технологические дефекты долот, содержание шлама, забойные температуры и другие факторы. Тем не менее, уже первые

испытания в Венесуэле и США выявили значительную эффективность смазочных добавок, впоследствии подтвержденную опытом широкого их применения. В отдельных случаях отмечалось удвоение проходки на долото и значительный рост механических скоростей, в среднем же при бурении на воде и глинистых буровых растворах в твердых породах (штат Техас, США) и мягких породах (на востоке

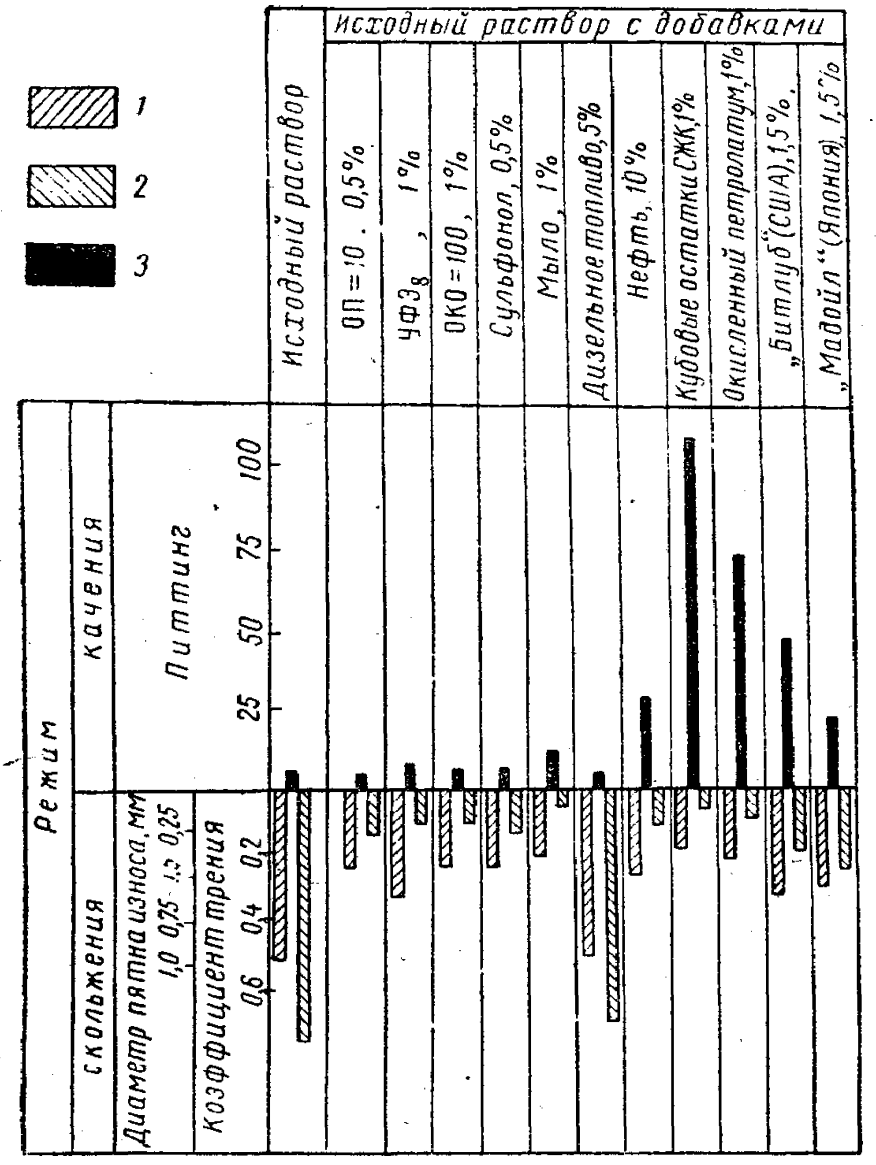


Рис. 70. Смазочная способность различных добавок к буровым растворам.

1 — диаметр пятна износа, мм; *2*—коэффициент трения; *3* — питтинг.

Венесуэлы) эти показатели увеличились на 15—40%. Подобные результаты в сочетании со снижением крутящих моментов, столь важным для роторного бурения, эффективной профилактикой затяжек и прихватов позволили некоторым специалистам рассматривать внедрение противоизносных добавок как одно из наиболее крупных достижений бурения в последние годы.

Близкие результаты были получены и в СССР при использовании окисленного петролатума (с кислотным числом не ниже 40), выпускаемого в смеси с дизельным топливом в соотношении 1 : 1 под названием смад-1. Наибольшие добавки смад (4—5%) требуют растворы с высокой степенью утяжеления (порядка 2 гс/см^3 и более). Добавки

к воде не превышают 1—2%. В этом случае для облегчения эмульгирования добавки вводятся в смеси с глинопорошком в соотношении 1 : 1. Смад совместим со всеми применяемыми реагентами и позволяет исключить добавки нефти. По некоторым данным избыток этого реагента (свыше 10%) даже ухудшает противоизносные свойства из-за разжижения смазочных слоев нефтью [38]. Это преодолевают применением добавок, сульфидированных элементарной серой [27].

Ограничивают применение смад-1 и добавок на основе жирных кислот высокое содержание хлоркальциевых или магниевых солей и высокий pH (более 10). Первое обусловлено образованием нерастворимых мыл и при ограниченной минерализации ликвидируется обработкой кальцинированной содой. Второе, наоборот, связано с омылением и образованием водорастворимых мыл, обладающих, как указывалось, пониженными противоизносными свойствами.

Добавка смад в процессе бурения может производиться ориентировочно, исходя из расхода ее 5 кг на 1 м проходки при бурении на воде или неутяжеленном растворе и 25 кг/м при большом утяжелении. Более точно размер добавки и необходимость дообработки могут быть установлены по люминесценции хлороформенной вытяжки бурового раствора, сравниваемой с эталонами, или оценкой смазочных свойств на четырехшариковой машине.

Влияние смад на буримость и износ долот показали промышленные испытания ее на 20 скважинах в различных геолого-технических условиях, а также значительный опыт применения этой добавки в разных районах страны. Большой экспериментальный материал был получен, в частности, в объединении Пермнефть [13]. Общие итоги промышленных испытаний для всех случаев, где были соблюдены необходимые условия — должная величина добавок, требуемые pH и минерализация, сведены в табл. 25.

Таблица 25

Промышленные испытания смазочных добавок на основе окисленного петролатума (смад)

Объединение или трест	С применением смад			Интервал сравнения, м	Изменение показателей (относительно скважин сравнения), %		
	пробурено скважин	израсходовано долот	пройдено, м		проходка на долото	время работы долота	механическая скорость
Пермнефть	13	498	4721	4721	128	102	127
Черниговнефть	1	13	1580	1580	140	136	102
Дагнефть	2	18	2000	1266	127	99	121
Саратовнефть	2	119	990	495	134	100	124
Азнефтеразведка	1	10	705	390	135	119	113

Из этой таблицы видно, что увеличение проходок на долото колебалось в пределах 27—40%, а механических скоростей в пределах 2—27%.

Улучшение буримости в результате усиления смазочного действия впервые было замечено при внедрении эмульсионных растворов. Для объяснения этого был предложен механизм действия олеофильных добавок в вязких и пластичных средах, исходящий из представлений П. А. Ребиндера об активном влиянии среды на разрушение и основанный на образовании лиосорбционных смазочных слоев в трещинах зоны предразрушения, препятствующих их смыканию и облегчающих перемещение под долотом [11]. Подробнее этот вопрос рассмотрен в главе VIII.

Факторами улучшения буримости являются также облегчение работы шарошек, вращающихся без заеданий, и зубьев, покрытых слоем смазки. Существенны и большие фактические нагрузки на долото из-за устранения зависаний и передача большей мощности на забой вследствие уменьшения гидравлических сопротивлений и потерь, связанных с трением в резино-металлической опоре турбобура. Известную роль играет также улучшение очистки забоя. В присутствии смазки затруднено слипание шлама, снижается влияние гидростатического давления, прижимающего обломки к забою, интенсивнее действие струй, вытекающих из долотных отверстий, выше скорость циркуляции и турбулизация потока в призабойной зоне.

Увеличение проходок на долото обусловлено уменьшением его износа. Вскрытие и осмотр 1300 долот показали в случае применения смад значительное улучшение состояния опорных поверхностей и тел качения, особенно подвергавшихся максимальным нагрузкам — большого роликового и шарикового замкового подшипников. Менее эффективно действие смад на малые роликоподшипники, видимо, из-за трудности доступа к ним смазки. В целом опоры, работавшие в присутствии смад, сохранили некоторый ресурс полезного действия [16].

Влияние смазочных добавок на уменьшение аварийности видно из табл. 26, составленной по данным Пермского филиала ВНИИБТ.

Таблица 26

Влияние окисленного петролатума на аварийность в объединении Пермнефть в 1966—1967 гг.

Наименование	Пробурено скважин		Прихваты		Время ликвидации прихватов		Среднее время ликвидации одного прихвата	
	количество	%	количество	%	ч	%	ч	%
Всего:	167	100	39	25,9	6809,8	100	174,6	100
в том числе с окисленным петролатумом . .	32	19,2	4	12,5	66,25	0,97	16,6	9,5

Применение смад позволило вдвое сократить число прихватов (с 25,9 до 12,5%), но самое главное — значительно уменьшило их сложность. Среднее время ликвидации одного прихвата на скважинах, где применялся смад, было в 10 раз меньше, чем на других скважинах Пермнефти. В нескольких районах отмечено, что ванны из смад-1 эффективнее нефтяных. В большой мере это связано с уменьшением прочности фильтрационных корок. Как известно, добавка уже 1,5% смад разупрочняет их в 4—5 раз. Еще более эффективно комбинирование смад с графитом, в 10 раз уменьшающее коэффициент трения и прочность корки и почти в 20 раз уменьшающее адгезию [17].

ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА БУРОВЫХ РАСТВОРОВ

Теплофизические свойства буровых растворов имеют большое значение для нефтепромысловых и геофизических исследований. Они определяют охлаждающую функцию растворов, необходимы для термических исследований скважин и их теплового поля, а также для проектирования охлаждающих устройств. Знание теплофизических параметров растворов является предпосылкой для создания научно обоснованных режимов бурения. Поскольку подавляющая часть подводимой к долоту механической энергии при разрушении породы переходит в тепловую, величина и интенсивность этого перехода позволяют оценивать эффективность механических воздействий.

Тем не менее, вопросы эти мало изучены, что в большой мере связано с трудностями физической трактовки теплового состояния столь сложных систем, как буровые растворы, которые нельзя отождествлять ни с механическими смесями, ни с истинными растворами, теплофизические закономерности которых известны. Немногочисленные литературные данные относятся только к теплоемкости, не рассматривают другие тепловые свойства и в ряде отношений сомнительны. В связи с этим во ВНИИБТ проводились исследования основных теплофизических свойств — теплоемкости, теплопроводности и температуропроводности [16, 23].

Теплоемкость измерялась модифицированным адиабатным калориметром С. М. Скуратова [31] (рис. 71). Он состоит из тонкостенной латунной ампулы *1* с исследуемым раствором, помещенной в герметизируемый сосуд. Внутрь ампулы вставляется перфорированный нагреватель *2* с бифилярной константановой обмоткой. Разность температур измерялась дифференциальной медь-константановой термобатареей *4*, *5*, изменения э. д. с. которой отмечаются зеркальным гальванометром с точностью до 0,07°. Об изменениях температуры раствора судят по метастатическому термометру *6*, установленному в термостате *3*. Теплоемкость пробы вычислялась по уравнению

$$C = \frac{Q/\Delta t^\circ - W_к}{M}, \qquad \text{(VII.1)}$$

где Q — количество подведенного тепла, рассчитываемое по формуле

$$Q = 0{,}239 I^2 R T; \qquad \text{(VII.2)}$$

$\Delta t°$ — подъем температуры в °С; $W_к$ — константа калориметра в кал/°С; M — навеска раствора в г; R — омическое сопротивление нагревателя в ом; t — длительность нагрева в с.

Коэффициент теплопроводности измерялся методом цилиндрического слоя [32]. Чтобы сделать возможным измерения тиксотропных систем, толщина слоя была увеличена до 1 мм. В еще более

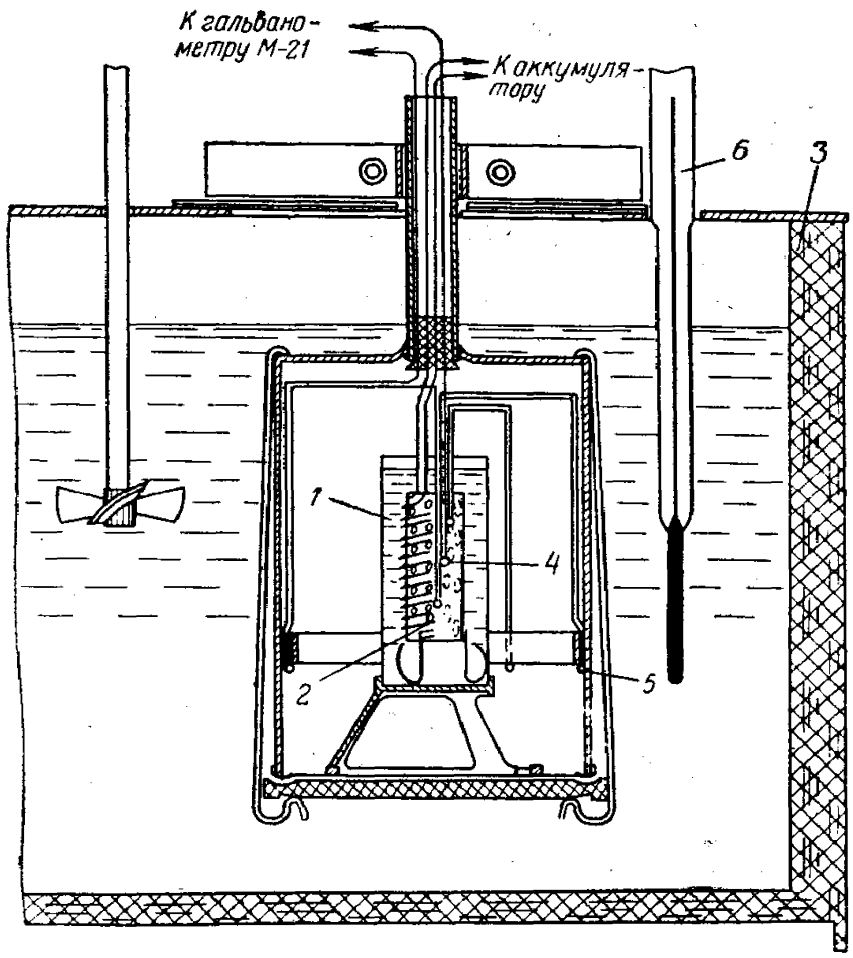


Рис. 71. Адиабатный калориметр для измерения теплоемкости буровых растворов.

толстых слоях измерения искажаются конвективными потоками. Основная часть прибора (рис. 72) — стеклянные пробирки *1* и *2*, коаксиально соединенные на шлифе. В зазор между ними *3* заливается исследуемый раствор. Внутреннюю пробирку заполняют ртутью, в которую погружают нагревательный элемент *4* и спаи *6* дифференциальной термобатареи. «Холодные» спаи *5* находятся в термостатирующей жидкости. При известном напряжении тока нагревателя E измеряют с помощью зеркального гальванометра возникающую э. д. с. термобатареи e. Коэффициент теплопроводности рассчитывается по уравнению

$$\lambda = \frac{d}{e/E^2 - b}, \qquad \text{(VII.3)}$$

где b и d — константы прибора, определяемые калибровочными опытами на жидкостях с известными теплопроводностями (ртуть,

глицерин, вода). Все измерения проводились при температурах 25, 45, 65 и 85° С.

Коэффициент температуропроводности определялся из уравнения

$$K_т = \frac{\lambda}{\gamma C}, \qquad \text{(VII.4)}$$

где γ — удельный вес в гс/см^3; C и λ находятся из уравнений (VII.1) и (VII.3).

Теплофизические свойства измерялись у суспензий различных глин — монтмориллонитовой (аскангель), каолинитовой (просяновский каолин), монотермитовых (кудиновская, часовъярская глины), палыгорскитовой (аттапульгит из США), гидрослюдистых (байрамалинская глина ТуркмССР, ассарская глина из Мангышлака) и др. Исследовались также растворы, утяжеленные магнетитом или баритом, и эмульсионные, с разным количеством нефти.

Предстояло установить применимость правила аддитивности Джоуля — Коппа,

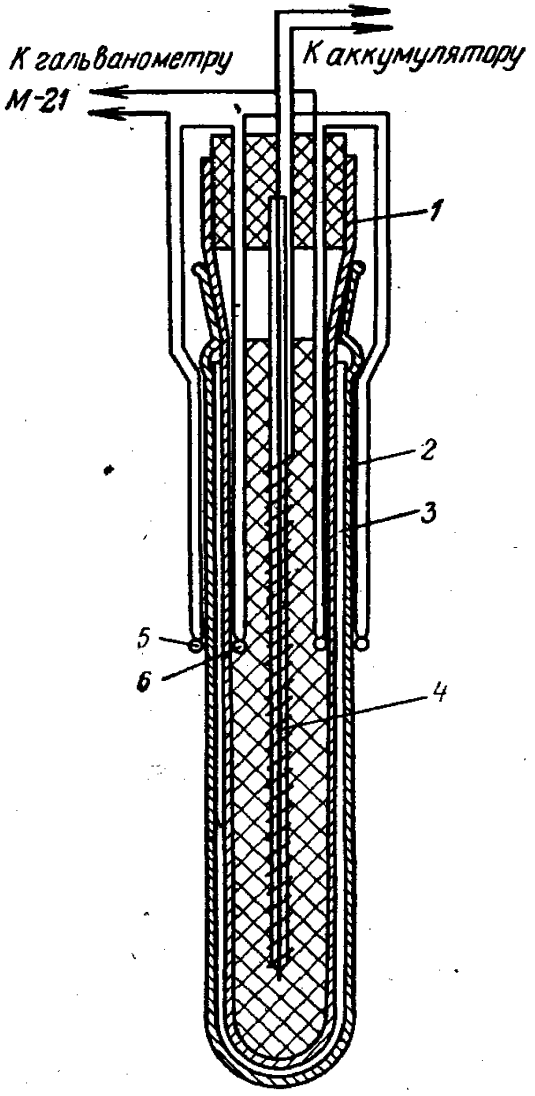


Рис. 72. Прибор для измерения теплопроводности бурового раствора методом цилиндрического слоя.

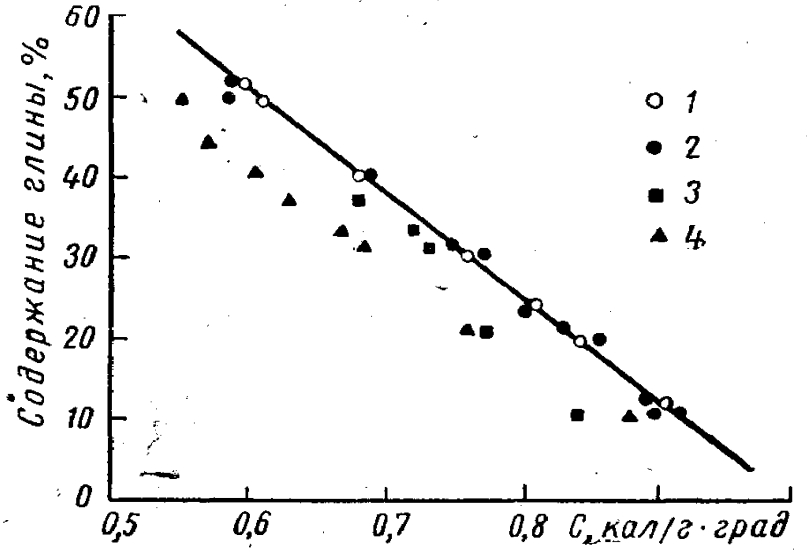


Рис. 73. Расчетные и экспериментальные теплоемкости глинистых суспензий в зависимости от содержания глины.

1 — расчетная теплоемкость; *2* — теплоемкость по экспериментальным данным, полученным в адиабатном калориметре; *3* — то же по данным Н. И. Шацова; *4* — то же по данным С. М. Кулиева [20].

по которому теплоемкость идеальных растворов, смесей и сплавов слагается из теплоемкостей их компонентов. Этот вывод для буровых растворов не самоочевиден. Измерения Н. И. Шацова показывают, что теплоемкости буровых растворов обратно пропорциональны содержанию твердой фазы, но существенно расходятся с рассчитанными по правилу аддитивности (рис. 73). Н. С. Ковалевская показала, что эта закономерность отсутствует

также у растворов хлористого кальция, спирта, крахмала, различных высокомолекулярных и других веществ. Такие отступления связывают с сольватацией ионов и аномальным поведением сольватных слоев. Подобное возможно и в глинистых суспензиях. Как указывалось в главе III, «связанная» вода почв, грунтов, глин также характеризуется рядом аномалий, в том числе теплоемкости, обусловленных особым состоянием ее на поверхности адсорбентов. Связывание воды, характеризующееся возникновением кристаллоподобной структуры («ледяная» оболочка), сопровождается скачком плотности, энтропии, энтальпии и других термодинамических свойств. Термодинамические расчеты показывают, что теплоемкость ближайших к поверхности молекулярных слоев жестко связанной воды составляет 0,73 кал/г °С [22]. Экспериментальные значения этой величины для воды, связанной почвами, составляют, согласно П. И. Андрианову, 0,51—0,79 кал/г·град, а для глин, по Ульриху, около 0,68 кал/г·град.

Тем не менее, можно предположить, что из-за малых количеств жестко связанной воды аномальное поведение ее заметно не скажется на теплоемкости системы. В глинах содержание такой воды не более 6% [9], что в пересчете на буровой раствор не превышает 2%. Действительно, расчеты показывают, что поправка на теплоемкость связанной воды недостаточна, чтобы объяснить отклонения экспериментальных данных Н. И. Шацова, С. М. Кулиева и других исследователей от полученных в соответствии с правилом аддитивности. Расхождения следует поэтому объяснить неточностью определений в дифференциальном калориметре. Это подтвердили более строгие измерения в адиабатных условиях, показавшие практически полное совпадение экспериментальных данных и рассчитанных по правилу аддитивности (см. рис. 73).

Одновременно было установлено, что теплоемкости буровых растворов не зависят от природы глины. В результате существенно упрощается задача определения теплоемкости буровых растворов любого состава. Для этого достаточно знать лишь содержание глины, а у эмульгированных и утяжеленных растворов — покомпонентный состав с последующим расчетом по уравнению

$$C = m_1C_1 + m_2C_2 + \ldots + m_nC_n, \qquad \text{(VII.5)}$$

где $m_1, m_2, \ldots, m_n$ — содержание отдельных компонентов в вес.%; $C_1, C_2, \ldots, C_n$ — удельные теплоемкости компонентов в кал/г·град.

Правилом аддитивности при расчете теплоемкости буровых растворов пользуются и американские исследователи [39].

Зависимость теплоемкости растворов от теплоемкости компонентов не позволяет применить для всех видов растворов одну расчетную формулу [21]:

$$C = 0{,}0745\gamma^{-3{,}3} + 0{,}334, \qquad \text{(VII.6)}$$

где γ — удельный вес раствора в гс/см^3.

Как известно, теплоемкости барита, магнетита и гематита вдвое меньше теплоемкости глины, имеющей удельный вес и теплоемкость те же, что и выбуренная порода (песчаники, известняки, сланцы и т. п.). Статистическая обработка экспериментальных данных показывает, что для практических целей можно предложить два уравнения, охватывающих широкий круг обычных и утяжеленных растворов. В первом случае это уравнение

$$C = 1{,}82 - 0{,}845\gamma. \qquad \text{(VII.7)}$$

Во втором случае для растворов с удельным весом 1,45—2,1 гс/см³ применимо уравнение

$$C = 1{,}21 - 0{,}4\gamma. \qquad \text{(VII.8)}$$

Для более точных расчетов следует применять правило аддитивности и уравнение (VII.5). Это, в частности, относится к эмульсионным растворам ввиду большого различия теплоемкостей нефти и других компонентов.

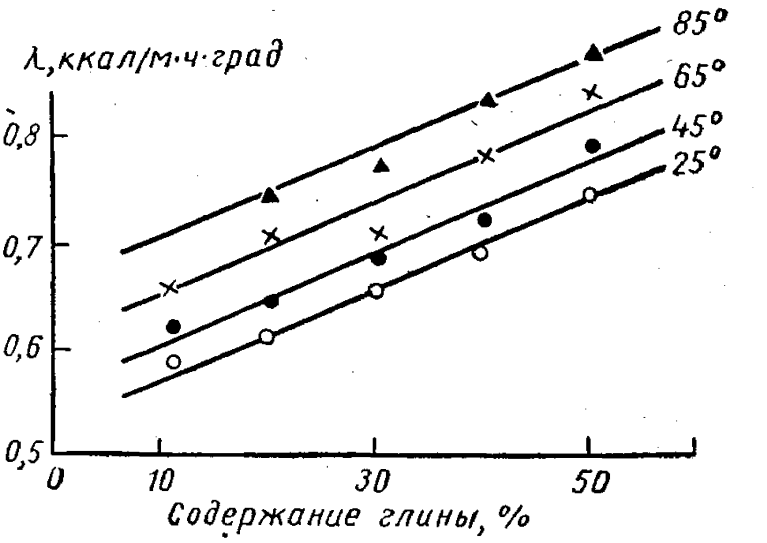


Рис. 74. Зависимость теплопроводности глинистых суспензий от содержания глины и температуры.

Значительно менее изучены теплопроводность и температуропроводность буровых растворов. В тепловых расчетах коэффициент теплопроводности их, по В. Н. Дахнову и Д. И. Дьяконову, а также Б. И. Есьману и др. [10], принимают тот же, что и воды — 0,5 ккал/м·ч·град [12, 14]. По справочным данным, коэффициент теплопроводности буровых растворов равен 1,29 ккал/м·ч·град. С. М. Кулиев и др. [21] предложили для расчета коэффициента теплопроводности уравнение

$$\lambda = 0{,}51 + 0{,}49\,(\gamma - 1{,}45), \qquad \text{(VII.9)}$$

которое, однако, дает весьма заниженные значения.

В связи с этим во ВНИИБТ экспериментально выяснялась зависимость теплопроводности буровых растворов от ряда факторов. Была установлена инвариантность ее относительно природы глины (за исключением каолина, у которого она значительно выше) и структурообразования в растворе. Существенно зависят теплопроводность и температуропроводность от концентрации твердой фазы, содержания и природы утяжелителей и температуры.

Для теплопроводности, а также температуропроводности, которая в нестационарных тепловых процессах характеризует скорость изменения теплового состояния системы, также характерны линейные

зависимости от концентрации глины (рис. 74 и 75). И в этом случае удается приложить правило аддитивности, обычно оправдывающееся лишь у растворов неполярных веществ или у бинарных систем, где один из компонентов неполярен, а другой имеет дипольный момент не более $1{,}55 \cdot 10^{-18}$ [33]. При теплопроводности глины $\lambda = 1{,}017$ ккал/м·ч·град расхождения между расчетными и экспериментальными коэффициентами теплопроводности суспензий в пределах концентраций 10—50% не превышают 3%. Наличие такой закономерности чрезвычайно упрощает расчеты теплопроводности буровых растворов.

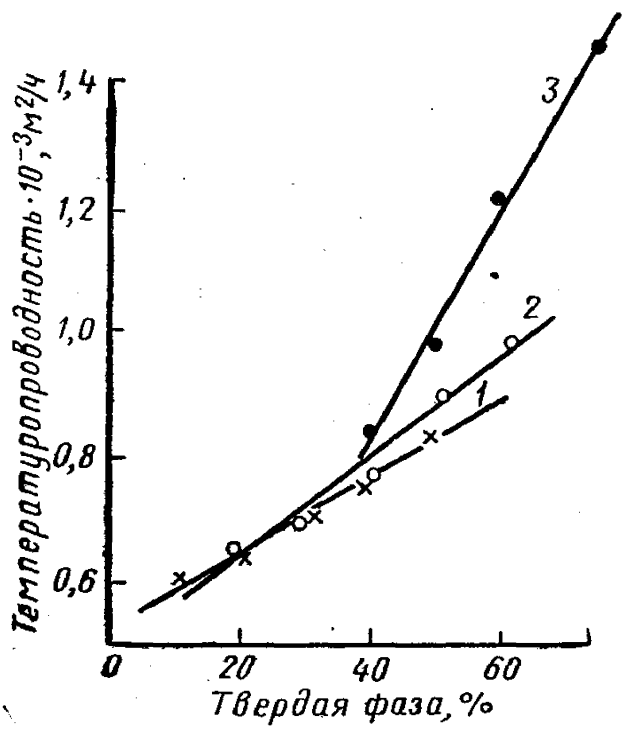


Рис. 75. Зависимость температуропроводности от содержания в буровом растворе глины и утяжелителя.

1 — суспензия дружковского глинопорошка; *2* — то же при утяжелении баритом; *3* — то же при утяжелении магнетитом.

Линейная зависимость существует и между теплопроводностью и температурой. Это позволяет применить уравнение, предложенное для водных растворов электролитов [5],

$$\left(\frac{\lambda_{t^\circ}}{\lambda_{20^\circ}}\right)_в = \left(\frac{\lambda_{t^\circ}}{\lambda_{20^\circ}}\right)_э, \qquad \text{(VII.10)}$$

где индексы «в» и «э» соответственно относятся к воде и электролиту.

Расчеты по уравнению (VII.10) для суспензий разных концентраций дают расхождения с экспериментом не более 7%, что в большинстве случаев делает излишним измерения теплопроводности при различных температурах. Для расчета необходимо лишь учитывать изменения теплопроводности воды при нагревании по обычно применяемому для этой цели уравнению

$$\lambda_{t^\circ} = \lambda_{20^\circ}[1 + 0{,}2 \cdot 10^{-2}(t^\circ - 20) - 0{,}06 \cdot 10^{-4}(t^\circ - 20)^2]. \qquad \text{(VII.11)}$$

Введение утяжелителей сохраняет линейную зависимость теплопроводности от концентрации и температуры, но количественные соотношения при этом меняются, нарушается аддитивность теплопроводностей и параллельность изотерм их при разных температурах. Не оправдываются и расчеты по уравнению (VII.10). В этом случае следует применять уравнение

$$\lambda = \lambda_в + K(\gamma - 1), \qquad \text{(VII.12)}$$

где $\lambda_в$ — коэффициент теплопроводности воды (при 20° С $\lambda_в = 0{,}522$ ккал/м·ч·град); K — коэффициент, зависящий от природы утяжелителя и температуры. При 25° С у растворов, утяжеленных баритом, $K = 0{,}39$, магнетитом — $K = 0{,}63$ и у неутяжеленных растворов $K = 0{,}53$.

Таблица 27

Теплофизические параметры некоторых буровых растворов

Состав твердой фазы раствора, %			Удельный вес, гс/см³	Теплофизические свойства		
глина	барит	магнетит		коэффициент теплопроводности, ккал/м·ч··град	удельная теплоемкость, ккал/кг·град	коэффициент температуропроводности, м²/ч
10,8	—	—	1,07	0,590	0,914	0,603
20,2	—	—	1,15	0,622	0,840	0,644
30,4	—	—	1,23	0,658	0,762	0,702
39,2	—	—	1,33	0,695	0,693	0,754
42,2	—	—	1,45	0,750	0,617	0,838
10,0	10,9	—	1,17	0,634	0,830	0,663
10,0	19,8	—	1,26	0,663	0,741	0,708
10,0	31,8	—	1,40	0,697	0,642	0,771
10,0	41,1	—	1,58	0,785	0,552	0,902
10,0	51,9	—	1,79	0,805	0,453	0,990
10,0	62,6	—	2,11	0,870	0,359	1,150
10,0	—	30,0	1,42	0,789	0,665	0,835
10,0	—	40,0	1,60	0,922	0,579	0,995
10,0	—	50,5	1,86	1,122	0,494	1,220
10,0	—	62,2	2,20	1,270	0,392	1,147

Теплофизические параметры различных буровых растворов приведены в табл. 27 [16].

Теплофизические свойства буровых растворов и скорость омывания поверхностей трения определяют их охлаждающую способность, препятствующую преждевременному износу бурильного инструмента. Как указывалось, на поверхности шарошек контактные температуры могут достигать 800—1200° С и более. Местные разогревы повышают твердость и абразивность пород, температуру раствора, скорости вращения и удельные нагрузки на долото. В обратном направлении действует снижение этих факторов, а также увеличение скорости омывания, теплоемкости, теплопроводности и температуропроводности растворов и их смазочной способности [1].

Высокие контактные температуры и их циклические изменения приводят к термическому разупрочнению металла вследствие структурного модифицирования поверхностных слоев (отпуск, вторичная закалка) на глубины 60—90 мк и более. При этом удельный вес абразивного износа значительно меньше, чем теплового, усталостного и окислительного. Снижение последних, при прочих неизменных условиях, достигается изменением режима бурения — переходом к оптимальным скоростям вращения и нагрузкам; уменьшением коэффициентов трения, усиливающего разогрев, путем улучшения смазочных свойств; улучшением теплосъема с поверхностей трения за счет теплофизических свойств раствора, его температуры и скорости омывания.

Действуя в одном направлении, смазочные и охлаждающие свойства приводят к одному и тому же эффекту. Так, несмотря на лучшие

теплофизические свойства воды, температура поверхности рабочих кромок долота при переходе на эмульсионный раствор снижается на 200—300° С за счет усиления смазки. Но при больших скоростях циркуляции этот эффект может быть достигнут и на воде.

Исследование смазочно-охлаждающего действия показывает настоятельную необходимость охлаждения буровых растворов глубоких скважин. С повышением температуры раствора температура поверхности трения растет значительно интенсивнее, зачастую в 3 раза и более. Причины этого в ухудшении теплосъема из-за уменьшения перепада температур и усилении теплообразования из-за трения, возросшего при нагревании. Соответственно возникает необходимость в увеличении скорости циркуляции.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Алексеев Л. А. и др. Некоторые вопросы теплового износа зубьев шарошечных долот. «Труды УфНИИ», вып. 16. Башкнигоиздат, 1965.

2. Бабаев С. Г., Зильберман Л. И. Оценка абразивности утяжеленных буровых растворов. — «Бурение», 1967, № 9, с. 14—16.

3. Безбородько М. Д. Торможение развития питтинга смазочными материалами. — «Вестник машиностроения», 1963, № 1.

4. Беркович М. Я., Мавлютов М. Р. Ликвидация поглощений промывочной жидкости путем применения метода замораживания. М., ГОСИНТИ, 1959.

5. Варгафтик Н. Б., Осминин Ю. П. Теплопроводность водных растворов.— «Теплоэнергетика», 1956, № 7, с. 11.

6. Вейлер С. Я., Лихтман В. И. Действие смазок при обработке металлов давлением. М., Изд-во АН СССР, 1960.

7. Великовский Д. С. Присадки к маслам и смазкам на основе продуктов окисления нефтяных углеводородов. М., ГОСИНТИ, 1960.

8. Виноградов В. Н., Сорокин Г. М. Износ и разрушение опорных поверхностей долот малых диаметров. «Труды МИНХ и ГП», вып. 29, М., Гостоптехиздат, 1960.

9. Думанский А. В. Лиофильность дисперсных систем. Киев, Изд-во АН УССР, 1960.

10. Есьман Б. И. и др. Влияние температуры на процесс бурения глубоких скважин. М., Гостоптехиздат, 1962.

11. Кистер Э. Г. Эмульсионные глинистые растворы. М., ГОСИНТИ, 1958.

12. Кистер Э. Г., Лернер Р. С., Рогозин Г. В. Исследование смазочных свойств промывочных растворов. В кн.: Глинистые растворы в бурении. Труды ВНИИБТ, вып. 8, М., Гостоптехиздат, 1963.

13. Кистер Э. Г. и др. Применение окисленного петролатума для улучшения смазочных свойств промывочных растворов. — «Бурение», 1965, № 4, с. 25—28.

14. Кистер Э. Г., Лернер Р. С. Смазочные свойства промывочных растворов и пути их улучшения. В кн.: Промывочные жидкости в бурении. М., ВНИИОЭНГ, 1966.

15. Кистер Э. Г., Лернер Р. С. Противоизносные свойства буровых растворов и их улучшение. В кн.: Химическая обработка буровых и цементных растворов. «Труды ВНИИБТ», вып. 27, М., «Недра», 1971.

16. Кистер Э. Г., Лернер Р. С. Теплофизические свойства буровых растворов. В кн.: Химическая обработка буровых и цементных растворов. «Труды ВНИИБТ» вып. 27. М., «Недра», 1971.

17. Кистер Э. Г., Михеев В. Л. Механические свойства фильтрационных глинистых корок. В кн.: Химическая обработка буровых и цементных растворов. «Труды ВНИИБТ», вып. 27, М., «Недра», 1971.

18. Кольченко А. В. Изучение абразивного износа турбобуров потоком утяжеленного глинистого раствора. — «Известия отделения технических наук АН СССР», 1956 № 1.

19. Костецкий Б. И. Сопротивление изнашиванию деталей машин. М., Машгиз 1959.

20. Кулиев С. М., Габузов Г. Г., Есьман Б. И. О теплоемкости глинистых растворов. — «Нефтяное хозяйство», 1963, № 10.

21. Кулиев С. М., Есьман Б. И., Габузов Г. Г. Основные теплофизические свойства глинистых растворов. Изв. вузов, «Нефть и газ», 1967, № 1.

22. Куриленко О. Д. О теплоемкости связанной воды. — «Коллоидный журнал», 1957, т. 19, № 5, с. 584—586.

23. Лернер Р. С., Кистер Э. Г. Теплофизические свойства водных суспензий глин. — «Коллоидный журнал», 1967, т. 29, № 6, с. 822—828.

24. Лихтман В. И., Ребиндер П. А., Карпенко Г. В. Влияние поверхностно-активной среды на процессы деформации металлов. М., Изд-во АН СССР, 1954.

25. Лихтман В. И., Щукин Е. Д., Ребиндер П. А. Физико-химическая механика металлов. М., Изд-во АН СССР, 1962.

26. Посташ С. А. О расчете опор трехшарошечных долот. Изв. вузов «Нефть и газ», 1959, № 8.

27. Роджерс В. Ф. Состав и свойства промывочных жидкостей. (Пер. с англ.), М., «Недра», 1967.

28. Садыхов Ю. Б., Дадашев Н. Г. Об абразивности утяжеленных растворов, применяемых на морских месторождениях. В кн.: Разработка и эксплуатация морских нефтяных и газовых месторождений, 1966.

29. Сиятский В. С. Изучение режущих свойств утяжеленных глинистых растворов при многократном их использовании в процессе гидроперфорации. — «Нефтепромысловое дело», 1967, № 9, с. 23—26.

30. Скотт Д. Исследование влияния смазки на питтинг шариков. — «Машиностроение за рубежом», 1958, № 8.

31. Скуратов С. М. Теплоемкость растворителя, связанного высокополимерными веществами. — «Коллоидный журнал», 1947, т. 9.

32. Филиппов Л. П. Об относительных методах измерения тепловых свойств жидкостей. — «Инженерно-физический журнал», 1961, № 11.

33. Цедерберг Н. В. Теплопроводность жидких бинарных растворов. — «Теплоэнергетика», 1956, № 9.

34. Юзбашева Е. Г., Яишникова Е. А. К вопросу изучения смазывающей способности глинистых растворов. — «Азербайджанское нефтяное хозяйство», 1961, № 11.

35. Юзбашева Е. Г. и др. Влияние свойств промывочной жидкости на износ опор долота. — «Азербайджанское нефтяное хозяйство», 1966, № 6, с. 23—24.

36. Browning W. C. Extreme — pressure lubes in drilling lubes. Oil and Gas. 1959. vol. 57, No. 39, pp. 213—218.

37. King G. R. Why rock-bit bearings fail. Oil and Gas, 1959, vol. 57, pp. 47.

38. Rosenberg M., Tailleur R. J. Increased drill bit life through use of extreme pressure lubricant drilling fruids. Petrol. Tech., 1959, vol. 11, No. 8, pp. 195—202.

39. Weintrit D. I., Hughes B. P. Factors involved in high temperature drilling fluids. Petrol. Tech. 1965, vol. 17, No. 6.

ГЛАВА VIII

ВИДЫ БУРОВЫХ РАСТВОРОВ

КЛАССИФИКАЦИЯ БУРОВЫХ РАСТВОРОВ

Буровые растворы и очищающие забой агенты могут быть классифицированы, исходя из следующих признаков:

состава дисперсионной среды (вода, водные суспензии, рассолы, эмульгированные суспензии, инвертные эмульсии, растворы на нефтяной основе, аэрированные жидкости, воздух, газ);

состава твердой фазы (малоглинистые, глинистые, бентонитовые, палыгорскитовые, глинокарбонатные, утяжеленные, из выбуриваемых глинистых или неглинистых пород и т. п.);

метода химической обработки и назначения (необработанные, ингибированные, солестойкие, термостойкие, с добавками ПАВ, растворы для вскрытия пласта и др.).

Каждый из этих признаков в отдельности не может достаточно полно характеризовать буровой раствор. Так, указание, что он является эмульсионным носит чрезмерно общий характер. Это определение необходимо дополнить другими признаками, например утяжеленный известковый эмульсионный раствор на бентонитовой основе.

В настоящей книге рассмотрены основные виды буровых сред за исключением воздуха и газа, поскольку вопросы продувки скважин выходят за пределы данной работы.

Вода и добавки к ней

Простейшей буровой жидкостью является вода. Применение ее связано с начальной эпохой техники проводки скважин, в частности с ударным бурением. После перехода к вращательному способу промывка скважин водой не смогла обеспечить нормального бурения и в основном была вытеснена глинистыми растворами. Лишь после оснащения буровых новым оборудованием, обеспечивающим высокие скорости циркуляции и форсированные режимы, вновь стало широко применяться бурение с промывкой водой, особенно в Урало-Волжских районах при проходке неглубоких скважин (1500—1700 м) в карбонатных породах. В связи с развитием буровых работ в этих районах в 50-е годы бурение на воде составило $^1/_3$ всего объема бурения в Советском Союзе.

Основные преимущества воды как промывочного агента обусловлены улучшением буримости и возможностью отказаться от добычи

и переработки сотен тысяч тонн глины, применения химических реагентов и от трудоемких вспомогательных работ. Одновременно отпадают трудности регулирования свойств промывочной жидкости и решается проблема борьбы с поглощениями.

П. А. Ребиндером с сотрудниками и рядом зарубежных исследователей [62, 71, 96] было установлено, что ускорение бурения при промывке скважин водой объясняется комплексом причин; снижением гидростатического давления, выравниванием его под долотом в результате проникновения воды в породу, адсорбционным понижением твердости, вызванным фиксацией ее в микрощелях зоны предразрушения, распространением на забой касательных напряжений, обусловленных горным давлением. Существенны и гидравлические факторы — лучшая очистка забоя маловязкой жидкостью, проникающей между частицами шлама, большая энерговооруженность долота и турбобура вследствие уменьшения гидравлических потерь в циркуляционном тракте, а также улучшение теплофизических свойств, способствующее охлаждению поверхности шарошек. Улучшение буримости выражается в росте проходок на долото на 10—15% и механических скоростей на 20—40% и более.

Промывка водой повысила эффективность буровых работ, позволила их значительно облегчить и удешевить [9]. Наряду с этим следует отметить и ряд недостатков — неприменимость в разрезах, включающих неустойчивые породы и в интервалах водо-нефтегазопроявлений, так как при этом невозможно утяжеление; неприменимость при вскрытии продуктивных пластов из-за снижения нефтеотдачи и в некоторых других случаях. Невозможность проводки всего ствола на воде вызвала затруднения при переходе с нее на раствор. Вновь понадобилось большое количество материалов и реагентов, а также высокопроизводительное оборудование для приготовления и очистки растворов. Эти недостатки ограничили применение воды, начиная приблизительно с 1960 г. по мере увеличения глубин скважин и перемещения буровых работ в районы с более сложными геолого-техническими условиями.

Делалось много попыток сохранить полезные свойства воды как промывочной среды, но устранить ее недостатки, в частности воздействие на продуктивные пласты и проходимые породы. С этой целью применялись добавки коллоидов, ограничивающих фильтрацию, например ГЭЦ — низкоэтерифицированной, но водорастворимой карбоксиметилцеллюлозы с большим содержанием гелеобразной фракции. Уже 1—1,5%-ный раствор ГЭЦ давал вязкий безглинистый раствор, почти не фильтрующийся при стандартных измерениях. Однако уже при перепадах давления 10—20 кгс/см^2 он в короткое время полностью отфильтровывался. Промышленные испытания показали неэффективность этой присадки, так же как и комбинирования ее с жидким стеклом. Подобные результаты были получены и с 0,5%-ным раствором полиакриламида, утяжеляемым водорастворимыми минеральными солями. Применение хотя и безглинистых,

но высоковязких промывочных сред в значительной мере лишает их преимуществ, которыми обладает вода.

Более перспективны, в частности для вскрытия продуктивных горизонтов, добавки ПАВ и водорастворимых солей. Промывка водой с ПАВ как неионогенными, типа оксиэтилированных алкиларильных соединений, так и анионогенными, типа алкиларилсульфонатов (сульфонол), позволяет зачастую уменьшить вредное воздействие воды на продуктивный пласт. Можно также ожидать, что добавки некоторых ПАВ смогут улучшить буримость, усиливая адсорбционный эффект понижения твердости.

Работы ТатНИИ показали, что при небольшой минерализации промывочной воды (не менее 100—150 мг-экв/л по хлор-иону), соответствующей минерализации пластовой жидкости, улучшается освоение нефтяных горизонтов [56]. Это объясняют ингибирующим действием растворимых солей на глинистый компонент нефтяных коллекторов. Подобный эффект носит, разумеется, ограниченный характер. Не может обеспечить вода с добавками солей или ПАВ и устойчивости стенок скважин.

Эффективность промывки водой снижает накопление в ней высокодисперсной и трудно удаляемой выбуренной породы. В этом случае полезно введение коагуляторов типа полиакриламида. Подобная обработка сокращает также расходы воды на бурение.

Аэрированные буровые растворы

Аэрированными растворами называют промывочные жидкости, в которые введен газовый компонент, придающий им новые свойства. Эти растворы занимают промежуточное положение между жидкими и газообразными очистными агентами.

В отличие от бурения с продувкой забоя, при промывке аэрированными растворами циркулирующей средой является газированная жидкость. Соответственно средством поддержания циркуляции являются насосы, а не компрессоры, играющие в этой схеме лишь вспомогательную роль. Другим отличием является замкнутый цикл циркуляции, в котором аэрированная жидкость выполняет те же функции, что и обычный раствор. В связи с этим она должна рассматриваться как разновидность буровых растворов, которым присутствие газовой фазы придает лишь некоторые особенности.

Для приготовления и применения аэрированных растворов можно использовать существующее буровое оборудование, внеся в него сравнительно небольшие изменения — установку компрессоров с аэрирующим устройством, обвязку насосов, герметизацию устья с установкой обратного клапана.

Существенное значение имеет выбор дисперсионной среды, подвергающейся аэрированию. Там, где возможно бурение с промывкой водой, целесообразно аэрирование воды, во всех остальных случаях аэрироваться должны глинистые растворы. Опыты ВНИИБТ на Шкаповском месторождении (БашАССР) показали, что аэрированная вода при турбинном бурении увеличивает механические скорости

и проходки на долото на 10—25% по сравнению с технической водой. Еще больший эффект был достигнут в Волгоградской области на Жирновской и Кудиновской площадях.

Аэрированные глинистые растворы также эффективнее, чем до аэрации. Сопоставительные опыты при бурении электробуром в Шкапово на аэрированной воде и аэрированном глинистом растворе показали увеличение проходок на долото более чем на 50%, а механических скоростей на 15—25%. Однако между аэрированной водой и аэрированным раствором сохраняется та же дистанция, что и до аэрации. На рис. 76 сопоставлены эффективности роторного бурения скважин в районе Скалистых Гор (США) с продувкой воздухом, промывкой аэрированным и обычным буровым раствором [90].

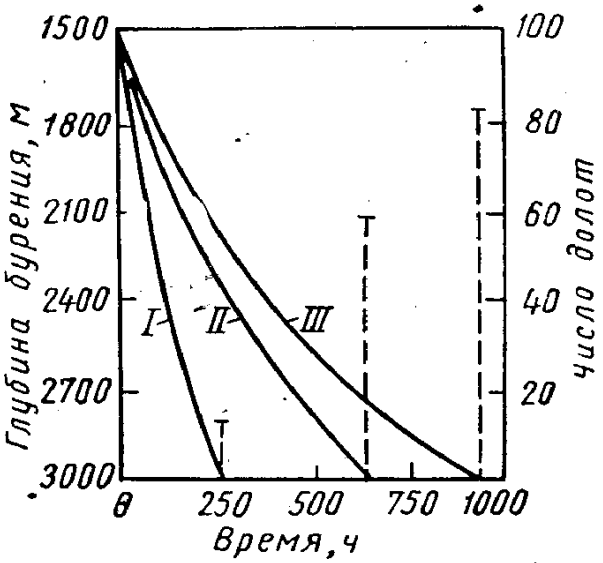


Рис. 76. Буримость с продувкой воздухом *I*, промывкой аэрированным *II* и обычным глинистым раствором *III* (сплошные линии — время механического бурения, пунктирные — число израсходованных долот).

Улучшение буримости связано с разгрузкой забоя из-за уменьшения гидростатического давления и соответственно увеличения тангенциальной составляющей горного давления [42]. Возрастают и подводимые к забою мощности, обусловленные потенциальной энергией сжатого газа, содержащегося в растворе. Расширение газа в турбине повышает ее энерговооруженность и позволяет работать при ограниченных подачах жидкости. Расширение газа при выходе аэрированной жидкости из отверстий долота способствует охлаждению забоя и участков контакта с ним шарошек, тем самым повышая их долговечность. Эти факторы регулируются степенью аэрации раствора, т. е. соотношением газовой и жидкой фаз при нормальной температуре и давлении. Количество воздуха, необходимого для снижения удельного веса воды или бурового раствора, и достигаемая при этом степень аэрации могут быть рассчитаны по номограммам [43, 89]. Часть газовой фазы при повышенных давлениях растворяется. Для идеальных газов растворимость в жидкостях при изотермических условиях, согласно закону Генри, пропорциональна давлению, а для воздуха как смеси газов — II закону Дальтона, т. е. пропорциональна парциальному давлению каждого из газов. Даже при давлениях порядка 200—300 кгс/см^2, соответствующих глубинам 2,0—3,0 тыс. м, в воде может раствориться не более 3,5—5,0 объемов воздуха, а при минерализации или повышении температуры еще меньше. Американская практика считает, что эффективны лишь высокие степени аэрации, не ниже 30—40 [64]. Влияние растворимости при этом невелико и им можно пренебречь. Еще большая

степень аэрации отрицательно сказывается на выносе шлама из-за разделения фаз и оттеснения жидкости к периферии воздушного потока. В этом случае шлам, смоченный небольшим количеством жидкости, превращается в неудобообрабатываемую массу, прилипающую к стенкам скважины и бурильным трубам [6].

Анализ эффективности аэрированных растворов и их преимуществ был произведен М. А. Гейманом и В. И. Мусиновым [13]. Эти преимущества по сравнению с продувкой воздухом сводятся к возможности бурения в присутствии водопроявляющих пластов; уменьшению опасности выбросов и обвалов, так как удельный вес аэрированных растворов может быть увеличен (до 1 гс/см^3 и более); облегчению исследования шлама, выбуриваемого в виде обломков, а не пыли; упрощению герметизации устья скважин; снижению пожаро- и взрывоопасности.

Преимуществами аэрированных растворов перед обычными буровыми растворами являются: снижение гидростатического давления и соответственно улучшение буримости; ускорение освоения скважин; повышение энерговооруженности турбобуров и долот при сохранении или даже уменьшении мощности на насосах; повышение механической скорости и проходок на долото, хотя и меньшее, чем при продувке воздухом или газом, но большее, чем при промывке буровыми растворами или водой; сокращение осложнений из-за поглощений бурового раствора.

Используется главным образом последнее преимущество, и аэрированные растворы применяются в основном как средство преодоления поглощений.

Применение аэрированных растворов сопряжено с некоторыми недостатками и затруднениями. К ним относятся: усложнение технологической схемы буровой и увеличение ее энергоемкости в связи с установкой компрессоров; необходимость работ по обвязке и герметизации устья; трудность регулирования свойств и показателей аэрированных растворов; нецелесообразность аэрирования при необходимости утяжеления; повышение коррозионного износа вследствие окислительного действия воздушной фазы. Последнее особенно усиливается в минерализованных средах. Для борьбы с коррозией применяется обработка известью, повышение pH до 12—12,5, а также введение хроматов цинка, фосфатов в количествах не менее 75 мг/л. Высокий уровень коррозионной защиты (до 90%) достигается комбинированной обработкой известью и бихроматом натрия (1500 мг/л) при pH не менее 12.

При проходке зон поглощений и вскрытий продуктивных пластов полезным может быть и химическое аэрирование — вспенивание добавками ПАВ. Несмотря на низкую степень аэрации (до 1 м^3/м^3), преимущества этих растворов в их большей стабильности, лучших реологических и фильтрационных свойствах, возможности обходиться без компрессоров и специального оборудования [12]. Применение подобных растворов осложняет снижение производительности насосов, вынужденных работать на сжимаемой жидкости.

Буровые растворы с малым содержанием твердой фазы

Промежуточное место между обычными глинистыми растворами и водой занимают растворы с малым содержанием твердой фазы, зачастую неправильно называемые малоглинистыми. Эффективность их определяется улучшением буримости при условии, что это не вызовет каких-либо осложнений нормальной проводки скважин. Предпосылкой применения растворов с малым содержанием твердой фазы и соответственно малым удельным весом является попытка преодолеть угнетающее действие гидростатического давления на забой.

Ухудшение буримости, связанное с упрочнением пород при повышении гидростатического давления, характеризует рис. 77. Особенно возрастает это влияние у пластичных пород (глины, глинистые сланцы), поэтому необходимо значительно увеличивать осевые нагрузки, соответствующие применяемым при бурении в крепких породах [8]. Однако даже при равном удельном весе и небольшой вязкости растворов, обеспечивающей хорошую очистку забоя, увеличение содержания твердой фазы неминуемо снижает скорость бурения. Это может быть связано со снижением эффективности динамических импульсов долота из-за буферного действия глинистой прослойки между ним и породой [15], меньшей турбулизацией потока в призабойной зоне, а также с зависимостью забойной фильтрации и соответственно буримости от концентрации твердой фазы, ее дисперсности и гидрофильности [70].

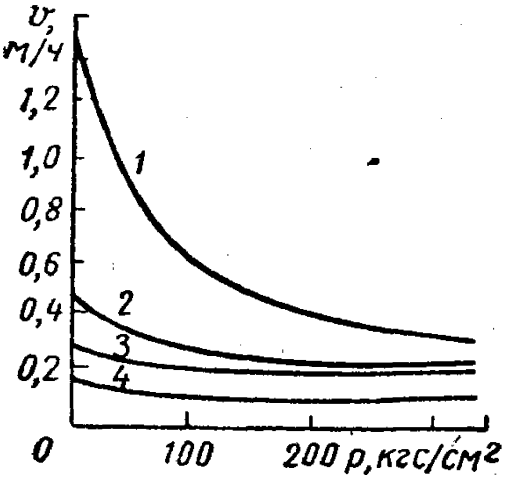


Рис. 77. Влияние гидростатического давления на буримость [8].
1 — сланец; *2* — известняк; *3* — песчаник; *4* — доломит.

Опыт показал, что уменьшение концентрации твердой фазы ниже 15% уже начинает давать эффект, который особенно усиливается при содержании ее менее 7%. Однако требования достаточной вязкости, удельного веса и умеренной водоотдачи находятся в противоречии с необходимостью снижения содержания твердой фазы. Оптимум лежит между 3 и 5%, но не может превышать 7%. С этой точки зрения предпочтительно повышать удельный вес растворов с помощью малых добавок утяжелителя, а не большими количествами твердой фазы низкого удельного веса (глины, мела, известняка и т. п.).

Преимуществами растворов с малым содержанием твердой фазы являются также бóльшая устойчивость ствола, чем при бурении на воде, меньший износ долот и бурового оборудования, снижение опасности прихватов, крутящего момента и гидравлических сопротивлений, лучшее качество цементирования.

В этих рецептурах полезно введение нефтяного компонента, улучшающего смазочные свойства и позволяющего вследствие образования более прочных сопряженных структур снизить содержание твердой фазы зачастую до 2—3%. Такие эмульсионные растворы, стабилизированные небольшими количествами эмульгаторов, например эфиров таллового масла и защитными реагентами, широко распространены в США под названием «молочных эмульсий» [25]. С их помощью скорости бурения, как показал Э. Мак-Ги, могут быть значительно повышены.

Обработка растворов с малым содержанием твердой фазы высокоэффективными защитными реагентами позволяет разбавлять их без ухудшения водоотдачи и других показателей. Еще более эффективно, как показал Т. О'Брайен, а также Ф. Гайе [74], ингибирование растворов за счет солей морской воды, известкованием и засолением. Эти растворы дают более крупный и легче осаждающийся шлам.

Введение соли помимо ингибирования позволяет утяжелять раствор, удельный вес которого таким образом может быть поднят с 1,01 до 1,21 гс/см^3 [52], но при этом увеличивается расход защитных реагентов и эмульгаторов. Э. Мак-Ги указывает, что ежесуточные добавки, обеспечивающие постоянство свойств бурового раствора, на 160 м^3 (1000 барелей) в среднем составляют 800 л дизельного топлива, 19 л эмульгатора и 6,8 кг КМЦ. В качестве эмульгатора в этой рецептуре был применен полиоксиэтилированный сорбитановый эфир таллового масла («тримулсо»).

В конце 50-х годов в штате Техас (США) стали популярны растворы, содержащие 1—2% бентонита, 9—12% соли, 0—25% нефти, 0,3% крахмала и 0,15—0,30% смолы гуар, от 0 до 0,07% антисептиков, 0,15% хроматов натрия и 2,5% эмульгатора от объема добавленной нефти [68]. Как щелочной компонент для доведения pH раствора до 8 зачастую применялась известь. Водорастворимая смола гуар (реагент «ло-лос» — глава IV) являлась одновременно загущающей добавкой и реагентом, усиливающим действие крахмала. Хроматы в этой рецептуре применялись как антикоррозионное средство. Эмульгатором служил полиоксиэтилированный нонилфенол (реагент DME). Раствор указанного состава имел эффективную вязкость около 5—12 спз, $\theta_{ст}$ близкое к нулю, водоотдачу не более 10 мл. С его помощью механические скорости возрастали на 30—41%, колеблясь в пределах 2,1—9,1 м/ч. Проходки на долото повысились на 24—50%.

Существуют и неэмульсионные рецептуры, основанные на усилении пептизации глинистой фазы и улучшении реологических свойств и водоотдачи небольшими добавками (0,05—0,1%) защитного коллоида. Введение 1% кальцинированной соды более чем вдвое увеличивает пластическую вязкость 3%-ной бентонитовой суспензии (с 3 до 6,5 спз), а у 4%-ной дает практически такую же вязкость, как и у необработанного раствора с 5% бентонита (11 и 12 спз) [87]. В качестве защитных реагентов применяют различные водорастворимые полимеры, в частности, гидролизованный полиакриламид. В подоб-

ных полимер-бентонитовых суспензиях в качестве загущающей добавки и защитных реагентов перспективно применение и других коллоидальных продуктов — высоковязкой КМЦ, ГЭЦ (низкоэтерифицированной КМЦ с большим содержанием гелевой фракции), высоковязких марок гипана, растительных смол, например гуара.

Главным в проблеме растворов с малым содержанием твердой фазы является не их получение, а предотвращение обогащения выбуриваемой породой. Поэтому, наряду с повышением требований к ингибированию, а также к тщательной и достаточно тонкой очистке от выбуренной породы с помощью отстойников, гидроциклонов и центрифуг, особое значение приобретает обработка реагентами селективного действия, стабилизирующими высокодисперсную глинистую фазу и флокулирующими грубодисперсную фракцию. В качестве реагента, обеспечивающего подобное действие, в США и Канаде получил распространение сополимер винилацетата и малеинового ангидрида с торговым названием «бенекс» [83, 86]. Полезным свойством его является также способность увеличивать выход раствора из бентонита, что позволяет получать исходные растворы с содержанием 2—3% бентонита. Действие «бенекса» усиливают небольшие (до 500 мг/л) добавки хлористого кальция. При большей минерализации (около 1,5% соли) действие реагента прекращается [84].

Другим ингибирующим и флокулирующим реагентом является предложенный Д. Ламмусом и Д. Андерсоном высоковязкий сополимер акриловой кислоты и акриламида, в котором соотношение между этими компонентами находится в пределах от 12 : 88 до 70 : 30. В отсутствие иона кальция достаточна обработка растворов 0,0015—0,05% реагента. В растворах с малым содержанием твердой фазы для предотвращения диспергирования выбуренной породы применяют также декстрид, биополимер ХС и реагенты с фирменным названием «дриспэк» и «экстенд».

Несмотря на все меры по флокуляции и очистке, зачастую не удается полностью освободиться от выбуренной породы. В этом случае приходится разбавлять буровые растворы добавками 1—3%-ных бентонитовых суспензий с введенными в них реагентами. Кроме того, дополнительные количества реагентов необходимо систематически добавлять в растворы вследствие поглощения их глиной и шламом и неизбежных потерь.

Растворы с малым содержанием твердой фазы хорошо зарекомендовали себя в практике бурения. На месторождении Кроссфилд (провинция Альберта, Канада) в результате применения растворов с малым содержанием твердой фазы отрабатывалось 12 долот, по сравнению с 40 долотами на скважину ранее. Почти на 60 ч сократилось время механического бурения и более чем на 10 суток длительность проводки скважин. Резко уменьшилась и стоимость растворов — с 12 до 5 тыс. долл. [86].

Наиболее эффективны растворы с малым содержанием твердой фазы в твердых, плохо переходящих в раствор породах, где механические скорости не превышают 8—9 м/ч. Большие скорости

сопряжены с появлением значительных количеств шлама, усилением самозамеса и падением эффективности бурения. Ограничивают применение этих растворов их небольшие удельные веса (в пределах 1,01—1,21 гс/см³) и не слишком малые водоотдачи. Дальнейшее утяжеление, обогащая растворы твердой фазой, существенно сказывается на буримости, а снижение водоотдачи вызывает удорожание химической обработки и падение скорости бурения.

Значительно расширяет область применения растворов с малым содержанием твердой фазы бурение с уравновешенным давлением на забой [91, 72]. Улучшение буримости при минимальных перепадах между гидростатическим и пластовым давлением делает эту технологию весьма перспективной, несмотря на усложнения, связанные с устьевым оборудованием и необходимостью тщательного наблюдения за состоянием скважины [93].

Растворы из выбуренной породы

При углублении скважины на 1000 м в зависимости от ее диаметра выбуривается от 80 до 150 т породы. Лишь часть ее удаляется в виде шлама. Оставшаяся порода диспергируется в суспензии. Даже минимальные расчеты показывают, что за счет самозамеса образуется до 50% раствора, циркулирующего в бурящихся скважинах [37].

Переход выбуренной породы в раствор имеет различную интенсивность в зависимости от свойств пород и условий бурения. К последним относятся: тип долот, способ и режим бурения и промывки, способ очистки раствора и т. п. Диспергирование шлама усиливается: при роторном способе бурения, когда колонна бурильных труб работает в скважине как глиномешалка; при недостаточной промывке, когда уже выбуренная порода подвергается на забое многократному повторному измельчению; при несовершенной очистке раствора; при высоких забойных температурах и наличии в буровом растворе пептизирующих реагентов.

Переход выбуренной породы в суспензию обусловлен структурно-механическими свойствами последней. Чем более развита ее структура, тем меньше выделяется шлама, вновь поступающего в циркуляцию, дополнительно диспергируемого насосами, турбобурами, при выходе из долотных отверстий и т. п. При этом из механической примеси и инертного наполнителя шлам превращается в активный компонент, способный создавать или усиливать структуру бурового раствора.

Во многих районах страны, в особенности южных и западных, а в последнее время и на новых площадях Западной Сибири и Казахстана, где основная часть разреза представлена глинистыми породами, углубление скважин практически полностью ведется на растворах, получаемых естественным путем из выбуриваемых пород. На Кубани и в других нефтяных районах Северного Кавказа, лишь очень небольшой объем буровых растворов готовится на поверхности. Сходное положение наблюдается в Туркмении, Азербайджане и других крупных районах буровых работ.

Зачастую глубинные глины более коллоидальны, чем карьерные, и по мере обогащения ими растворы улучшают свои показатели. Самозамес, однако, может играть и отрицательную роль. Интенсивный переход глины в раствор усиливает структурообразование и вызывает загустевание вплоть до потери подвижности. Как уже указывалось в главе V, обычное разбавление при этом малоэффективно, ведет к образованию больших объемов избыточного раствора, снижению удельного веса, а зачастую и росту водоотдачи. Поэтому, наряду с улучшением очистки от выбуренной породы и разбавлением, большое значение имеют химические методы повышения глиноемкости — применение реагентов-понизителей вязкости и ингибирование. Последнее имеет целью обеспечить возможно большую и регулируемую инертность дисперсной фазы.

Растворы, образовавшиеся путем самозамеса, существенно различаются в зависимости от состава дисперсной фазы. Если последняя в основном глинистая, то методы химической обработки не отличаются от обычных и образующиеся растворы могут быть превращены в эмульсионные, известковые и другие с помощью известных средств и методов. Поэтому рассматривать естественные растворы из глинистых пород как особый класс буровых растворов нецелесообразно.

Большее своеобразие у растворов из выбуриваемых неглинистых и малоглинистых пород. Из-за пониженной гидрофильности переход их в суспензию значительно менее интенсивен, пептизация в среде бурового раствора практически не происходит и более или менее удовлетворительно суспендируются только самые высокодисперсные фракции. Выбуривается их, однако, очень мало, что сдерживает образование естественного раствора. В этом случае эффективно обогащение его коллоидальным глинистым компонентом.

Естественные растворы из неглинистых пород получили развитие в разрезах, сложенных известняками, ангидритами, мергелями и т. п. По существу при бурении в этих породах на воде последняя уже через один-два цикла циркуляции должна рассматриваться как естественно образовавшийся буровой раствор. Удельный вес его доходит до 1,03—1,05 гс/см^3, что соответствует содержанию 50—75 г/л твердой фазы. Если не принимать мер по очистке и обновлению циркулирующей жидкости, в ней накапливается все большее количество диспергированной породы, которая может составлять до 300 г/л и более (удельный вес суспензии 1,18 гс/см^3).

В образующейся суспензии, наряду с небольшим количеством тонких фракций, содержится много грубых частиц, являющихся механической примесью. Это обусловливает седиментационную неустойчивость системы, в которой за короткое время появляется более или менее плотный осадок и почти прозрачный отстой. Подобное осаждение может происходить и в скважине после прекращения циркуляции.

Первые работы по улучшению коллоидно-химической характеристики суспензий из выбуренной породы были проведены в 1937—1940 гг. П. А. Ребиндером, Л. А. Шрейнером и К. Ф. Жигачем.

Ими было показано, что уже небольшие количества химических реагентов («понизителей твердости») заметно улучшают агрегативную устойчивость системы и интенсифицируют образование суспензии. В послевоенные годы в связи с развитием бурения на воде появились различные модификации химически обработанных естественных буровых растворов. Существенный вклад в развитие этого направления сделал С. Н. Ятров с сотрудниками [58, 59].

Применение такого рода растворов имеет ряд преимуществ. Отпадают или сокращаются большие затраты времени, труда и материалов для приготовления растворов. Вследствие однородности с проходимыми породами достигается коагуляционная устойчивость, улучшаются фильтрационные и реологические свойства по сравнению с водой. Последнее, однако, идет параллельно с ухудшением буримости, тем большим, чем выше содержание твердой фазы и меньше водоотдача.

Основной задачей превращения грубодисперсных неустойчивых взвесей в стабильные буровые растворы с заданными свойствами является повышение коллоидно-химической активности дисперсной фазы. Достигается это двумя методами, обычно применяемыми совместно и взаимно друг друга дополняющими. Первым является гидрофилизация суспензий небольшими добавками коллоидальной фазы, например бентонита. При этом в суспензии возникает достаточно прочная сопряженная структура (глинисто-карбонатная, глинисто-аргиллитовая и т. п.), включающая в себя выбуренные частицы и обеспечивающая седиментационную устойчивость и появление тиксотропных свойств [16].

Вторым методом является стабилизация системы реагентами типа карбоксиметилцеллюлоза, щелочной крахмал, лигносульфонаты и и т. п., усиливающими гидрофилизацию и способствующими структурообразованию. Их модифицирующее действие сочетается со структурообразованием самого реагента. Образование структур усиливают добавки, форсирующие лиофильную коагуляцию (жидкого стекла, солей и т. п.). При этом важно сохранить баланс между гидрофилизирующим и коагуляционным действием с тем, чтобы не направить процесс по пути лиофобной коагуляции.

Некоторые авторы предлагают улучшать неглинистые суспензии путем обогащения шламом, специально диспергируемым на поверхности и дополнительно вводимым в раствор. Для этого необходимо дооборудование буровых помольными установками. Помимо технологических и энергетических трудностей такое измельчение обычно не позволяет достичь настолько интенсивного диспергирования, чтобы возместить дефицит коллоидальной фазы. Это, в частности, показал опыт эксплуатации подобных установок в объединении Куйбышевнефть.

Эффективным растворообразующим средством является добавка самодиспергирующихся в воде неглинистых материалов, например мела. Рациональность этого была показана для ряда конкретных случаев А. Т. Левченко и Н. Х. Титаренко [40]. Такие добавки

в первую очередь предназначены для утяжеления, но из-за их инертности меловые суспензии имеют некоторые свойства ингибированных растворов и легко поддаются регулированию, что следует объяснять снижением частичной концентрации глины. Разбавление мелом снижает загущение и тиксотропию, хотя и увеличивает содержание твердой фазы. Подобный эффект иногда отмечается и на ранних стадиях утяжеления буровых растворов баритом. Несмотря на способность мела к пептизации, должного уровня коллоидальности без дополнительного введения глинистого компонента добиться все же не удается. В меловых и глинисто-карбонатных растворах должно выдерживаться соотношение мела и глины порядка 15—25 : 85—75%. Многочисленные попытки обойтись в растворах из неглинистых пород полностью без глины были мало удачны. Гидрофилизация этих растворов только средствами химической обработки оказывается слишком дорогой и нерациональной. Она оправдана лишь у систем, уже гидрофилизированных небольшими добавками глины.

Ингибированные буровые растворы

Ингибирование и виды ингибированных растворов

Пептизация твердой фазы, присутствующей в растворе, а в особенности попадающей со шламом, является одной из главных причин загустевания буровых растворов. Везде, где в разрезах присутствуют пластичные, легко размокающие породы, это вызывает значительные трудности. К большим осложнениям (осыпям, обвалам) приводит также разрушение под влиянием промывочной среды неустойчивых пород, слагающих стенки скважин.

Для борьбы с этими осложнениями широкое распространение получило ингибирование буровых растворов. Целью его является модифицирование твердой фазы, снижение ее гидрофильности и способности к пептизации. Ингибирование осуществляют путем строго дозируемой коагуляции, при которой структурообразование приостановлено на определенном уровне, а пептизация и размокание предотвращены или сильно ограничены. Избыток стабилизирующих реагентов доводит систему до состояния стабилизированного разжижения.

В ингибированных растворах глинистая фаза превращается в активный наполнитель, сохраняющий лишь тот минимум лиофильности, который обеспечивает ее агрегативную и кинетическую устойчивость. Это позволяет снизить чувствительность системы к агрессивным влияниям, коагуляционному и концентрационному загустеванию. В результате значительно увеличивается глиноемкость системы: для неутяжеленных растворов по крайней мере на 10%, а для утяжеленных — на 5%. Как видно из рис. 38, это может сократить добавки жидкой фазы, необходимой для поддержания подвижности растворов в первом случае приблизительно на 50%, а во втором на 60—70%

и соответственно снизить расход утяжелителей. Одновременно в результате ингибирования поступающей в раствор твердой фазы удельный вес повышается на 0,1—0,2 гс/см^3 без добавки утяжелителя и без ущерба для подвижности.

Наряду с повышением инертности твердой фазы и снижением ее набухания и размокания, ингибирование улучшает стабильность к агрессивным воздействиям и повышает устойчивость стенок скважин. Последнее, по В. С. Шарову, связано с влиянием среды на основные факторы устойчивости глинистых пород — уровень гидратации и ее скорость. Действуя в сторону установления осмотического равновесия между буровым раствором и гидратными слоями глинистых частиц, ингибирующие электролиты снижают уровень гидратации, а входящие в состав раствора коллоидные электролиты и полиэлектролиты замедляют ее темпы.

Техника ингибирования включает в себя многокомпонентную обработку путем введения коагулирующих агентов, регуляторов pH, понизителей вязкости, противодействующих развитию коагуляционных структур и защитных коллоидов, обеспечивающих коллоидно-химическую устойчивость системы, должный уровень лиофильности и водоотдачи. Ингибирующий эффект возрастает с усилением коагуляции, но для стабилизационного разжижения необходимо применять более активные разжижающие и защитные реагенты.

Наибольшее распространение получили кальциевые растворы различных типов, но известное применение нашло и неионное ингибирование, а также и некоторые другие растворы. Различают следующие виды кальциевых растворов:

известковые, содержащие в фильтрате 150—300 мг/л ионов кальция, источником которых является известь;

гипсовые, содержащие в фильтрате 800—1200 мг/л ионов кальция за счет введения гипса и стабилизированные хромлигносульфонатом;

хлоркальциевые — с концентрацией ионов кальция в фильтрате от 400 до 5000 мг/л, не содержащие едкого натра и стабилизированные реагентами-понизителями вязкости и защитными коллоидами.

Хотя в каждом из этих типов растворов ингибирование осуществляется ионами кальция, механизмы их ингибирования и стабилизации существенно различаются.

Известковые растворы

Начало применения известковых растворов относится к 1947—1948 гг. и знаменует собой новую ступень в технике химической обработки, характеризующуюся радикальным модифицированием глинистой фазы.

В СССР известковые растворы впервые были применены нами в Волгоградской области [23] и получили широкое распространение на Северном Кавказе, в Туркмении и других нефтепромысловых районах, главным образом в результате работ С. Ю. Жуховицкого [20], а также А. М. Пенькова, Р. Э. Рыцлина, Н. Я. Мартиросова и др.

Известковые растворы представляют собой сложные многокомпонентные системы, включающие кроме глины и воды четыре обязательных реагента: известь, каустик, понизитель вязкости, защитный коллоид. Помимо того, в состав их могут входить нефть или дизельное топливо, утяжелитель и различные добавки специального назначения.

Известь, добавляемая обычно в пределах 0,2—1,5%, в виде пушонки, кипелки, известкового молока или цемента, является коагулирующей и ингибирующей добавкой. Каустик выполняет ряд функций, из которых главные — регулирование щелочности и уровня кальцинирования. Реагенты-понизители вязкости (ССБ, квебрахо, хромлигносульфонаты и др.) ослабляют коагуляционное структурообразование. Защитные реагенты (КМЦ, КССБ, УЩР и др.) обеспечивают коагуляционную устойчивость и сохранение низких водоотдач. Наличие нерастворимого избытка извести, переходящего в раствор по мере ухода из него ионов кальция, снижения щелочности или температуры, а также повышения солености, обусловливает способность системы к некоторому саморегулированию.

Модифицирование поверхности глинистой фазы известью является следствием ионообменных, адсорбционных и хемосорбционных процессов. В главе II уже указывалось, что замещения натрия в обменном комплексе на кальций резко меняют природу глины. В условиях дефицита влаги кальцийзамещенные глины, обладая значительной энергией связи, имеют более мощную оболочку из жестко ориентированных диполей воды [47], но при избыточном оводнении гидратные слои натриевых глин в 6—7 раз толще [18]. Механические эффекты, обусловливающие набухание и размокание, связаны с осмотическим развитием адсорбционных слоев, поэтому кальцинирование существенно подавляет пептизацию глинистого материала. Переход от глин натриевого типа к кальциевому происходит практически скачком. Ряд исследователей показал, что для этого перехода достаточно заместить кальцием всего 30—40% обменной емкости [73].

Эффект известковых обработок обычно приписывают лишь ионному обмену, хотя это, как видно из имеющихся экспериментальных и литературных данных, не может быть единственной или даже главной причиной модифицирования глинистой фазы. Наши исследования механизма известкования показывают, что при обработке суспензий натриевого бентонита известью, наряду с ионным обменом, происходит ее интенсивное поглощение, сопровождающееся изменениями свойств буровых растворов (табл. 28). Этот процесс может быть разбит на три стадии:

при малых добавках извести (до 12—15 мг-экв/100 г глины) в результате ионного обмена происходит переход от натриевого к кальциевому типу замещения с вытеснением обменного натрий-иона в фильтрат, разжижением суспензии и некоторым улучшением водоотдачи;

в области средних добавок извести (20—45 мг-экв/100 г глины) происходит дальнейшее, но не окончательное вытеснение натрия из

Таблица 28

Кальцинирование 10%-ной суспензии иджеванского бентонита

Введено $Ca(OH)_2$		Определено в фильтрате, мг-экв/100 г глины		Вступило в обмен Ca^{2+}, мг-экв/100 г глины	Поглощено Ca^{2+}		Показатели буровых растворов		
%	мг-экв/100 г глины	Na^+	Ca^{2+}		мг-экв/100 г глины	% от введенного	T_{100}	θ_1/θ_{10}	B
—	—	9,0	0	—	—	—	5,4	0/30	10,5
0,017	4,6	10,6	0	1,6	5,0	65,9	4,8	0/0	6,7
0,042	11,4	10,6	0 1	1,6	9,7	85,8	5,5	0/2	6,4
0,059	16,0	12,0	0,3	3,0	12,7	80,8	5,2	14/55	10,5
0,084	22,8	16,7	0,5	7,7	14,6	65,8	8,0	49/130	12,0
0,106	28,7	19,0	0,5	10,0	18,2	64,5	«Не течет»	>200	14,2
0,169	45,6	26,0	0.9	17,0	27,7	62,0	То же	>200	>40
0 330	—	34,5	2,1	—	—	—	9,4	20/14	>>40
0,660	—	40,3	15,9	—	—	—	6,0	30/30	>>40
0,990	—	44,2	16,7	—	—	—	6,7	35/35	>40

обменного комплекса. Если в исходном бентоните имело место соотношение Na : Ca = 4 : 3, то на этой стадии известкования оно составляет 2 : 5. Это вызывает рост водоотдачи и коагуляционное загустевание, наибольшее при добавках, соответствующих пределу растворимости извести;

при больших добавках извести продолжается интенсивное поглощение ее, выходящее за пределы емкости обмена. Ему сопутствуют коагуляционное разжижение и большие водоотдачи. Однако в присутствии щелочи некоторое количество натрий-иона все же продолжает удерживаться глиной. Это подтверждают также исследования В. Гоинса и расчеты Д. Бейтла и П. Чаннея.

Введение извести и щелочи повышает pH суспензий до 11—12. Рост ионной силы растворов приводит к сжатию адсорбционных слоев и перераспределению коагулирующих ионов, скапливающихся вблизи поверхности. Химически это эквивалентно образованию на поверхности частиц менее растворимых или менее диссоциированных соединений и снижению электрокинетического потенциала. Повышение ионной силы растворов — один из важных факторов ингибирования, который действует в том же направлении, что и замещения на кальций, также вызывающие изменения структуры адсорбционных слоев.

В интервале 20—100° С количество поглощенной извести пропорционально содержанию ее в растворе, но при более высоких температурах поглощение резко усиливается (с 20—25 до 80—90%). Кинетика его в процессе термообработки и сопутствующее этому повышение прочности структур показаны на рис. 78. При нагревании

отчетливо проявляется полимолекулярный характер адсорбции извести и ее усиление (рис. 79).

Значительные поглощения извести, намного превышающие емкость обмена, лишь отчасти можно объяснить возрастанием ее вслед-

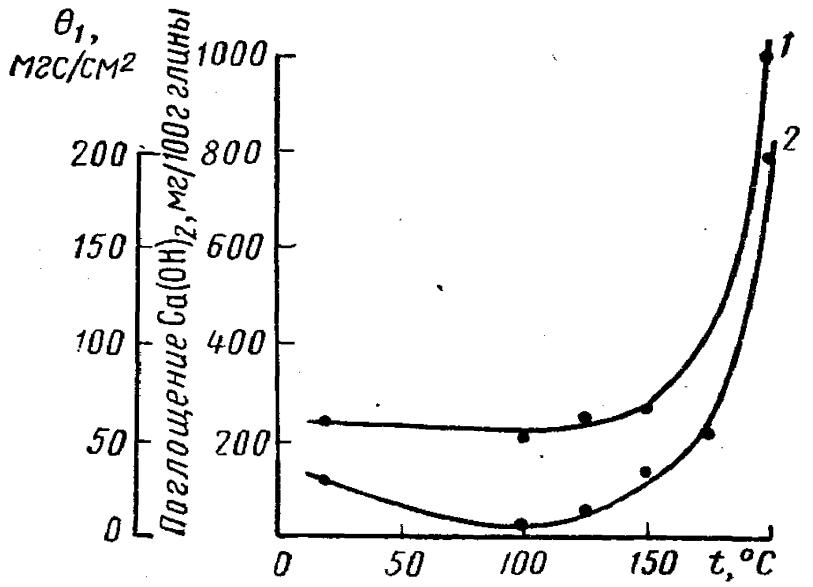


Рис. 78. Поглощение извести *1* и структурообразование *2* в суспензиях аскангеля при термообработке.

ствие повышения pH. Так, при добавках извести, в 15—20 раз превышающих растворимость, емкость обмена возрастает лишь на 10%, в то время как количество связываемой извести, как показал Ф. Д. Овчаренко с сотрудниками, в 5—6 раз больше обменной и достигает 540 мг-экв/100 г глины.

П. П. Будников [7] отмечал хемосорбционный характер поглощения извести, значительно усиливающийся при нагревании. При этом происходит ослабление связей алюминия в структуре алюмосиликатов и образование гидрокальциевых алюминатов и силикатов типа $4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 12H_2O$ и $6CaO \cdot 3SiO_2 \cdot 2H_2O$. Гидротермальное разложение глинистой фазы известковых растворов щелочью и известью было показано Г. Греем с сотрудниками, рентгенографически установившими образование анальцима ($Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 4SiO_2 \cdot 2H_2O$) и гидросиликата кальция — ксонотлита ($5CaO \cdot 5SiO_2 \cdot H_2O$). Эти гидравлически активные вяжущие обусловливают загустевание и даже затвердевание известковых растворов при высоких забойных температурах [76]. Ф. Д. Овчаренко и Э. Г. Агабальянц [48] нашли, что эти реакции, сопровождающиеся образованием гидросиликата

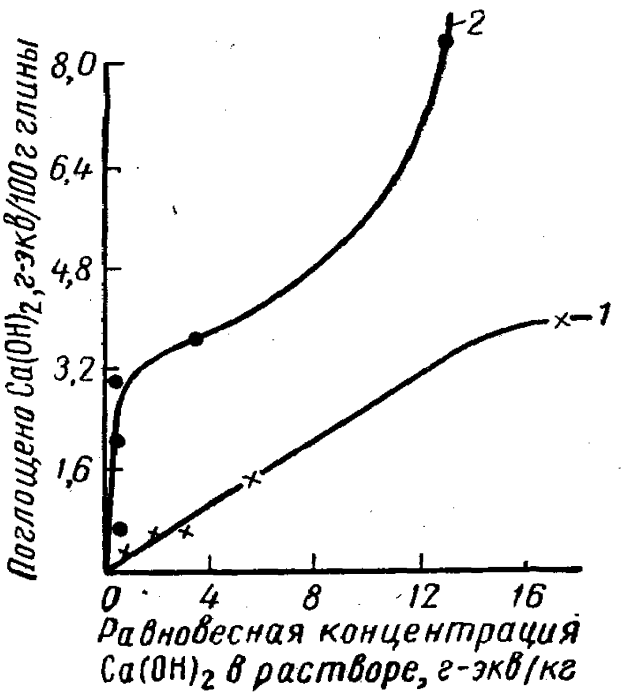


Рис. 79. Изотермы адсорбции извести асканге лем.
1 — при 20° С; *2* — после нагревания до 200° С.

кальция и кальцита, происходят и при обычных температурах. Электронная микроскопия показала, что образующиеся соединения носят поверхностный характер и не вызывают объемного изменения глинистых частиц. По нашим данным, образование на них новых соединений блокирует активные участки поверхности и снижает адсорбционную активность глинистой фазы, особенно в гидротермальных условиях. Уменьшение обменной емкости тем больше, чем выше кальцинирование (табл. 29).

Таблица 29

Влияние концентрации извести на емкость обмена асангеля

Введено $Ca(OH)_2$, %	Обменная емкость, мг-экв/100 г глины		Введено $Ca(OH)_2$, %	Обменная емкость, мг-экв/100 г глины	
	до термообработки	после термообработки при 200° С		до термообработки	после термообработки при 200° С
0	140,0	138,0	1,0	143,0	96,0
0,4	147,3	145,0	1,3	150,0	63,0
0,7	147,8	129,0	2,6	151,0	61,0

Образование поверхностных соединений является важным ингибирующим фактором. При нормальных температурах хемосорбционные реакции протекают параллельно с ионным обменом, наиболее существенным для начальных стадий ингибирования, но приобретают особое значение в забойных условиях, когда усиливаются гидротермальные процессы.

Кальцинирование глины приводит к разжижению суспензии. При нормальных температурах реологическое поведение растворов, содержащих малые добавки извести, мало отличаются от поведения растворов с большими добавками извести. Однако при нагревании избыточное кальцинирование играет отрицательную роль из-за появления конденсационно-кристаллизационных структур, образующимися на поверхности частиц гидравлически-активными вяжущими веществами. Это привело к появлению малоизвестковых растворов (рецептуры: «Континенталь» или «Коноко», «М-1» или «Магнолия») [97, 67], а также рецептуры малоглинистых известковых растворов [75].

Непременным компонентом известковых растворов является щелочь. К числу ее функций относится регулирование кальцинирования и стабилизации, повышение ионной силы. Влияние щелочи на кальцинирование обусловлено снижением растворимости извести под влиянием одноименного ОН-иона. Уже 0,4% каустика снижает растворимость при нормальной температуре на 10—12%. Еще больше она снижается при нагревании. При 100° С и содержании извести 8 г/л в растворе ее практически уже не будет.

Большое влияние оказывает также щелочь на обменные и хемосорбционные процессы. Уже указывалось, что еще К. К. Гедройц

отметил поглощение глинами щелочей. В настоящее время есть достаточно оснований утверждать, что щелочи растворяющим образом действуют на глину и взаимодействуют с окислами, входящими в ее состав. В результате поверхность глины чрезвычайно активируется, что обусловливает, например, успех хроматных обработок. Гидротермальные условия резко усиливают взаимодействие со щелочью. Термообработка при 200° С увеличивает поглощение щелочи бентонитом в 1,5 раза.

Повышение pH от добавки щелочи вызывает рост емкости обмена. Путем адсорбции метиленового голубого без отмывки его, т. е. сохраняя pH и концентрацию компонентов, было показано, что обменная емкость возрастает на величину, близкую к количеству связанной NaOH (с 70 до 82—85 мг-экв на 100 г глины). Д. Мукерджи и П. Митра потенциометрическим титрованием суспензии H-бентонита обнаружили, что емкость поглощения NaOH при pH 11 почти в 3 раза больше, чем при pH 7. Поглощение щелочи происходит сверх уже замещенной емкости, практически без вытеснения присутствующего кальций-иона (см. табл. 9). При совместном действии щелочи и извести, последняя, обладая большей энергией связи, избирательно поглощается глиной и даже вытесняет из обменного комплекса натрий-ион (табл. 30). По мере повышения концентрации щелочи кальцинирование и вытеснение иона натрия ослабляется и прекращается при добавках щелочи более 250 мг-экв на 100 г аскангеля (1%). При нагревании эти процессы вновь интенсифицируются, и в гидротермальных условиях эффективность кальцинирования значительно выше, чем поглощения щелочи. Это иллюстрирует табл. 31, показывающая также, что при совместном введении извести и щелочи и нагревании поглощение их приблизительно такое же, как и при раздельной обработке.

Таблица 30

Совместное действие NaOH и $Ca(OH)_2$ на 10%-ную суспензию саригюхского бентонита

Введено в суспензию			Всего Na^+, мг-экв/100 г глины	Найдено в фильтрате, мг-экв/100 г глины		Поглощено катионов, мг-экв/100 г глины	
$Ca(OH)_2$, %	NaOH						
	%	мг-экв/100 г глины		Na^+	Ca^{2+}	Na^+	Ca^{2+}
—	—	—	49,0	9,0	0	40,0	30,0
1,3	—	—	49,0	41,0	13,3	8,0	63,0
1,3	0,10	25,6	74,6	61,4	9,0	13,2	57,3
1,3	0,20	51,1	100,1	83,0	7,5	17,1	52,0
1,3	0,30	75,0	124,0	100,0	6,6	24,0	46,0
1,3	0,40	102,0	151,0	125,0	5,0	26,0	45,0
1,3	0,60	153,0	202,0	175,0	5,0	27,0	43,0
1,3	0,75	192,0	241,0	208,0	5,0	33,0	38,0
1,3	1,00	250,0	299,0	242,0	2,7	57,0	—
1,3	1,50	376,0	425,0	373,6	3,3	51,4	—
1,3	1,75	437,0	486,0	434,0	3,3	52,0	—

Таблица 31

Поглощение извести и щелочи асканге лем при разных температурах

Введено	Количество введенных компонентов, %	Поглощено, мг-экв/100 г глины, при температуре, °С		
		20	100	200
Раздельная обработка:				
NaOH	0,5	20	25	50
$Ca(OH)_2$	1,32	71	66	311
Итого		91	91	361
Совместная обработка:				
$NaOH + Ca(OH)_2$	0,5 + 1,32	79	94	368

Подобно извести, щелочь значительно увеличивает ионную силу растворов, сжатие диффузных слоев и перераспределение в них коагулирующих ионов. Большое влияние оказывает щелочь и на поведение реагентов-стабилизаторов. Так, действие УЩР в присутствии извести падает из-за образования нерастворимых гуматов кальция. Присутствие щелочи, пептизирующей образующиеся гуматы кальция, сдерживает этот процесс. Пептизируют щелочь и лигносульфонаты, усиливая действие ССБ. В то же время щелочная среда улучшает условия стабилизации, обусловливая оптимальные конформации молекул полимеров и активизируя поверхность глинистых частиц.

Для стабилизации известковых растворов применяются лигносульфонаты, окисленный лигнин, таннаты, полифенольные и другие реагенты. Из лигносульфонатов лучшими разжижителями являются ССБ, преимущественно кальциевая, и хромлигносульфонаты. Отечественный хромлигносульфонат — окзил зачастую позволяет упростить обработку и обойтись без реагента-понизителя водоотдачи.

Понизители вязкости известковых растворов играют роль регуляторов коагуляции. Гидрофилизация ими частиц твердой фазы, подвергшихся известково-щелочной обработке, усиливает агрегативную и кинетическую устойчивость, позволяя дозировать коагулирующий эффект. В их присутствии коагуляционное разжижение сменяется стабилизационным.

Еще больше гидрофилизируют реагенты-понизители водоотдачи — гуматы, КССБ, крахмал, КМЦ, гипан и др. Улучшая структуру фильтрационных корок, они снижают их проницаемость. В обычных случаях достаточна обработка УЩР, но при электролитной агрессии необходимо усиление защитного действия.

Существуют различные варианты известковых растворов. В Советском Союзе применяют только малоизвестковые рецептуры. Основная причина этого — стабилизация УЩР. При высоких содержаниях извести он плохо снижает водоотдачу и необходимо прибегать к более активным защитным реагентам.

Избытки извести в растворе обладают повышенной агрессивностью не только как источник необратимого кальцинирования, но и вслед-

ствие коагуляции глины при непосредственных контактах с частицами извести. При этом известковые частицы обрастают глиной и агрегируются. Появление в местах контактов высоковязких разделяющих прослоев предотвращает этот процесс.

Зачастую в качестве известкового компонента применяют тампонажный цемент. В этом случае используется образующийся при затворении гидрат окиси кальция. Такой метод удобен при отсутствии извести или неудовлетворительном ее качестве, но эффект ингибирования при этом ниже, так как не известна фактическая добавка известкующего компонента и увеличились количества высокодисперсной фазы и вызываемая ею контактная коагуляция. Это усугубляется загущающим действием продуктов гидратации цемента — гидравлически активными гидросиликатами и гидроалюминатами.

Существуют различные методы известкования, среди них раздельные обработки и введение смеси реагентов БКИ (барда — каустик — известь), заготавливаемой отдельно и доставляемой на буровые в готовом виде. Принципиальных преимуществ ни один из способов не имеет. Конечные результаты не зависят от способа обработки. Но он сказывается на стадии перехода к известковым растворам, обычно сопровождающейся загустеванием, проходящим в процессе циркуляции. Чтобы избежать этого, исходный раствор разжижают разбавленным щелочным раствором реагента-понизителя вязкости и лишь затем вводят известь. Безболезненно осуществляется этот переход в колоннах, в частности, при разбуривании цементных пробок.

А. И. Пеньков и Р. Э. Рыцлин показали, что в случае кальциевых глин переход к известковым растворам значительно легче, чем в случае натриевых.

Известковые растворы несовместимы с обработкой кальцинированной содой, фосфатами и другими реагентами, дающими нерастворимые кальциевые соли. Прекращается разжижающее действие известкования и при высоких забойных температурах. В этих условиях необходима дообработка хроматами, предотвращающими высокотемпературное загустевание [31]. Известковые растворы осложняют также применение корродирующих в щелочных средах легкосплавных бурильных труб.

Основными преимуществами известковых растворов являются: сильное и устойчивое разжижение буровых растворов; затрудненный переход в раствор выбуриваемых пород; утяжеление растворов за счет выбуриваемой породы без ущерба для подвижности; хорошее состояние ствола, сложенного набухающими глинами, и продуктивных пластов, содержащих включения этих глин вследствие затрудненной их гидратации; повышение устойчивости к агрессивным солям и цементу.

В соответствии с этими преимуществами наиболее эффективны известковые растворы при бурении в глинистых легко переходящих в раствор породах [4]. В последнее время в связи с распространением хромлигносульфонатов применение известковых растворов заметно сужается.

Хлоркальциевые растворы

Несмотря на сравнительно невысокое содержание Са-иона в фильтрате известковых растворов (порядка 300 мг/л), они обладают сильным ингибирующим действием вследствие специфического связывания CaO глиной. Но, как видно из рис. 80, больший эффект можно получить, увеличивая содержание Ca^{2+} путем введения более растворимых солей. Возрастание содержания кальций-иона в жидкой фазе раствора от 200 до 800 мг/л позволяет на 10% увеличить глиноемкость, доводя ее у обычных гидрослюдистых глин до 45% [28].

В. Вейсс разработал методику обработки буровых растворов хлористым кальцием и показал, что при этом они, помимо ингибирования, приобретают способность упрочнять неустойчивые глинистые породы [100]. Крепящий и ингибирующий эффекты усиливают по мере увеличения добавок хлористого кальция, но одновременно все больше развиваются коагуляционные процессы, сопровождающиеся ростом водоотдачи и потерей агрегативной устойчивости. В связи с этим для стабилизации необходимы реагенты с большей защитной способностью, чем гуматы (КССБ, КМЦ, сульфат целлюлозы, крахмал и т. п.), а также специальные реагенты-понизители вязкости (ССБ, хромлигносульфонаты и др.). Четвертый обязательный компонент — известь служит для регулирования щелочности, поскольку каустик в этих растворах, реагируя с хлористым кальцием, все равно образует $Ca(OH)_2$, но при этом уменьшает содержание кальция в фильтрате. Опыт показал, что оптимальные пределы pH 10—12. В случае необходимости в хлоркальциевые растворы дополнительно могут вводиться утяжелители и нефть.

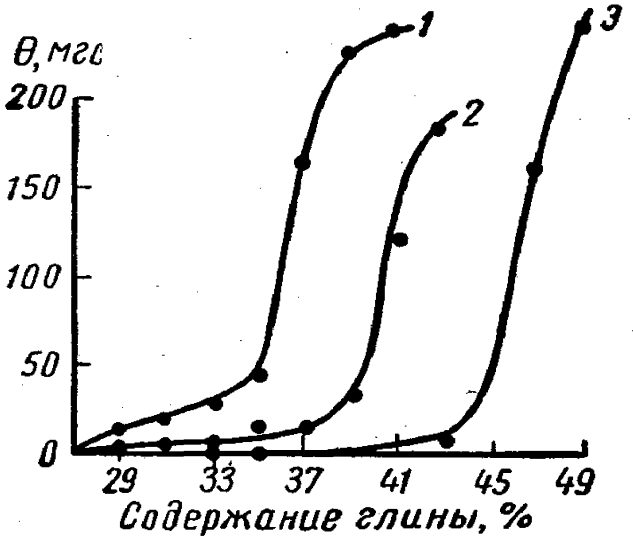


Рис. 80. Влияние кальций-иона, содержащегося в жидкой фазе бурового раствора, на глиноемкость.
1 — 0,02%; *2* — 0,04%; *3* — 0,08% Ca^{2+}.

Большое значение имеет выдерживание определенных соотношений между основными компонентами раствора. В. Вейсс и В. Хелл считают оптимальным соотношение $CaCl_2 : Ca(OH)_2 : ССБ = 1 : 3 : 3$.

Обработка суспензий хлористым кальцием в первую очередь приводит к ионообменным процессам с вытеснением из обменного комплекса ранее сорбированных катионов. На рис. 81 приведена изотерма поглощения ионов кальция Na-бентонитом, полученная путем обработки его смесями растворов с разными соотношениями хлористого натрия и хлористого кальция, но с одинаковой ионной силой, в данном случае равной 0,02 [29]. Подобная методика была предложена И. Н. Антиповым-Каратаевым и показала, что обмен и вытеснение

ионов протекают в строгом соответствии с законом действия масс, вследствие чего их можно рассматривать как химические процессы [5].

Как видно из рис. 81 и 82, с ростом концентрации кальция в равновесном растворе увеличивается адсорбция его. Искривления изотермы поглощения и зависимости отношения поглощенных катионов к концентрации их в равновесном растворе указывают на неравноценность обменных позиций на поверхности глинистых частиц и обусловленные этим затруднения ионного обмена. Однако незначительность искривления изотермы свидетельствует о сравнительно небольшой разнице энергий поглощения натрия и кальция. По И. Н. Антипову-Каратаеву, постоянство константы обмена нарушается лишь при разности энергий поглощения

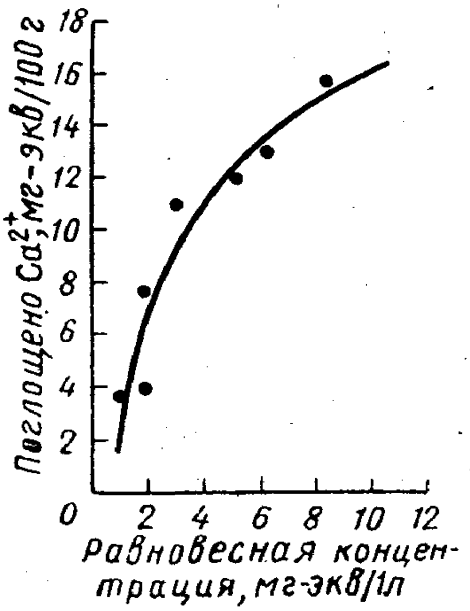


Рис. 81. Изотерма поглощения ионов кальция бентонитом.

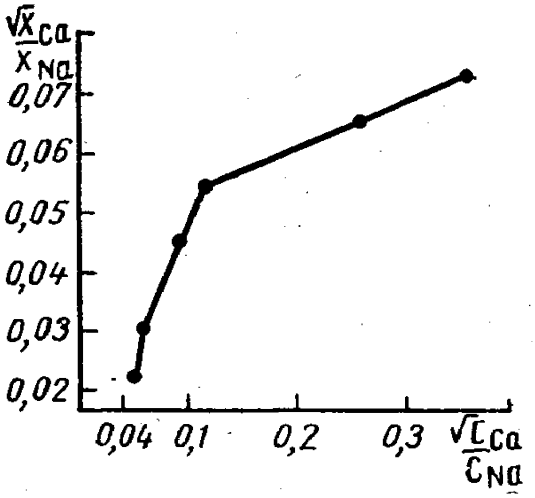


Рис. 82. Зависимость отношений поглощенных катионов к концентрации их в равновесном растворе.

конкурирующих ионов более чем в 2—3 раза. Исследуя закономерности солонцевания почв, он показал, что константа обмена Са-чернозема на натрий и константа обратного процесса практически равны ($K_{обм} = 0{,}0647$), что характеризует не столь большое превышение энергии поглощения кальций-иона.

Из рис. 83 видно, что уже небольшие добавки хлористого кальция, порядка 30 мг-экв/100 г глины, практически полностью поглощаясь, обусловливают основной объем замещений в обменном комплексе глин. При этом в равновесном растворе практически присутствует лишь вытесняемый натрий-ион. Эту стадию характеризует загустевание и небольшой рост водоотдачи. При увеличении добавок хлористого кальция наступает коагуляционное разжижение и резкое возрастание водоотдачи. В интервале добавок 0,3—0,5%, т. е. до 90 мг-экв, коагуляция максимальна. Ингибирующий эффект, обусловленный ионообменными процессами (кальцинирование), усиливает возросшая ионная сила раствора, которая на этой стадии становится основным фактором ингибирования. Переход к ней характеризует резкое возрастание содержания Ca^{2+} в фильтрате, достигающего

1000—2500 мг/л. Именно на этой стадии из-за возросшей ионной силы возникает упрочняющий эффект.

Дальнейшее увеличение содержания Са-иона, зачастую достигающее 5000 мг/л, уже не сказывается на ингибировании и нежелательно вследствие трудностей регулирования водоотдачи, реологических свойств и возрастания электропроводности. Рекомендуется доводить содержание Са-иона не более чем до 3500 мг/л [85].

Для стабилизации хлоркальциевых растворов применяют обычно ССБ, хромлигносульфонаты, КМЦ или КССБ. Преимущества последней в устойчивости к хлоркальциевой агрессии, но в большинстве случаев она вызывает вспенивание. В рецептурах хлоркальциевых растворов применимы также ПФЛХ, окисленный лигнин, крахмал, сульфат целлюлозы и другие реагенты.

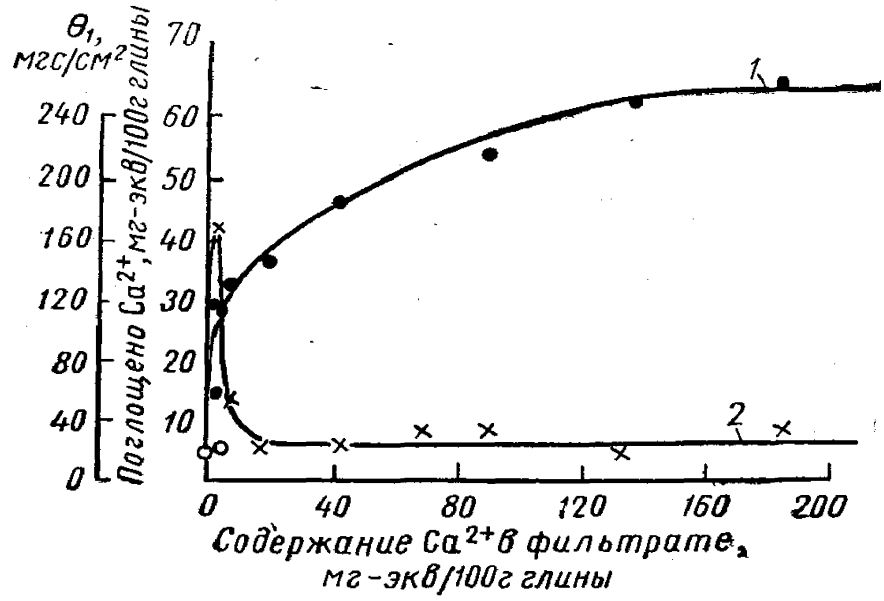


Рис. 83. Кальцинирование глинистой суспензии хлористым кальцием (*1*) и влияние его на структурообразование (*2*)

Характерно для хлоркальциевых обработок снижение pH суспензии по мере кальцинирования. Это может быть объяснено, по Б. П. Никольскому и В. И. Парамоновой, вытеснением некоторого количества Н-ионов. Добавки извести к глинистой суспензии, обработанной хлористым кальцием, повышают pH, но не влияют существенно на состав обменного комплекса и содержание кальций- и натрий-ионов в фильтрате. Как видно из табл. 32, характеризующей совместное действие хлористого кальция и извести, изменяя добавки последней, можно регулировать pH и реологические свойства растворов. Желательно поддержание в растворе некоторого избытка извести, порядка 0,25—0,5%. При этом pH в результате действия одноименного иона ниже предельной величины (12,6) и, как указывают В. Вейсс и В. Хелл, обычно лежит между 11,7—12,2. Известь улучшает крепящие действия раствора и водостойкость проходимых пород [41].

Несмотря на значительный ингибирующий эффект, главным преимуществом хлоркальциевых буровых растворов является упрочнение неустойчивых пород, теряющих прочность при контакте с жидкой фазой обычных растворов. Образцы осыпающих сланцев самодисперги-

Таблица 32

Влияние различных добавок $CaCl_2$ и $Ca(OH)_2$ на свойства 10%-ной суспензии саригюхского бентонита

Введено $Ca(OH)_2$		Определено в фильтрате, мг-экв/100 г				Показатели раствора			
		щелочность							
вес. %	мг-экв/100 г	фенолфталеин	метилоранж	Na^+	Ca^{2+}	T_{100}	θ_1/θ_{10}	B	pH
0,08% $CaCl_2$ (14,5 мг-экв/100 г глины)									
—	—	0	1,9	—	1,8	Не течет	142/>200	9,0	8,4
0,06	14,0	5,0	6,5	26,1	0,5	То же	>200	19,5	10,8
0,10	27,0	6,5	8,5		1,6	»	142/>200	27,0	11,0
0,21	56,6	21,6	29,5	44,0	2,5	7,8	37/20	>40	>12
0,30	81,0	16,2	17,3		5,9	18,2	80/40	>40	>12
0,50	140,0	39,6	44,4	44,0	18,7	8,5	14/14	>40	>12
0,22% $CaCl_2$ (39,7 мг-экв/100 г глины)									
0,05	14,0	0,4	0,4	44,0	7,4	12,0	71/71	36,0	10,4
0,10	27,0	4,0	0,3		10,7	6,8	37/21	>40	11,4
0,21	56,6	10,1	10,7	44,0	12,7	7,1	30/20	>40	11,8
0,30	81,0	11,2	13,3		14,0	12,4	36/20	>40	>12
0,50	140,0	36,0	38,5	46,0	28,8	8,9	26/26	>40	>12
0,5% $CaCl_2$ (90,2 мг-экв/100 г глины)									
0,05	14,0	0	0	46,0	42,0	6,4	30/30	>40	10,2
0,10	27,0	2,9	3,1		42,7	6,0	14/18	>40	11,2
0,21	56,6	7,9	3,6	47,0	46,9	5,9	24/22	>40	11,8
0,30	81,0	10,8	12,8		51,8	6,8	16/16	>40	>12
0,50	140,0	27,0	29,8	52,0	71,5	8,0	30/30	>40	>12

руются в пресных средах, в фильтрате известковых растворов выдерживают нагрузку до 100 г, а в фильтрате хлоркальциевых растворов, по В. Вейссу и В. Хеллу, устойчивы при нагрузке более 1000 г.

При ограниченном оводнении максимум крепящей способности совпадает с максимумом ингибирования [28]. Крепящее действие следует объяснять поэтому коагуляцией глинистых пород фильтратом хлоркальциевых растворов с последующим образованием конденсационно-кристаллизационных структур, консолидирующих ствол.

Ионная сила, а следовательно, и коагуляционные воздействия хлоркальциевых растворов намного больше, чем известковых. В результате коагуляция носит лиофобный характер и при дефиците воды вызывает псевдоконденсационное структурообразование. В этом же направлении действует и кальцинирование, поскольку частицы кальциевых глин располагаются значительно плотнее, чем натриевых, и сдерживается, по данным Д. Меринга, развитие гидратных слоев.

Упрочняющий эффект находится при этом в соответствии с представлениями Р. Грима и Ф. Катберта о связывающем действии глины и воды в формовочных массах [18].

Известь в составе хлоркальциевых растворов обусловливает конденсационно-кристаллизационное структурообразование. Причиной этого являются хемосорбционные процессы между ней и глиной, приводящие к образованию гидравлически активных гидросиликатов и алюминатов. В хлоркальциевых растворах удельный вес этих процессов усиливается вследствие реагирования извести с хлористым кальцием с образованием более растворимой и гидролитически неустойчивой хлорокиси кальция, являющейся источником извести при последующем взаимодействии с глиной.

Оводнение снижает упрочняющий эффект, ослабляя контакты между отдельными агрегатами и изменяя характер структур. Вместо прочных конденсационно-кристаллизационных структур, превращающих неустойчивую породу в монолит, образуются значительно менее прочные коагуляционные структуры. Поэтому, несмотря на упрочняющую функцию жидкой фазы, требования к водоотдаче хлоркальциевых глинистых растворов могут быть снижены лишь до известного предела. В промысловых условиях было показано, что при чрезмерных водоотдачах вновь начинается осыпание аргиллитов.

Большая эффективность хлоркальциевых растворов по сравнению с силикатно-солевыми объясняется тем, что действие последних носит поверхностный характер в отличие от объемного действия хлоркальциевых растворов, жидкая фаза которых проникает в толщу неустойчивых сланцев. Помимо значительно меньшей вязкости фильтрата хлоркальциевых растворов большую роль играет диффузия Са-ионов, характеризующихся большой поляризуемостью. При этом отмечается превышение ионодипольных сил притяжения над дипольдипольными силами отталкивания, экранирующими частицы среды, в которую эти ионы внедряются [11].

Различные рецептуры хлоркальциевых глинистых растворов получили распространение главным образом при бурении в неустойчивых породах.. Недостатком хлоркальциевых растворов является их низкая термостойкость. Нагревание стимулирует в них коагуляционные процессы, заторможенные действием защитных коллоидов. В результате уже при 100—120° С резко и необратимо возрастают водоотдачи.

Гипсовые растворы

Недостатки хлоркальциевых растворов, обусловленные их низкой термостойкостью и значительным содержанием ингибирующих ионов с высокой коагуляционной активностью, в большой мере преодолены в гипсовых растворах. Кальцинирование их также достаточно велико, концентрация Са-иона в жидкой фазе не менее 700 мг/л, что обеспечивает высокий уровень ингибирования. Дополнительным преимуществом гипсовых растворов является их более высокая устойчивость к агрессии, в особенности сульфатной и кальциевой [77].

Тем не менее, гипсовые растворы долгое время не находили применения из-за трудности регулирования их свойств в присутствии

значительных количеств сернокислого кальция [63]. Уже указывалось, что даже гидрат окиси кальция с растворимостью 0,123% вызывает интенсивное коагуляционное загустевание на начальных стадиях известкования, пока оно не предотвращено действием реагентов-стабилизаторов (ССБ). Еще большую коагуляцию обусловливает сульфат кальция, имеющий растворимость 0,202%. В этом случае защитные реагенты позволяют удерживать водоотдачу на должном уровне, но достигнуть удовлетворительного разжижения и приемлемой глиноемкости с помощью обычных реагентов не удается. Вязкость может быть снижена лишь путем разбавления. Это обстоятельство отрицательно сказалось на возможности использования гипсовых растворов, в частности утяжеленных.

Задача была решена лишь в 1955 г. после разработки и внедрения феррохромлигносульфонатов, обеспечивающих регулирование вязкости гипсовых растворов [80, 92]. С этого времени они стали получать все большее применение, оттеснив известковые рецептуры. У гипсовых растворов высокое ингибирующее действие сочетается с малой чувствительностью к солевой и температурной агрессии, небольшие водоотдачи — с низкими и устойчивыми вязкостями и прочностями структуры, легкая регулируемость свойств — с большой глиноемкостью и способностью к значительному утяжелению.

Переход к гипсовым растворам обычно не вызывает больших затруднений и производится такими же методами, как известкование. И в этом случае во избежание первоначального загустевания желательно разбавление раствора приблизительно до вязкости 35 с, после чего за один цикл добавляют 1,1—1,7% феррохромлигносульфоната и 0,15—0,3% щелочи, а за следующий цикл — 1,2—1,5% гипса и в зависимости от требований к водоотдаче — защитный реагент, например КМЦ. Улучшает растворы введение 5—10% нефти или дизельного топлива.

Гипсовые растворы имеют сравнительно невысокий pH, в пределах 8,5—10. Полезно поддержание его известью, способствующей в результате хемосорбционных процессов усилению ингибирования глины. Основной реагент гипсовых растворов — хромлигносульфонаты, помимо интенсивного разжижающего действия, обладают способностью снижать водоотдачу. Это зачастую позволяет обойтись без добавок защитных реагентов — КМЦ, КССБ, крахмала и др. [34]. Еще больше снижают водоотдачу хромлигносульфонаты в эмульсионных растворах.

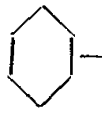
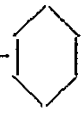
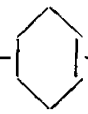
Д. Симпсон и Г. Санчец в гипсовых растворах при повышенных забойных температурах поддерживали водоотдачу около 1 мл добавкой только феррохромлигносульфоната и 10% дизельного топлива [52]. Полезным является также комбинирование хромлигносульфонатов с оксиэтилированными фенолами.

В связи с повышенной термостойкостью гелеобразование у гипсовых растворов начинается лишь около 200° С [66]. По мере нагревания способность лигносульфонатов к разжижению гипсовых растворов, в том числе эмульгированных, падает скорее, чем способность

к снижению водоотдачи [82]. Это, однако, предотвращает добавка хромпика. По литературным данным, термостойкость улучшает комбинированная обработка хромлигносульфонатами и хромгуматами [66]. Такого рода растворы сравнительно незначительно кальцинированы.

Неионные ингибированные растворы

Наряду с ингибированием, в основе которого лежат ионообменные процессы, в последние годы получают применение неионное ингибирование буровых растворов с помощью поверхностно-активных реагентов и полимеров.

Первоначально этот метод сочетался с ионным ингибированием. За рубежом с 1956 г. стали применять оксиэтилированные растворы, обеспечивающие ингибирующий эффект при высоких температурах и сравнительно небольших значениях pH [65]. Реагентами для них являются: 1) ингибирующий электролит (NaCl, $CaCl_2$, $Ca(OH)_2$, $CaSO_4$ и др.); 2) защитный полиэлектролит (КМЦ, крахмал, гипан); 3) группа неионогенных реагентов, в том числе: основное ПАВ, усиливающее ингибирующее и защитное действие (полиоксиэтилированный фенол  ; эмульгатор (полиоксиэтилированный нонилфенол $-C_9H_{19}-$  $-(C_2H_4O)_{30}$) и пеногаситель (оксиэтилированный алкилфенол $C_9H_{19}-$  $-C_2H_4O$) [81].

По данным различных авторов (Л. Лоуренса, Р. Льюиса, а также В. Топпинга и Д. Ханрата), желательными компонентами этих растворов являются дизельное топливо, а также хромлигносульфонаты, усиливающие термостойкость и разжижение.

Сочетание ингибирующего электролита с неионогенными ПАВ придает ингибированию своеобразный характер. В то время как добавки солей к глинистым суспензиям вызывают, как правило, коагуляционное загустевание, в присутствии ПАВ отмечается разжижение, особенно при перемешивании и нагревании. Однако добавка одного только ПАВ без соли не обеспечивает должного ингибирования. Усиление коагуляции сказывается на водоотдаче раствора. Ее приходится корректировать добавками защитных реагентов. Оксиэтилированные фенолы усиливают действие защитного коллоида, повышая его устойчивость при высоких температурах. В этом случае они выступают, видимо, в роли ингибиторов термоокислительной деструкции.

По Р. Бардину и Л. Винеру, поведение оксиэтилированных растворов связано с изменением характера коагуляции. Вместо структур типа «карточного домика» возникают более компактные образования по типу «колода карт» из уложенных плашмя частиц. Однако при этом

сохраняются разделяющие их адсорбционные соли и относительная подвижность в плоскостях укладки.

Своеобразие оксиэтилированных растворов в большой мере объясняется особенностями применяемых ПАВ, характеристика которых приведена в главе IV. Линейные молекулы их имеют дифильный характер. Гидрофобная часть (ароматическое ядро) заканчивается длинной этиленоксидной цепью — носительницей гидрофильных свойств. Эффективность добавки определяется соотношением между гидрофильной и гидрофобной частями молекулы, ее размерами, неионогенной природой, расширяющей допустимый диапазон pH и минерализации, гидролитической, термической и окислительной устойчивостью, обусловленной простыми эфирными связями и значительной физико-химической активностью, связанной с обилием этоксидных групп.

Механизм действия оксиэтилированных ПАВ связан с их адсорбцией на глинистых частицах [79, 49]. Рентгеновские, спектрофотометрические измерения, применение радиоактивных изотопов и другие методы показали, что адсорбция проходит с образованием монослоя, перекрывающего активную поверхность глинистых частиц. Такой сильно гидратированный защитный слой действует как барьер, ограничивающий физико-химические взаимодействия между частицами, и проявляется уменьшением пластической вязкости и предельного напряжения сдвига. Плотность укладки и интенсивность притяжения стабилизирующих слоев сохраняются на достаточно высоком уровне и при температурных воздействиях. Это позволяет поддерживать рабочую консистенцию буровых растворов при забойных температурах, доходящих до 200° С.

Расширение полезных свойств оксиэтилированных ПАВ, в частности придание им эмульгирующей и пеногасящей способности, осуществляют сочетанием нескольких фенолов и алкилфенолов различной степени оксиэтилирования.

Исследование действия неионных ПАВ подтвердило, что в качестве основного вещества, обеспечивающего ингибирующий эффект и разжижение суспензий, наиболее пригодны фенолы, этерифицированные 20—30 группами окиси этилена (ОФ-20 и ОФ-30) [30]. Дальнейшее оксиэтилирование уже нецелесообразно (табл. 33).

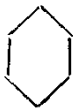
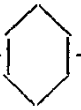
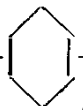
Снижает эффективность реагента введение алкильного радикала. Однако небольшая добавка нонил- (или октил-фенола) с 30 группами окиси этилена (ОП-30) улучшает эмульгирующую способность. Этот же алкилфенол с одной этоксидной группой (ОП-1), будучи растворен в основном реагенте (ОФ-20), устраняет пенообразование.

Главное назначение оксиэтилированных ПАВ — предотвращение температурного загустевания. Наиболее эффективны оксиэтилированные эмульсионные гипсовые растворы, обработанные хромлигносульфонатами. Увеличение ингибирующей добавки усиливает действие ОФ-20, но требует более интенсивной стабилизации. Добавки ОФ-20, превышающие определенный оптимум, усиливают коагуляцию

к снижению водоотдачи [82]. Это, однако, предотвращает добавка хромпика. По литературным данным, термостойкость улучшает комбинированная обработка хромлигносульфонатами и хромгуматами [66]. Такого рода растворы сравнительно незначительно кальцинированы.

Неионные ингибированные растворы

Наряду с ингибированием, в основе которого лежат ионообменные процессы, в последние годы получают применение неионное ингибирование буровых растворов с помощью поверхностно-активных реагентов и полимеров.

Первоначально этот метод сочетался с ионным ингибированием. За рубежом с 1956 г. стали применять оксиэтилированные растворы, обеспечивающие ингибирующий эффект при высоких температурах и сравнительно небольших значениях pH [65]. Реагентами для них являются: 1) ингибирующий электролит (NaCl, $CaCl_2$, $Ca(OH)_2$, $CaSO_4$ и др.); 2) защитный полиэлектролит (КМЦ, крахмал, гипан); 3) группа неионогенных реагентов, в том числе: основное ПАВ, усиливающее ингибирующее и защитное действие (полиоксиэтилированный фенол  $-(C_2H_4O)_{30}$); эмульгатор (полиоксиэтилированный нонилфенол $-C_9H_{19}-$  $-(C_2H_4O)_{30}$) и пеногаситель (оксиэтилированный алкилфенол $C_9H_{19}-$  $-C_2H_4O$) [81].

По данным различных авторов (Л. Лоуренса, Р. Льюиса, а также В. Топпинга и Д. Ханрата), желательными компонентами этих растворов являются дизельное топливо, а также хромлигносульфонаты, усиливающие термостойкость и разжижение.

Сочетание ингибирующего электролита с неионогенными ПАВ придает ингибированию своеобразный характер. В то время как добавки солей к глинистым суспензиям вызывают, как правило, коагуляционное загустевание, в присутствии ПАВ отмечается разжижение, особенно при перемешивании и нагревании. Однако добавка одного только ПАВ без соли не обеспечивает должного ингибирования. Усиление коагуляции сказывается на водоотдаче раствора. Ее приходится корректировать добавками защитных реагентов. Оксиэтилированные фенолы усиливают действие защитного коллоида, повышая его устойчивость при высоких температурах. В этом случае они выступают, видимо, в роли ингибиторов термоокислительной деструкции.

По Р. Бардину и Л. Винеру, поведение оксиэтилированных растворов связано с изменением характера коагуляции. Вместо структур типа «карточного домика» возникают более компактные образования по типу «колода карт» из уложенных плашмя частиц. Однако при этом

сохраняются разделяющие их адсорбционные соли и относительная подвижность в плоскостях укладки.

Своеобразие оксиэтилированных растворов в большой мере объясняется особенностями применяемых ПАВ, характеристика которых приведена в главе IV. Линейные молекулы их имеют дифильный характер. Гидрофобная часть (ароматическое ядро) заканчивается длинной этиленоксидной цепью — носительницей гидрофильных свойств. Эффективность добавки определяется соотношением между гидрофильной и гидрофобной частями молекулы, ее размерами, неионогенной природой, расширяющей допустимый диапазон pH и минерализации, гидролитической, термической и окислительной устойчивостью, обусловленной простыми эфирными связями и значительной физико-химической активностью, связанной с обилием этоксидных групп.

Механизм действия оксиэтилированных ПАВ связан с их адсорбцией на глинистых частицах [79, 49]. Рентгеновские, спектрофотометрические измерения, применение радиоактивных изотопов и другие методы показали, что адсорбция проходит с образованием монослоя, перекрывающего активную поверхность глинистых частиц. Такой сильно гидратированный защитный слой действует как барьер, ограничивающий физико-химические взаимодействия между частицами, и проявляется уменьшением пластической вязкости и предельного напряжения сдвига. Плотность укладки и интенсивность притяжения стабилизирующих слоев сохраняются на достаточно высоком уровне и при температурных воздействиях. Это позволяет поддерживать рабочую консистенцию буровых растворов при забойных температурах, доходящих до 200° С.

Расширение полезных свойств оксиэтилированных ПАВ, в частности придание им эмульгирующей и пеногасящей способности, осуществляют сочетанием нескольких фенолов и алкилфенолов различной степени оксиэтилирования.

Исследование действия неионных ПАВ подтвердило, что в качестве основного вещества, обеспечивающего ингибирующий эффект и разжижение суспензий, наиболее пригодны фенолы, этерифицированные 20—30 группами окиси этилена (ОФ-20 и ОФ-30) [30]. Дальнейшее оксиэтилирование уже нецелесообразно (табл. 33).

Снижает эффективность реагента введение алкильного радикала. Однако небольшая добавка нонил- (или октил-фенола) с 30 группами окиси этилена (ОП-30) улучшает эмульгирующую способность. Этот же алкилфенол с одной этоксидной группой (ОП-1), будучи растворен в основном реагенте (ОФ-20), устраняет пенообразование.

Главное назначение оксиэтилированных ПАВ — предотвращение температурного загустевания. Наиболее эффективны оксиэтилированные эмульсионные гипсовые растворы, обработанные хромлигносульфонатами. Увеличение ингибирующей добавки усиливает действие ОФ-20, но требует более интенсивной стабилизации. Добавки ОФ-20, превышающие определенный оптимум, усиливают коагуляцию

Таблица 33

Зависимость свойств буровых растворов от длины этиленоксидной цепи

(Буровые растворы содержат: глины — 35%, соли — 1,5%, ОФ — 1%, воды — 62,75%. Удельный вес растворов — 1,3 гс/см³, pH до термообработки — 8—9, после нее — 7)

Число групп C_2H_4O	Показатели растворов								
	после приготовления			после термообработки 1 ч при 95° С			после термообработки 10 ч при 200° С		
	T_{100}	θ_1/θ_{10}	B	T_{100}	θ_1/θ_{10}	B	T_{100}	θ_1/θ_{10}	B
—	«Не течет»		2,5	«Не течет»		2,7	«Не течет»		7,7
1	»		4,4	То же		—	То же		11,7
5,15	«Не течет»	33/300	3,1	»		2,7	»		8,8
13,6	34	0/6	2,9	137	3/141	5,0	57	180/234	10,2
21,1	21	0/0	2,9	46	0/3	3,8	17	96/126	11,1
31,7	23	3/3	2,7	58	0/21	3,4	13	51/120	7,7
41,7	22	0/6	3,8	95	3/90	3,1	23	135/168	9,6

и ведут к росту водоотдачи. Поэтому концентрация ОФ-20 обычно не превышает 0,05% [30].

В настоящее время оксиэтилированные ПАВ в большой мере вытеснены из практики бурения хроматами и хромлигносульфонатами, которые полнее и экономичнее решают задачу разжижения термостойких растворов.

Все больший интерес представляют, однако, полимеры, адсорбирующиеся на поверхности твердой фазы с образованием изолирующих ее («капсулирующих») слоев. Этот эффект, сопровождающийся прекращением пептизации глинистых агрегатов, равнозначен ингибированию, но в то же время обеспечивает высокий уровень защитного действия. Для такого рода полимер-глинистых растворов предложен ряд реагентов и их комбинаций на основе гуара, продуктов микробиологического модифицирования различных сахаров и крахмала, акриловых полимеров, битума и т. п. Есть указания, что образование непроницаемых пластичных корок на стенках скважины способствует повышению их устойчивости.

Силикатные буровые растворы

Для проходки обваливающихся и осыпающихся пород в СССР еще в 1934—1935 гг. были предложены силикатные растворы. Они содержали в 1 м³ раствора 0,6 т жидкого стекла, 0,1 т хлористого калия, 0,1 т хлористого натрия и до 0,015 т едкого натра. Другие варианты подобных рецептур отличаются лишь дозировками и солевым составом. В таких растворах образцы неустойчивых пород практически неограниченное время сохраняют свои размеры и форму, а зачастую даже упрочняются.

Теоретически действие силикатно-солевых растворов В. А. Каргин, Н. М. Байбаев и В. И. Касаточкин объясняли созданием растворов с упругостью пара воды, равной упругости пара воды над глиной естественной влажности. Подобные растворы исключают проникновение воды в глину, поскольку вследствие равенства упругости пара воды над глиной и раствором, они находятся друг по отношению к другу в состоянии истинного равновесия. В. С. Шаров показал несостоятельность этой концепции, поскольку не может быть речи об упругости пара над глиной, погруженной в воду, и нет соответствия между степенью гидратации глины в парах и в воде. Существенно также, что при одной и той же упругости пара степень оводнения может быть различной.

Еще до появления ингибированных растворов В. С. Шаров в серии статей 1934—1937 гг. предсказал их действие и описал его механизм. Последний применительно к силикатно-солевым растворам проявляется в уменьшении скорости гидратации вследствие гелеобразующего действия силиката натрия и уменьшении степени гидратации под влиянием ингибирующего электролита — соли.

Такие представления объясняют возникновение у разбуриваемых пород тенденции к сохранению устойчивости, но ими нельзя объяснить крепящее действие силикатных растворов. Для этого должен быть дополнительно привлечен механизм силикатирования. В соответствии с ним силикат натрия как соль очень слабой кислоты легко гидролизуется с образованием коллоидального осадка кремнегеля, цементирующего отдельные частицы. В присутствии соли усиливается выпадение на твердую фазу конденсированного поликремниевого осадка, тем большего, чем выше модуль жидкого стекла, его концентрация и температура. В результате на поверхностях раздела появляются скрепляющие конденсационно-кристаллизационные структуры.

Этому процессу способствуют взаимодействия силикатного раствора или его фильтрата с пластовыми водами, содержащими соли щелочноземельных металлов, с породами, содержащими кальций и магний в обменном комплексе, а также с отложениями солей в порах пласта. Образующиеся нерастворимые силикаты обладают значительной вяжущей и гидравлической активностью.

Процессы силикатирования широко используются в технике, например, для уплотнения и повышения устойчивости естественных и искусственных строительных камней, бетона, гипса, силикатного кирпича, для получения различных стройматериалов и деталей, при устройстве дорожных и аэродромных покрытий и т. п. [17]. В основе этих применений и крепления неустойчивых пород лежит один и тот же механизм.

Действие силикатных буровых растворов исследовали К. Бекер и А. Гаррисон. Они показали, что только в концентрированном растворе жидкого стекла отсутствуют признаки разрушения погруженных в него неустойчивых пород. Тем не менее, этот раствор неприменим из-за его высокой вязкости, достигающей нескольких пуаз.

Еще большее загущение вызывают добавки к нему глины и утяжелителя. Без ущерба для устойчивости пород вязкость его может быть уменьшена разбавлением насыщенным раствором соли.

Сочетание жидкого стекла и насыщенного рассола в соотношении 2 : 1 позволяет получать растворы приемлемой вязкости (около 30—35 спз) с нулевым предельным статическим напряжением сдвига, при минимальном удельном весе 1,44 гс/см³. Улучшение структуры и утяжеление могут производиться добавками бентонита и барита. Типовые рецептуры, получаемые при этом, приведены в табл. 34 [51].

Таблица 3

Расходы материалов на приготовление 1 м³ силикатно-солевого раствора

Компоненты	Единица измерения	Для растворов с удельным весом, гс/см³	
		1,44	2,04
Силикат натрия (на сухое вещество)	кг	467,2	370,0
Бентонит	кг	42,7	22,8
Соль	кг	108,0	85,3
Вода	л	825,0	653,0
Барит	кг	—	939,0

Силикатно-солевые растворы в СССР широкого применения не получили. Вслед за первой неглубокой скважиной, успешно пройденной в Карабулаке (Грознефть), последовали неудачи на трех скважинах в Азербайджане. Большее применение нашли они в США, где в свое время с использованием этих растворов было пробурено около 100 скважин [95].

В ряду причин, ограничивающих применение силикатных растворов, следует указать их большую водоотдачу и практически нерегулируемые реологические свойства. Обычно применяемые реагенты-понизители вязкости (фосфаты, полифенолы) не действуют на эти растворы, а некоторые из них, например ССБ, в обычных условиях даже несовместимы. Поэтому корректировка вязкости могла производиться лишь путем замены части загустевшего раствора [51]. Отрицательно сказывается и отсутствие промышленного производства жидкого стекла различных видов. Опыт показал, что наиболее пригодно жидкое стекло с кремнеземистым модулем $SiO_2 : Na_2O \approx 2$. При этом уровень полимеризации обеспечивает оптимальную вязкость и крепящую способность.

В большой мере указанные недостатки устраняет предложенное нами регулирование водоотдачи и модуля путем введения защитных коллоидов (КМЦ, крахмала и др.) и щелочи. Последняя, увеличивая содержание Na_2O, позволяет доводить модуль жидкого стекла, выпускаемого промышленностью (модуль 2,6—2,9), до оптимума. При этом снижается и вязкость бурового раствора, чему способствует

обработка защитными коллоидами, которые в соленых средах вызывают, как известно, интенсивное разжижение.

Описанный метод был применен И. Б. Аделем с сотрудниками. Первоначально стабилизация осуществлялась добавкой к бессолевым растворам или содержащим до 3% соли 1% высоковязкой низкоэтерифицированной разновидности КМЦ (так называемой ГЭЦ). Характерным для этой рецептуры является пониженное содержание жидкого стекла (10—17%), позволившее иметь в растворе значительное количество глины (15—25%) [2]. Несмотря на небольшие водоотдачи (1—10 $см^3$) и вязкости (20—40 с), эти растворы при проходке осыпающихся аргиллитов оказались недостаточно эффективными. В соответствии с данными К. Бекера и А. Гаррисона, снижение содержания жидкого стекла, особенно в отсутствие соли, не может обеспечить закрепление неустойчивых пород.

Большим недостатком силикатных растворов является их низкая термостойкость. В связи с этим И. Б. Адель с сотрудниками [3] предложили термостойкий малосиликатный глинистый раствор, примененный при бурении второго ствола одной из самых глубоких скважин Советского Союза — СГ-1 Аралсор. В этих растворах содержится всего 3—3,5% жидкого стекла, 5—10% соли и около 1% высоковязкой КМЦ (КМЦ-500).

При столь малом содержании жидкого стекла на первое место выступает его синергетическое и ингибирующее действие. Жидкое стекло усиливает защитное действие КМЦ и повышает термостойкость. Добавки 2—5% силиката натрия уменьшают термоокислительную деструкцию КМЦ. Эти величины добавок соответствуют минимуму водоотдачи, появляющемуся в буровых растворах после термообработки [3].

В настоящее время силикатно-солевые растворы практически не применяются. Главными причинами этого являются: большие расходы материалов и обусловленные этим затраты; отсутствие промышленного производства растворимых видов жидкого стекла и необходимость растворения силикат-глыбы в автоклавах; трудности применения силикатных растворов, связанные с переработкой больших масс материалов, несовместимостью с некоторыми видами добавок, необходимостью специальных мер предосторожности в процессе цементирования; трудности регулирования свойств растворов, недостаточная термостойкость и стабильность к хлоркальциевой и хлормагниевой агрессии; искажение кривых ПС при электрометрических работах; недостаточная эффективность, зачастую не обеспечивающая предотвращение обвалов и осыпей. В отличие от силикатно-солевых малосиликатные буровые растворы имеют некоторое применение.

Растворы на основе сульфит-спиртовой барды и соли

Своеобразной разновидностью ингибированных буровых растворов являются растворы на основе сульфит-спиртовой барды, содержащие большие количества соли. Эти рецептуры имели в Советском

Союзе в 50-х годах известное распространение под названием сульфит-солевые растворы. Они содержат 20—40% ССБ, 20—25% соли, воду и некоторое количество глины, в 2—2,5 раза меньшее, чем в обычных буровых растворах. Действие ССБ в соленых, близких к насыщению, растворах основано на высаживании из них коллоидно-дисперсных лигносульфонатов [22]. Даже без глины соленые, достаточно концентрированные растворы ССБ обладают значительной вязкостью, тиксотропией и весьма малой водоотдачей. Соответственно эти растворы в присутствии глины также отличаются низкой водоотдачей, достаточной структурой и высокой устойчивостью к агрессивным воздействиям.

Ингибирующий характер системы связан с тем, что в ней пептизация глины не происходит и последняя играет роль активного наполнителя. Обломки породы, погруженные в раствор, неограниченное время не рассыпаются. На основании этих наблюдений сульфит-солевые растворы стали рассматриваться как особо пригодные для проходки обваливающихся пород [54].

Промысловый опыт не оправдал возлагавшихся на эти растворы надежд [22]. Несмотря на хорошие показатели, этот тип растворов не обеспечивает устойчивости стенок скважин. Отрицательные результаты, полученные от применения ССБ с солью в различных районах (в Казахстане, Азербайджане, Туркмении, Узбекистане, на востоке Украины, в Волгоградской и Куйбышевской областях), привели к отказу от этой рецептуры. Тем не менее, в связи с представлениями о значительной перспективности буровых растворов, инертных к проходимым породам, целесообразно остановиться на сульфит-солевых растворах подробнее.

Основные недостатки этих растворов.

1. Недостаточная эффективность при бурении в неустойчивых породах. Типичен описанный М. И. Липкесом опыт проходки скв. 12 Абрамовка (Волгоградская обл.), показавший, что хотя эти растворы имели малую водоотдачу (до 2 $см^3$), они лишь замедляли осыпи аргиллитов, которые со временем даже учащались. Несмотря на длительные промывки, затяжки и недоходы инструмента были чаще и значительнее, чем в аналогичных скважинах, бурившихся с обычными растворами. Лишь отдельные рейсы долота позволили углубиться на 0,5—2 м, вследствие чего бурение этой скважины пришлось прекратить.

Для сульфит-солевых и других высокоминерализованных растворов (например силикатно-солевых) типично изменение характера осыпей. Вместо мелкочешуйчатых осколков порода выносится в виде крупных пластинок длиной до 10—15 см. Это связано с изменением механизма размокания и осмотическими процессами в аргиллитах. Проникновение жидкости и разрушение породы происходит в основном по трещинам и плоскостям напластования сланцеватых глин, что приводит к осыпанию более или менее крупных блоков. [22].

2. Резкое замедление скорости механического бурения и проходок на долото. На скв. 12 Шебелинка (Харьковская обл.) после

перехода на ССБ с солью механическая скорость упала с 1,43 до 0,41 м/ч и после прекращения обработок ССБ вновь увеличивалась до прежнего уровня. Это следует связывать с общим механизмом буримости, в частности с малой фильтрацией и высокой вязкостью фильтрата.

3. Высокие расходы реагентов и трудоемкость их применения. На скв. 12 Шебелинка для проходки 176 м было израсходовано 200 т ССБ, 100 т соли, 8 т пеногасителя. Транспортировка, хранение и переработка на буровых столь значительных количеств материалов затруднительна, требует большого количества емкостей и соответствующей их обвязки.

4. Пенистость сульфит-солевых растворов. Это вызывает серьезные осложнения для нормальной циркуляции, снижает производительность насосов и турбобуров, требует значительных расходов реагентов-пеногасителей.

5. Затруднения при проведении электрометрических работ. Высокая минерализация раствора, большая, чем пластовых вод, искажает каротажные диаграммы, в частности кривые PS.

6. Невозможность цементировок. Уже в небольших концентрациях ССБ является замедлителем схватывания цемента. При тех содержаниях ее, которые имеют место в сульфит-солевых растворах, цемент вообще не схватывается. Так, на одной скважине, которая пять месяцев после спуска колонны и цементирования находилась в консервации, при возобновлении работ выходила смесь соленого бурового раствора, барды и цемента.

Несмотря на известные преимущества сульфит-солевых рецептур — устойчивость к действию солей, ангидрита, гипса, постоянство показателей раствора и легкость их регулирования, описанные выше недостатки привели к тому, что применение их было повсеместно прекращено.

Другие ингибированные растворы

Ингибирование буровых растворов не может быть исчерпано описанными выше рецептурами и методами. Непрерывно возникают новые варианты и средства повышения инертности глинистой фазы и проходимых пород. Наибольшее распространение получило введение растворимых солей щелочноземельных металлов и их окислов. Д. Симпсон и Г. Санчец описывают опыт применения в шт. Луизиана (США) при бурении в мягких легко переходящих в раствор породах нитрата кальция в сочетании с феррохромлигносульфонатом и дизельным топливом. Содержание кальций-иона при этом превысило 3200 мг/л. Сопротивление раствора составило 0,8 ом·м и не вызывало трудностей при каротажах. Описано также применение ацетатов и формиатов кальция. Эти добавки комбинировались с обработкой ССБ для разжижения и КМЦ или крахмалом как понизителями водоотдачи [52].

Для преодоления недостатков кальциевых растворов, в частности известковых, загустевающих или даже затвердевающих при высоких

забойных температурах, предложено было ингибирование гидроокисью бария [69]. Из всех щелочноземельных металлов только гидроокись бария не вызывает значительного повышения $\theta_{ст}$ после длительной термообработки при 190° С. При бурении нескольких глубоких скважин было установлено, что хотя гидроокись бария значительно дороже извести, общая стоимость обработки ею была намного ниже средней стоимости известковых растворов.

В качестве ингибирующих агентов применяются и соли одновалентных металлов — калия и натрия. Общеизвестно ингибирующее действие соленых растворов. Пептизация глины в соленых средах весьма ограничена. Однако искусственное засоление в больших размерах вызывает значительные трудности. Нечто подобное может быть достигнуто уже с небольшими добавками соли или с морской водой. Ингибирование усиливается при этом оксиэтилированными ПАВ [81]. Т. О'Брайен рассматривает солевой компонент морской воды как вспомогательный ингибирующий агент при известковании.

Ингибирующие функции несут и термостойкие растворы, обработанные хроматными реагентами — хромлигносульфонатами, хромгуматами, хромпиком. Размокание глин при этом очень мало даже по сравнению с гипсовыми растворами [66]. Было показано, что весь хром из хромлигносульфонатов адсорбируется на глине, обусловливая ее ингибирование [35]. Некоторые авторы утверждают, что подобные рецептуры уже не требуют дополнительно кальцинирования. Однако введение небольших количеств электролитов-коагуляторов типа гипса или извести все же приводит к дополнительному улучшению растворов.

Солестойкие буровые растворы

В процессе углубления скважин неизбежно попадание в буровой раствор различных солей из проходимых пород или пластовых вод. Поэтому придание раствору устойчивости к солевой агрессии является важной технической задачей. Особенно она усложняется при проходке мощных хемогенных толщ.

В ряде случаев перспективные нефтяные месторождения представляют собой подсолевые залежи, связанные с солянокупольной тектоникой. Это относится, в частности, к Прикаспийской и Днепровско-Донецкой впадинам, ряду районов на западе Украины, Восточной Сибири, Урало-Поволжья и др.

Действие соли на глинистые суспензии имеет ряд особенностей, показанных на примере 6%-ной бентонитовой суспензии (рис. 84). Небольшие добавки соли (до 1%) вызывают интенсивное коагуляционное структурообразование, быстро сменяющееся разжижением при дальнейшем ее введении. Еще большее засоление вновь, хотя и не столь значительно, загущает суспензии. При этом отмечается тенденция к прекращению тиксотропного упрочнения.

Изменения водоотдачи не столь чувствительно отражают ход коагуляционного процесса. Небольшие добавки соли слабо сказываются на водоотдаче, заметно возрастающей лишь при солености выше 1%, а затем увеличивающейся до весьма высоких значений, порой в 8—10 раз больше, чем у исходных растворов.

Подобное поведение типично для суспензий, у которых бентонит был предварительно гидратирован пресной водой, и резко изменяется при постгидратации, т. е. когда суспензия готовится на соленой воде. В этом случае уже небольшое содержание соли ингибирует глину до такой степени, что исчезают признаки гидратации и самодиспергирования. Развитие структур имеет место лишь при очень небольших соленостях, порядка 0,25%. При большем засолонении начинается коагуляционное разжижение, достигающее предела приблизительно при содержании соли 5%. При высокой солености поступающая в раствор глина практически вообще не диспергируется. Водоотдачи суспензий, готовящихся на соленой воде, также возрастают, сначала медленно, а затем значительно быстрее, чем у предгидратированных суспензий. Предельные водоотдачи достигают уже при концентрации соли 10—15% и зачастую в 10—15 раз больше, чем у пресной суспензии.

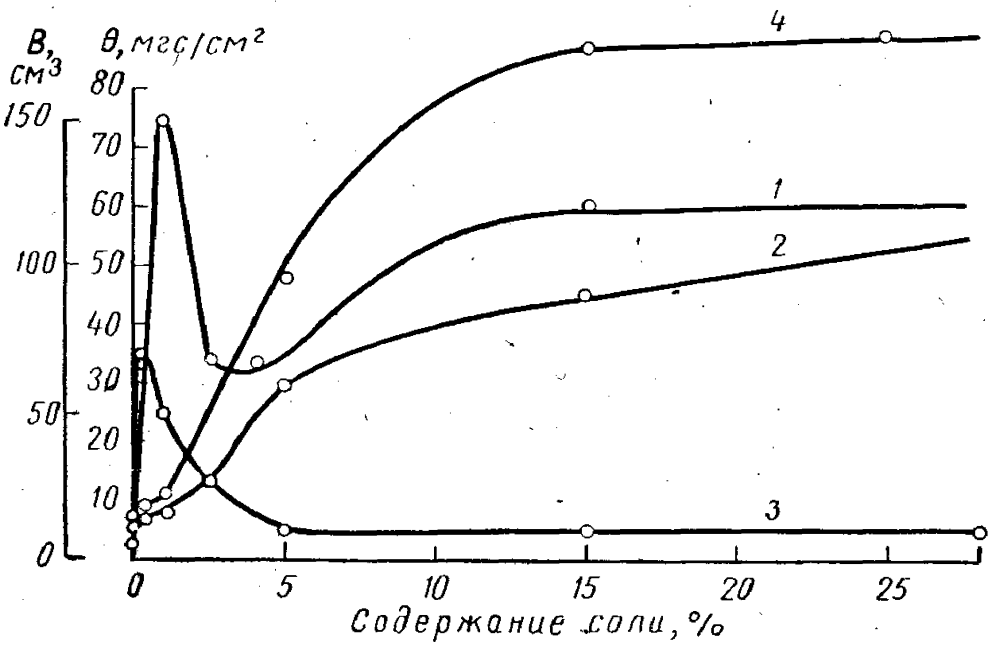


Рис. 84. Влияние соли на 6%-ную бентонитовую суспензию в условиях предгидратации и постгидратации.

1 и *2* — $\Theta_{ст}$ и водоотдача суспензии, приготовленной на пресной воде, а затем засоленной; *3* и *4* — то же для суспензии, приготовленной на растворе соли.

Процессы, происходящие при постгидратации, характеризуют также поведение выбуриваемой глины, попадающей в соленую среду. Если раствор частично не заменять или не загущать специальными методами, они приводят, в конечном счете, к коагуляционному разжижению.

Описанные отношения в реальных условиях могут существенно искажаться в зависимости от природы глины, ее концентрации и температуры. Кальцийзамещенные и небентонитовые глины менее чувствительны к соли. Это смещает порог коагуляции и влияет на реологические свойства и водоотдачу. Соответственно влияет

и содержание глины. Так, при высоком содержании глины отсутствует стадия коагуляционного разжижения, присущая разбавленным бентонитовым суспензиям в диапазоне соленостей 1—5% (см. рис. 84). Она заменяется коагуляционным загущением, прогрессирующим до некоторого предельного значения. Еще больше загущающее действие нагревания.

Засоление буровых растворов вызывает значительные трудности при проводке скважин. Даже наиболее легкий случай — небольшое засоление, вызванное пластовыми водами или проходкой засоленных пород, приводит к интенсивному загущению растворов и росту водоотдачи. Расход реагентов-стабилизаторов для преодоления этого осложнения значительно возрастает по сравнению с пресными условиями. При небольшой солености, обусловленной морской водой, идущей на приготовление растворов, для стабилизации достаточно комбинирование УЩР с повышенной щелочностью и понизителей вязкости типа ССБ, ПФЛХ, хромлигносульфонатов и т. п. При большой солености необходимы более активные защитные реагенты — КССБ, крахмал — обычно также с понизителями вязкости, из которых наиболее эффективны хромлигносульфонаты. В ряде случаев для предотвращения засолонения пластовыми водами требуется утяжеление раствора.

Усложняет борьбу с электролитной агрессией присутствие солей двухвалентных металлов, особенно хлористого кальция. Обычно практикуется осаждение его кальцинированной содой. Обеспечивает стабилизацию обработка КССБ, крахмалом, сульфоэфирами целлюлозы, хромлигносульфонатами. Сульфатная агрессия, несмотря на незначительную растворимость гипсов и ангидритов, вызывает сильное загущение и повышает водоотдачу. Большое распространение в США имело осаждение сульфатов природным карбонатом бария — витеритом (торговое наименование «ангидрокс»). В качестве осадителей могут применяться также кальцинированная сода и фосфаты. В настоящее время задача борьбы с сульфатной агрессией радикально решена применением хромлигносульфонатов.

Значительно сложнее поддерживать рабочие свойства буровых растворов при проходке мощных соляных пластов. Сами по себе соли легко разбуриваются с высокими механическими скоростями. Основные трудности обусловлены:

растворяющим действием буровых растворов и кристаллизацией из них солей при снижении температуры;

пластическим течением солей, вызывающим сужение стволов и смятие обсадных колонн;

коагуляцией буровых растворов, усугубляемой высокими забойными температурами;

стабилизационным разжижением насыщенных солью суспензий, обработанных защитными коллоидами, сопровождающимся потерей кинетической устойчивости и способности к утяжелению.

Растворение солей происходит даже при циркуляции насыщенных рассолов вследствие увеличения растворимости при повы-

шенных забойных температурах. При 100° С растворимость каменной соли на 7% больше, чем при 0° С. Раствор, насыщенный на поверхности, ненасыщен на забое и растворяет дополнительное количество соли, часть которой по мере снижения температуры выкристаллизовывается в верхних интервалах, вызывая затяжки и прихваты бурильной колонны. Еще большие температурные коэффициенты растворимости других солей. У хлористого магния при 100° С растворимость возрастает более чем на 20%, а у хлористого калия — более чем на 60%.

Кавернообразование, вызванное растворением солей и принимающее весьма значительные размеры, затрудняет промывку и цементирование скважин, создает предпосылки для затяжек и прихватов колонны. Основными мероприятиями по предотвращению растворимости являются пересыщение раствора солью и эмульгирование [33]. Избыточная соль при ее достаточной дисперсности хорошо удерживается в растворе и не удаляется в очистной системе. Однако когда даже пересыщенный каменной солью (галитом) раствор вскрывает пласт калийной соли (сильвина, сильвинита или каинита), он оказывается относительно нее ненасыщенным и вызывает интенсивное расширение ствола в этом интервале. Заранее насыщать раствор той или иной солью бывает нецелесообразно из-за малой мощности ее пропластков или не удается вследствие неизученности разреза. Затруднения вызывает и необходимость применять большое количество высокорастворимых солей. Если для насыщения растворов хлористым натрием или калием достаточно 26% соли, то для насыщения хлористым магнием необходимо уже почти 36%, а в пересчете на кристаллогидрат — более 70% соли.

По Н. С. Курнакову, в соответствии с условиями солевых равновесий растворимость может быть в большой мере подавлена комбинированием солей. Введение в насыщенный раствор более растворимой соли, содержащей одноименный ион, снижает растворимость исходной соли. В тройной системе $NaCl—KCl—MgCl_2$ содержание

Таблица 35

Растворимость индивидуальных солей и солевых смесей

При 20° С			При 100° С			Осаждение из насыщенных растворов
NaCl	KCl	$MgCl_2$	NaCl	KCl	$MgCl_2$	
26,33	—	—	28,30	—	—	—
—	25,55	—	—	36,03	—	—
—	—	35,47	—	—	42,33	—
8,13	18,87	—	16,85	21,74	—	$NaCl + KCl$
0,53	—	35,01	0,47	—	41,65	$NaCl + MgCl_2 \cdot 6H_2O$
—	0,13	36,36	—	0,50	41,75	$KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O + MgCl_2$
13,85	8,33	7,60	7,01	12,85	16,48	$NaCl + KCl$
1,88	3,23	25,44	2,00	6,40	30,11	$NaCl + KCl + KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$

в растворе 7,6% $MgCl_2$ снижает растворимость KCl до 8,33%, а NaCl — до 13,85%. Суммарное содержание солей в растворе находится при этом на уровне растворимости индивидуального хлорида калия или натрия (табл. 35).

Подавление растворимости путем добавок более растворимых солей может быть затруднено из-за их агрессивности.

Эмульгирование бурового раствора также оказывает влияние на растворимость вследствие уменьшения растворяющего объема, однако большее значение имеет модифицирующее кристаллизацию действие нефтяного компонента. При этом осаждающаяся при охлаждении соль кристаллизуется в виде мелкодисперсной фазы.

Радикальной мерой борьбы с растворением является применение растворов на нефтяной основе, не подверженных коагулирующему действию солей и инертных к проходимым породам. Использование этих растворов ограничивает необходимость заводского производства их концентратов, высокая стоимость и ряд технологических трудностей. Растворения солей можно избежать и при бурении с продувкой воздухом, но это также не всегда возможно.

Осложняет состояние ствола и пластическая деформация солей, усиливающаяся с ростом горного давления и температуры. В Прикаспийской впадине пластическое течение проявляется уже на глубине 2200—2400 м и является главной причиной смятия обсадных колонн и других тяжелых осложнений [1]. Это наблюдается и в других районах (Закарпатье, Поволжье). Для предотвращения пластического течения необходимо соблюдать равенство $\gamma_р = \alpha\gamma_п$, где $\gamma_р$ и $\gamma_п$ — удельные веса бурового раствора и горной породы, а α — коэффициент, изменяющийся от 0,4 до 1 в зависимости от глубины залегания соли. Поэтому основным средством преодоления пластического течения является утяжеление, которое может доходить до 2,0—2,2 гс/см^3. Практика бурения в солевых отложениях цехштейна в Мекленбурге (ГДР) потребовала утяжеления до 2,1 гс/см^3 [14]. Утяжеление до 1,8 гс/см^3 осуществлялось в скв. СГ-2 Биикжал (КазССР).

Своеобразной разновидностью пластического течения является размягчение и вытекание в скважину магнезиальных солей (бишофита), обусловленное их гигроскопичностью. Для этого достаточно уже нескольких часов контакта с буровым раствором. С такого рода осложнением, которое не может быть преодолено обычным утяжелением, приходится встречаться при проводке скважин в ряде районов.

Проходки сплошных солевых толщ при перекрытых надсолевых интервалах в ряде случаев успешно могут быть осуществлены на безглинистых рассолах. В Саратовской и Волгоградской областях применяются и необработанные эмульсионные глинистые растворы. Однако при перемежении хемогенных осадков терригенными, чувствительными к агрессии солей, наличии проницаемых пластов с отлагающимися на них толстыми фильтрационными корками, необходимости регулировать свойства промывочной жидкости должны при-

меняться химически стабилизированные буровые растворы с низкой водоотдачей. Это может быть достигнуто обработкой защитными коллоидами, из которых наибольшее значение имеют эфиры целлюлозы, крахмальные реагенты, биополимеры, акриловые реагенты и некоторые другие.

Уже указывалось, что действие защитных реагентов в солевых средах обусловлено адсорбцией их на твердой фазе, при этом снижается проницаемость фильтрационных корок и соответственно водоотдача. Обязательным условием является введение всей дозировки защитного реагента. Малые добавки сенсибилизируют раствор, увеличивают водоотдачу и могут привести к разделению фаз.

Применение КМЦ в соленых средах ограничивает хлоркальциевая и хлормагниевая агрессия и высокие температуры. КМЦ марки «300» термостойка до 120—140° С. У более высокомолекулярных марок — КМЦ-500, КМЦ-600 температурный предел на 20—30° С больше. Эффективность защитных коллоидов существенно улучшается при совместных обработках. Солестойкость смесей КМЦ + крахмал, КМЦ + гипан, крахмал + ССБ (или КССБ), КМЦ + + кальцинированная сода и тому подобных сочетаний более высока, чем каждого из реагентов в отдельности [21, 27, 32]. Повышают солетермостойкость растворов, обработанных КМЦ или другими защитными коллоидами, добавки щелочи (П. Ветем) и различных антиоксидантов. К их числу относится также, как показали Р. С. Лернер и Д. Е. Злотник, окисленный петролатум. Повышенную устойчивость к хлоркальциевой агрессии придают, как указывалось в главе IV, различные сульфоэфиры целлюлозы, поли-N-винилметилацетамид, а также добавки поливинилового спирта.

Значительный интерес представляет коагулирующее действие различных хлоридов. Существует определенная закономерность между радиусами гидратированных катионов или антибатными им величинами плотности электрических зарядов и влиянием их на водоотдачу. Увеличение последней свидетельствует о повышении адсорбционной активности катиона и уменьшении толщины адсорбционных слоев в результате возрастания ионной силы раствора. При этом катионы располагаются в последовательности, соответствующей лиотропным рядам Гофмейстера. Для одновалентных катионов это ряд: $Li^+ < Na^+ < K^+$; для двухвалентных: $Mg^{2+} < < Ca^{2+} < Sr^{2+} < Ba^{2+}$. Таким образом, из обычно встречающихся в промысловой практике солей хлориды калия и кальция наиболее агрессивны, а хлорид магния может даже способствовать сохранению малых водоотдач.

Стабилизирующее действие оказывает эмульгирование растворов, особенно в сочетании с химической обработкой. Эмульгирование улучшает структурно-механические, фильтрационные, смазочные и другие технологические показатели, снижает расход реагентов и повышает их эффективность. Даже без химической обработки у эмульсионных растворов в соленых средах меньшие водоотдачи и более высокая агрессивная устойчивость. В основе улучшающего

действия нефти лежит образование сопряженных суспензионно-эмульсионных структур и смазочных слоев [24]. В присутствии эмульгированной нефти исчезает сенсибилизирующий эффект, и, как видно из табл. 36, усиливается защитное действие реагентов. Эмульгирование способствует также профилактике прихватов, улучшению режимов, скоростей бурения и проходок на долото. Эти обстоятельства, так же, как уже упоминавшееся снижение растворимости солей и модифицирование кристаллизации, делают нефтяной компонент неотъемлемой составной частью солестойких рецептур.

Важной задачей химической обработки солестойких растворов является обеспечение необходимого уровня структурно-механических показателей. Это затруднено стабилизационным разжижением, для предотвращения которого применяются различные методы загущения.

Таблица 36

Солетермостойкость эмульсионных буровых растворов
(Содержание соли — 20%, асбеста 7-го сорта — 2%. Показатели растворов с индексом «а» измерены после 6-часовой термообработки)

№ раствора	Состав раствора, %			Показатели					Температура, °С
							В		
	глина	нефть	реагент	T_{100}	θ_1	θ_{10}	при обычной температуре	при термообработке	
				Крахмал					
1	15	—	2	32	10	22	2,2	—	—
1а	15	—	2	37	15	31	12,0	38,8	125
2	15	10	2	40	16	74	0,5	—	—
2а	15	10	2	«Не течет»	180	210	4,8	13,4	125
				КМЦ					
3	18	—	2	39	14	16	1,8	—	—
3а	18	—	2	30	8	15	16,0	28,0	150
4	18	10	2	«Не течет»	36	75	0	—	—
4а	18	10	2	55	12	33	1,0	11,6	150
				Гипан					
5	15	—	2	27	30	45	3,0	—	—
5а	15	—	2	9	0	0	28,0	—	200
6	15	10	2	«Не течет»		>300	1,5	—	—
6а	15	10	2	47	82	100	6,0	—	200
				Метас					
7	15	—	1	15	12	25	9,0	—	—
7а	15	—	1	8	0	0	12,0	—	200
8	15	10	1	22	120	150	9,0	—	—
8а	15	10	1	9	0	0	3,0	—	200

Вследствие трудности пентизации в ингибирующей соленой среде в присутствии избытка стабилизирующих реагентов загущение глинистой фазой затруднено, поэтому приходится прибегать к специальным приемам. Таковыми являются предварительное эмульгирование и гидратация глины, интенсивное механическое или ультразвуковое диспергирование, применение солестойких добавок типа палыгорскита, сепиолита, асбеста. Водоотдача палыгорскитовых, а особенно асбестовых суспензий велика, но дополнительно от соли не возрастает. Поэтому, если требования к водоотдаче не слишком высоки, можно обойтись без химической обработки. Структурообразующее действие этих добавок обусловлено их сильной анизодиаметричностью, а устойчивость к соли — локализацией коагуляционно уязвимых позиций в изолированных внутрикристаллических каналах [26].

В отличие от кальциевых гидрослюдистых глин, которые из-за своей незначительной коллоидно-химической активности также малочувствительны к солевой агрессии, палыгорскит, асбест и другие загущают уже при малых добавках. Критериями солестойкости являются отсутствие отстоя и неизменность водоотдачи в пресных и соленых условиях. Недостатками палыгорскита, сепиолита и асбеста являются трудности их диспергирования, требующего значительных механических усилий. Существенно и то, что в присутствии защитных коллоидов палыгорскитовые суспензии также подвержены стабилизационному разжижению.

За рубежом широко применяются солестойкие бентонитовые суспензии, обработанные большими количествами низковязкой КМЦ, порядка 3—6%. В этом случае, наряду с низкой водоотдачей, сохраняется приемлемая структура, обеспечивающая возможность утяжеления [39]. Часто используются также насыщенные солью растворы с малым содержанием твердой фазы, обычно эмульсионные, загущенные растительными коллоидами типа смолы гуар или синтетическими акриловыми полимерами [68]. Загущающим приемом является также введение предварительно гидратированной бентонитовой суспензии, в которую на каждый 1 м^3 пресной воды добавлено 15 кг хромлигносульфоната и 1,5 кг каустика.

Оправдало себя предложение Р. С. Лернер и Д. Е. Злотника создавать структуру стабилизированных солестойких растворов добавками 4—6% окисленного петролатума (смад). Наряду с улучшением структурно-механических свойств, такие добавки существенно повышают действие защитных реагентов. С этой рецептурой было успешно пробурено около 3,5 тыс. м соли в скв. СГ-2 (Биикжал).

Эмульсионные буровые растворы

Введение нефтепродуктов давно применяется для улучшения качества буровых растворов, предупреждения или ликвидации различных осложнений. Наиболее распространены эмульсии I рода — эмульгированные суспензии, в которых внешней фазой — дисперсионной

средой является вода, а в диспергированном состоянии находятся твердая фаза и нефтяной компонент. Хотя доминирующее значение имеет вмещающая полярная фаза, нефтяная добавка придает системе некоторые новые свойства. В соответствии с этим буровые растворы приобретают ряд важных преимуществ, среди которых должны быть отмечены:

общее улучшение качества, водоотдачи, реологической характеристики и коагуляционной устойчивости;

гидрофобизация выбуриваемой породы, забоя и ствола скважины, образование на них и на инструменте разделяющих смазочных пленок и, как следствие этого, улучшение буримости, уменьшение затяжек и прихватов, образования сальников, приближение диаметра ствола к номинальному;

уменьшение крутящего момента на трубах, трения при их перемещении и гидравлических сопротивлений.

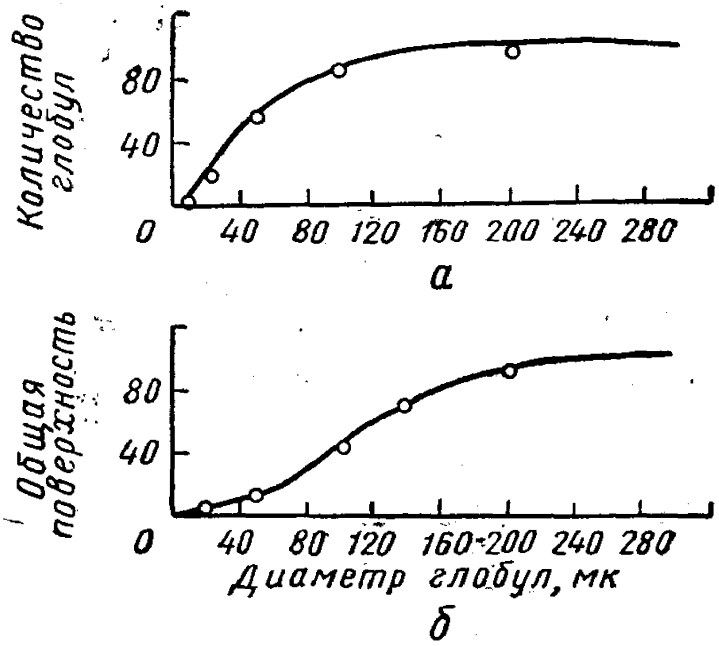


Рис. 85. Кривые распределения глобул нефти по дисперсности *а* и общей поверхности *б* (в процентах) в 8%-ной бентонитовой суспензии, содержащей 10% нефти.

Эмульсии различных типов характеризуют стабильность и дисперсность. Стабильность выражается длительностью существования глобул нефти и может определяться по отстою нефти. Дисперсность эмульсии характеризуют, исходя из микроскопических наблюдений. Для количественной оценки необходимы прямые измерения глобул. Статистически из большого числа замеров устанавливаются интегральные кривые распределения глобул по крупности и величине суммарной поверхности [24].

Основные уравнения для расчета интегральных кривых распределения:

$$Q = \frac{N \cdot 100}{N_\Sigma}\ \%; \qquad \text{(VIII.1)}$$

$$S_у = \frac{S_ф \cdot 100}{S_\Sigma} = \frac{\pi d_{ср}^2 \cdot 100}{S_\Sigma}\ \%, \qquad \text{(VIII.2)}$$

где Q и $S_у$ — относительная крупность глобул и относительная удельная поверхность их в пределах данной фракции с верхними и нижними границами диаметром d_1 и d_2 в мк; N и $S_ф$ — число глобул данной фракции и суммарная поверхность их при среднем диаметре $d_{ср} = \frac{d_1 + d_2}{2}$; N_Σ и S_Σ — общее число измеренных глобул и их усредненная суммарная поверхность.

На рис. 85 приведены типичные кривые распределения дисперсности эмульсии 8%-ной бентонитовой суспензии, содержащей 10% нефти, стабилизированной 0,25% газойлевого контакта, на основании измерения 1000 глобул. Более 90% глобул имеют размеры в пределах 10—100 мк. При усилении стабилизации дисперсность возрастает. Лучшие эмульгаторы позволяют довести ее до 2 мк. По мере диспергирования улучшаются водоотдача и смазочные свойства растворов.

Эмульгаторами нефти в буровом растворе являются как реагенты, так и сама глинистая фаза. По П. А. Ребиндеру, из различных факторов стабилизации эмульсий первое место принадлежит механическому фактору — прочности поверхностных слоев глобул [50]. Особое значение имеют поэтому твердые эмульгаторы — высокодисперсные глинистые частицы, сосредоточивающиеся на поверхностях раздела. Создаваемые ими структурированные адсорбционные слои обладают большой прочностью. Если глинистые частицы стабилизированы, то глобулы, защищенные ими, еще надежнее предохранены от агрегирования. Наряду с функцией эмульгатора, глинистый компонент в присутствии нефтяной фазы образует сопряженные суспензионно-эмульсионные структуры. Глобулы с покрывающими их глинистыми частицами становятся звеньями структурных цепей и соединяющими их узлами, что приводит к большей жесткости и прочности структурного каркаса. По этой причине эмульсионные растворы с малым содержанием твердой фазы сохраняют приемлемые структурно-механические свойства. Однако такое интенсифицирование структурообразования снижает глиноемкость растворов. Загущающее действие может оказать и увеличение добавки нефти, оптимум которой, влияющий на буримость, лежит в пределах 10—15%. Подобное загущение обычно устраняется разбавлением, но более эффективно введение понизителей вязкости или углещелочного реагента. С другой стороны УЩР, усиливая пептизацию глины и диспергирование нефтяных глобул, также в некоторых случаях может вызывать загущение. Преобладание того или другого эффекта зависит от условий. Так, если исключить влияние разбавления путем поддержания постоянной концентрации глины, возрастающие добавки УЩР приведут к загущению.

Специфика эмульсионных растворов определяется нефтяным компонентом, гидрофобизирующим поверхности раздела и создающим сопряженные суспензионно-эмульсионные структуры. Необходимо считаться и с непосредственным взаимодействием глинистой и нефтяной фаз. И. Д. Седлецкий и С. М. Юсупова установили, что межплоскостные зазоры кристаллической решетки монтмориллонита заполняются нефтью. В парах нефти межпакетные расстояния увеличиваются до 17 Å, а в самой нефти до 29 Å.

В нефти содержатся эмульгаторы гидрофобного характера. Ими являются высокомолекулярные асфальтены и смолы. Менее активны парафины, щелочноземельные нафтенаты, высокоуглеродистые твердые частицы и гидрофобизированные примеси пород, извлеченных

нефтью из пласта. Поэтому важен состав нефтяной фазы и соотношение в ней различных углеводородов. Так, асфальтены хорошо растворяются в смолах и ароматических углеводородах, образуя истинные растворы с молекулярной степенью дисперсности. В парафиновых и нафтеновых углеводородах асфальтены не растворяются и даже не набухают. В соответствии с этим их дисперсность и коллоидно-химическая активность колеблются в широких пределах. Опыты на модельных нефтепродуктах различного группового состава показали, что с повышением содержания асфальтенов или ароматических фракций получение в глинистой суспензии устойчивых эмульсий требует все возрастающих количеств гидрофильных эмульгаторов. Введение их устраняет различия эмульгируемости нефтепродуктов, выбор которых определяется технико-экономическими соображениями.

В основе эмульгирующего действия лежат, как указывалось, механические свойства защитных оболочек нефтяных глобул — их прочность и способность быстро восстанавливаться при местных повреждениях, гидратация и диффузность в дисперсионной среде. Важную, но менее значительную роль играет поверхностная активность эмульгаторов. В некоторых случаях весьма активные ПАВ являются даже деэмульгаторами (этиловый и амиловый спирты, НЧК), так как, избирательно адсорбируясь, они вытесняют вещества менее активные, но с механически более прочными защитными слоями. Важной функцией ПАВ является их диспергирующее действие. Мыла, дающие прочные структурированные и сольватированные оболочки и обладающие высокой поверхностной активностью, являются оптимальными эмульгаторами, если отсутствует хлоркальциевая агрессия.

При химической обработке эмульсионных глинистых растворов применяется комбинированная стабилизация реагентами различного характера, создающими прочные защитные оболочки, гидрофобизаторами и поверхностно-активными диспергирующими добавками. Если между ними соблюдены правильные соотношения, возникают высокодисперсные эмульсионные системы, обладающие большой устойчивостью.

При достаточной концентрации и коллоидальности глинистой фазы удается получать эмульсии без химической обработки и добавления эмульгаторов. Но такие эмульсии грубодисперсны и недостаточно устойчивы. Преодолеть это можно химической обработкой. Диспергируя и стабилизируя глинистые частицы, усиливая гидрофильность глинистого компонента, химические реагенты активизируют его роль как эмульгатора и способствуют образованию прочных защитных слоев. Именно таково действие обычно применяющихся реагентов — УЩР, ССБ, КМЦ, крахмала, комплексных фосфатов и др.

У некоторых реагентов (каустик, кальцинированная сода и др.) поверхностная активность весьма невелика или вовсе отсутствует, но они оказывают интенсивное пептизирующее действие, усилива-

ющееся при взаимодействии с дополнительно вводимыми реагентами. Защитные реагенты типа КМЦ, крахмала, гипана, метаса также мало поверхностно активны, но обеспечивают устойчивость эмульсий вследствие образования высоковязких гидратированных оболочек вокруг глобул. Эти же свойства присущи гуматам, лигносульфонатам, оксилу, КССБ, обладающим, кроме того, и поверхностной активностью.

Таким образом, химическая обработка является основой успешного приготовления эмульсионных растворов, но она обеспечивает лишь определенный уровень эмульгирования. Для дальнейшего диспергирования необходимо применять специальные эмульгаторы типа мыл или других производных жирных, сульфонафтеновых и подобных им кислот. По американским данным, эти реагенты обеспечивают повышение эффективности эмульсионных растворов, позволяя вводить большие количества нефти и интенсивно диспергировать ее, улучшать смачивание инструмента нефтью и облегчать условия бурения вследствие уменьшения водоотдачи и сальникообразования, [98, 101].

Подобные эмульгаторы разделяются на три группы.

1. Поверхностно-активные анионогенные продукты на основе мыл и других производных растительных и животных жиров, таллового масла, сульфированных нефтепродуктов, а также алкиларилсульфонаты. За рубежом эти продукты имеют различные торговые наименования («олокс», «контрол эмулшн ойл», «магконайт», «сикомул», «сантомерс» и др.).

2. Оксиэтилированные продукты с различной длиной полигликолевой цепи, определяющей уровень гидрофильности молекулы. Эти реагенты также обладают значительной поверхностной активностью. Преимуществом их является неионогенный характер, обеспечивающий устойчивость к агрессивным электролитам, в частности к кальций-ионам. В США наибольшее применение имеет DME — оксиэтилированный нонилфенол, содержащий до 30 этиленоксидных групп, «стерокс», «магкомул», «контролсол» и т. п. В СССР подобными реагентами является ОП-10, стеарокс-6 и др.

3. Комбинированные реагенты первой и второй групп. В США широкое применение имеют «тримулсо» — сорбитановый эфир таллового масла, содержащий около 13 этиленоксидных групп, и близкие к нему продукты — «магкомал», «эмульсифайр», «атласэмулсо-500» и др. Сюда же относятся смеси реагентов первой и второй групп, а также эмульгаторов второй группы и обычных стабилизаторов или защитных коллоидов (УЩР, КМЦ, крахмала и т. п.).

По Шульману и Кокбайну, устойчивость системы повышается, если помимо водорастворимого эмульгатора присутствуют вещества, растворимые в дисперсной фазе, взаимодействующие с эмульгатором и образующие на обеих сторонах поверхности глобул сложную пленку, содержащую оба вещества в состоянии тесной ассоциации. Такие межфазные поверхностные комплексы дают конденсированные устойчивые пленки, которые вследствие ионизации водорастворимого

эмульгатора несут на внешней поверхности электрический заряд, являющийся дополнительным фактором устойчивости. Эти комплексы понижают также межфазное поверхностное натяжение, способствуя тем самым дальнейшему эмульгированию.

Приготовление эмульсионных растворов на буровых обычно не вызывает затруднений. Нефтяной компонент равномерно вводится в желоб или всасывающую линию насосов. Для трудно эмульгированных систем эффективна ультразвуковая обработка. Вследствие меньшей глиноемкости эмульсионных растворов после введения нефти они требуют разжижения водой или реагентами-понизителями вязкости. Вспенивание, зачастую имеющее место при эмульгировании необработанных растворов, особенно соленых, ликвидируют добавки пеногасителей или химическая обработка. Эффективность эмульсионных растворов обеспечивает систематическое поддержание заданного количества нефтяной фазы, поскольку ежесуточные потери ее со шламом из-за коркообразования и т. п. составляют 0,5—1%.

Существует несколько способов определения содержания нефти в растворе: отделение ее разбавлением или центрифугированием, в том числе с помощью деэмульгаторов, например дисолвана; измерение люминесцентным методом по эталонам или по изменению электропроводности. Эти методы, однако, не обеспечивают надежных результатов. Поэтому приходится применять более трудоемкие определения, основанные на экстрагировании и отгонке по модифицированной методике Дина и Старка [24].

Эмульгирование нефти в буровом растворе имеет как положительные, так и отрицательные результаты. К числу последних относится влияние нефтяной фазы на резину, на идентификацию кернового материала и шлама, на электрометрические работы. Известно, что нефтепродукты агрессивно воздействуют на резину, вызывая ее набухание и частичное растворение. Это может вызвать повреждения

Таблица 37

Влияние эмульсионных глинистых растворов на твердость и набухание резин

Содержание нефти, %	Показатели	Марка резины					
		93	813	С-542	С-547	3826	3825
0	Набухание, % Твердость	1,26 82	0,44 86	1,08 84	1,23 90	0,54 78	0,63 90
7	Набухание, % Твердость	1,32 81	0,78 86	1,17 81	1,45 88	0,63 78	0,63 90
15	Набухание, % Твердость	2,66 80	0,98 86	1,31 80	1,50 88	0,87 77	0,75 90
21	Набухание, % Твердость	6,31 80	1,18 86	1,41 80	1,61 88	1,02 77	0,94 90

резиновых деталей (клапанов насосов, шлангов, опор турбобуров и т. п.). Однако в эмульсионных растворах, содержащих не свободную, а глобулярную нефть, влияние ее не носит столь разрушительного характера. В эмульсионных растворах при нормальных температуре и давлении в статических условиях измерялись набухание и твердость (по Шорру) шести видов резины: № 93 — на натуральном каучуке, применяемой для бурового оборудования; № 813 — маслобензостойкой, на основе акрилнитрильного каучука марки СКН-26; С-542 — маслостойкой, на основе смеси каучуков СКИ-40 и нейтрита; С-547 — на основе нейтрита, менее маслостойкой; № 3825 — маслобензостойкой, на акрилнитрильном каучуке СКН-40 с твердостью 65—75. Наполнителем последней, в отличие от образца № 3825, служит кроме сажи мел. Эта марка резины применяется в опорах турбобуров. Результаты измерений набухания по привесу образца через 48 ч и твердости (по твердомеру ТМ-2) приведены в табл. 37.

Из табл. 37 видно, что в эмульсионных растворах набухание резины как серийной (№ 93), так и маслобензостойких незначительно, а твердость практически не изменяется. Это согласуется с данными проведенного в США обследования, показавшими, что на 81 скважине, где применялись эмульсионные растворы, лишь в пяти случаях требовалась более частая замена поршней и клапанов насосов [88]. Эти случаи следует объяснить чрезмерным содержанием ароматических углеводородов в нефтяном компоненте (анилиновая точка менее 68° С) и нестабильностью эмульсии.

Специально исследовалось влияние эмульгированной нефти на интерпретацию электрометрических измерений. Измерения удельных сопротивлений различных эмульсионных буровых растворов и их фильтратов показали, что даже при значительных количествах нефтяной фазы удельное сопротивление возрастает очень мало из-за нахождения нефти во внутренней фазе, непосредственно не участвующей в переносе тока [24]. Увеличивает электропроводность также усиление структурообразования [57]. Развитие сопряженных суспензионно-эмульсионных структур и числа контактов уменьшает диэлектрические свойства нефтяной фазы.

Небольшое в общем возрастание удельного сопротивления эмульсионных растворов, нефтяная фаза которых не влияет на электропроводность фильтратов, исключает затруднения при каротажах. Промысловый опыт применения эмульсионных буровых растворов показывает, что даже при весьма значительных добавках нефти (более 25%) кривые PS не искажаются и каротаж можно проводить, используя обычные зонды. В США из 73 обследованных скважин ни в одной эмульсионные растворы не повлияли на результаты электрокаротажей [88].

Несколько большие трудности возникают при интерпретации нефтеносности шлама и кернового материала скважин особенно отбираемого боковыми грунтоносами. В этих случаях следует применять нефти с иным люминесцентным свечением, чем у местной нефти,

или добавлять депрессоры люминесценции. Более радикально применение дизельного топлива. При освещении ультрафиолетовым излучением с длиной волны 3650 Å сырые нефти флуоресцируют желтым, молочно-желтым или желто-коричневым цветом, а дизельное топливо бледно-голубым. Дополнительную информацию дает газовый анализ. Видимо, наиболее эффективно применение нефлуоресцирующей нефти, у которой удаляются все летучие и реакционноспособные углеводороды и остаются лишь бесцветные, нелюминесцирующие парафины и нафтены. Опыт бурения 100 скважин в Южной Луизиане показал, что стоимость растворов увеличивается при этом всего на 800 долл. по сравнению с буровыми, на которых применяются обычные эмульсионные растворы [61]. Эмульгирование дизельного топлива не вызывает трудностей и при газовом каротаже. Обычно уровень газосодержания у такого раствора несколько выше, чем у неэмульсионного, но величина его постоянна. При вскрытии газового горизонта на диаграмме отмечается скачок, который является функцией количества газа и не зависит от наличия в растворе нефтяной фазы [151].

Отдельно изучался вопрос о влиянии нефтяной фазы на трение бурильной колонны и механических свойствах эмульгированных паст. Было показано, что добавка уже 5% нефти в несколько раз снижает прочность фильтрационных корок, резко уменьшает коэффициент трения и адгезию [36]. Еще интенсивнее действует эмульгирование окисленного петролатума (глава VI).

Более сложные зависимости были получены при исследовании эмульгированных паст, моделирующих массы, образующиеся в призабойной зоне из осевшей или осыпавшейся породы. Как известно, фазовая нефть, введенная при нефтяных ваннах, распространяясь между отдельными комками, ослабляет забойную пробку, способствуя извлечению колонны. Измерения $\theta_{ст}$ методом аксиального смещения цилиндра, по М. П. Воларовичу и Д. М. Толстому, показали, что прочность масс без нефти значительно больше, чем эмульгированных. Но у последних по мере размокания глины и превращения ее в пастообразную массу прочность структур прогрессирует, и при достаточной концентрации твердой фазы становится больше, чем у масс без нефти. При больших добавках нефти начальное напряжение сдвига мало, но впоследствии быстро увеличивается. Вследствие развития сопряженных эмульсионно-суспензионных структур упрочнение это прогрессирует по мере увеличения содержания нефти.

Для буровиков, привыкших считать, что добавки нефти всегда являются средством ослабления прихватов, подобное упрочнение забойных пробок является неожиданным. Г. Р. Кисин указал, что с фактами усиления затяжек и прихватов иногда приходится сталкиваться. Это может отмечаться через некоторое время после добавления нефти и диспергирования ее в глинистой пасте на забое. Таким образом, нефть эффективна при борьбе с прихватами, когда она действует как самостоятельная фаза и не распределена в системе с образованием эмульгированных паст. Эмульсионные растворы поэтому

нельзя рекомендовать вместо нефти для производства ванн, но они являются важным профилактическим средством, препятствующим слипанию выбуренной породы.

Важным достоинством эмульсионных растворов является их влияние на буримость и стойкость долот. Из 32 скважин, буривших в разных районах США с эмульсионными растворами, ни в одном случае не было снижения механических скоростей, в четырех случаях она оставалась неизменной и в 28 скважинах отмечалось повышение скоростей от 5 до 160%. Соответственно проходки на долото увеличились на 5—52% [88]. Аналогичные данные были получены и при промышленных испытаниях в Азербайджане и Чечено-Ингушетии [24]. Наиболее эффективны эмульсионные растворы при бурении в мягких пластичных породах. В твердых породах повышение скорости бурения и проходок на долото не превышает 5—10%.

В основе действия эмульсионных растворов лежит образование неполярных смазочных слоев на поверхностях раздела. Устраняя налипание выбуренной породы, они резко уменьшают трение на поверхности внедряющегося зубца. Удерживаясь на металле молекулярными силами, смазочный слой при нагрузке на колонну утоньшается, приближаясь к граничному, но предотвращает непосредственный контакт между металлом и породой и понижает давление, необходимое для разрушения, т. е. при данном усилии увеличивает глубину внедрения.

В соответствии с представлениями П. А. Ребиндера, Л. А. Шрейнера и К. Ф. Жигача, значительно облегчают буримость адсорбционные слои, образующиеся на внутренних поверхностях трещин зоны предразрушения. Эта теория, подтвержденная работами института им. Беттеля в США, применима преимущественно к твердым и хрупким породам. Основные положения ее сохраняются в силе и для пластичных и вязких пород, но механизм адсорбционного понижения прочности должен быть соответственно пересмотрен [24]. При хрупком разрушении гидратные пленки, в большой мере выжимаясь из микрощелей, смыкающихся при разгрузке, частично все же остаются разделяющей прослойкой, фиксирующей трещиноватость, местные напряжения и перенапряжения ослабленной породы, и облегчают разрушение при повторных нагружениях. У так называемых «понизителей твердости» этот эффект усиливается вследствие развития и закрепления адсорбционных слоев в микротрещинах. У пластичных и вязких материалов упругие деформации невелики, зона предразрушения мало развита, и жидкость, попавшая в нее, связывается на поверхности щелей, образуя оводненные, пастообразные слои. При снятии нагрузки микрощели смыкаются и «самозалечиваются» из-за слипания этих слоев. В отличие от хрупких и менее гидрофильных тел «понизителями прочности» здесь оказываются вещества, гидрофобизирующие микроповерхности раздела. Это достигается при попадании в призабойную зону нефти, которая может образовывать конденсированные мультислои значительной

толщины. Тем самым реализуются важнейшие функции понизителей прочности: предотвращение «самозалечивания» микрощелей; экранирование молекулярных сил сцепления, обусловливающих автоадгезию и восстановление сплошности; развитие микрощелей в результате двумерного давления адсорбционных слоев, капиллярного давления и расклинивающего давления тонких пленок. Последнее усиливается проникновением нефти в межплоскостные зазоры кристаллической решетки глины. Молекулярные силы, скрепляющие глинистый агрегат, при этом ослабляются, и он легко разрушается уже при небольших напряжениях. Смазочные слои на межкристаллических плоскостях способствуют их взаимному перемещению, облегчая упругие и пластические деформации.

Предложенный механизм действия нефтяной фазы в пластичных породах, как видно из главы VII, приложим и к смазочным добавкам, являющимся еще более эффективным гидрофобизирующим и смазочным средствам. Эмульгированная нефть и смазочные добавки улучшают условия работы вооружения и опор долот, увеличивая их проходку и долговечность. Большое значение имеет при этом снижение контактных температур, вызванное уменьшением трения. Улучшение смазочных свойств растворов сказывается на показателях бурения и вследствие уменьшения крутящего момента на трубах, доходящего, по данным Р. Хенкса, до 40%, а также уменьшения гидравлических сопротивлений, позволяющего при той же производительности насосов увеличить скорость циркуляции [102]. Последнее обстоятельство обусловливает повышение производительности турбобуров и долот. В этом же направлении действует обнаруженная А. Х. Мирзаджанзаде ранняя турбулизация эмульсионных растворов, усиливающая очистку забоя.

Смачивание олеофильных металлических поверхностей нефтью и образование на них жидкостных прослоек, уменьшающих перепад давления, прижимающий трубы к стенкам, способствует важной функции эмульсионных растворов — профилактике затяжек и прихватов. Образование подобных прослоек на выбуриваемой породе облегчает очистку забоя и соответственно буримость.

Эмульсионные растворы улучшают и состояние ствола. Д. Вейхерт описывает опыт применения эмульсионных растворов в США на 31 скважине, объем которых увеличился лишь на 6—11% или не изменился по сравнению с номинальным, тогда как на обычных растворах он увеличивается на 32—56% и более. Полагают, что это обусловлено общим улучшением качества растворов, их водоотдачи, реологических и других свойств. По другим данным, наличие нефтяного компонента, наоборот, может вызывать осыпи, так как облегчается скольжение глинистых сланцев по плоскостям напластования.

Противоречивые суждения существуют и по вопросу о влиянии эмульсионных растворов на освоение скважин и повышение их продуктивности. Ряд авторов указывает на положительное действие этих растворов. К. Ван Дайк пишет о 49 мелких скважинах в штате Оклахома (США), более продуктивных, чем многочисленные сосед-

ние скважины, бурившиеся на обычных растворах. В то же время Г. Перкинс [88] отмечает, что из 40 скважин на побережьи Мексиканского залива лишь в 10 продуктивность возросла, а в остальных осталась без изменений. Видимо, нет достаточных оснований утверждать об улучшении продуктивности в результате применения эмульсионных растворов. Бесспорно, однако, что ускорению освоения скважин и повышению их дебита способствует общее улучшение качества растворов, особенно их водоотдачи.

Эмульсионные растворы хорошо совместимы с различными видами химической обработки и модифицируют существующие типы буровых растворов, придавая им новые свойства. К числу эмульсионных должны быть отнесены и растворы со смазочными добавками, обладающие большой эффективностью и позволяющие в 5—8 раз сократить расходы нефтяного компонента, а также растворы с малым содержанием твердой фазы, улучшающие буримость твердых пород, где обычно эмульсионные рецептуры не дают большого эффекта.

Многочисленные преимущества эмульсионных буровых растворов обусловили широкое применение их за рубежом и в СССР. Началом внедрения этих растворов следует считать 1947 г. В США для приготовления эмульсионных растворов ежегодно расходуется до 0,5 млн. м^3 нефтепродуктов и до 1500 т различных эмульгаторов. В СССР районами массового применения эмульсионных растворов является Северный Кавказ и Туркмения. В других районах также широко практикуются добавки нефти в раствор, главным образом для профилактики прихватов, но это осуществляется несистематически и не в достаточных количествах, что соответственно сказывается на эффективности.

Технико-экономические расчеты показывают, что, несмотря на некоторое удорожание, эмульсионные растворы в конечном счете дают ощутимую экономию. Повышение стоимости обусловлено дополнительными расходами на нефтяной компонент и эмульгаторы, а в некоторых случаях на доутяжеление. Г. Перкинс [88] указывает, что при эмульгировании стоимость 1 м^3 раствора возрастает на 5—10 долл. В. Роджерс [52] считает, что для неутяжеленных растворов ($\gamma = 1{,}26$ гс/см^3) удорожание составляет 20,2 долл., а для утяжеленных ($\gamma = 1{,}8$ гс/см^3) — 26,2 долл. Наибольшие затраты связаны с эмульгатором, который, однако, не всегда необходим. При утяжелении с 1,2 до 2,4 гс/см^3 расходы на компенсацию облегчения, вызванного добавкой нефти, возрастают с 24 до 195 долл. на каждый 1 м^3 добавляемой нефти. Эти расчеты не учитывают, однако, что при переходе на эмульсионный раствор по крайней мере на 10% сокращаются затраты на приготовление нового раствора и что в соответствии с большей устойчивостью раствора и меньшей водоотдачей его снижаются расходы на химическую обработку. Затраты, связанные с переходом на эмульсионные растворы, с избытком перекрываются экономией, получаемой за счет сокращения числа рейсов и роста скоростей. Опыт применения эмульсионных растворов в южной

части Оклахомы показал, что чистая экономия в одном районе составила около 3 тыс. долл., а в другом — около 10 тыс. долл. на скважину [60]. При этом, однако, также не учитывалось значительное улучшение условий бурения.

Растворы на нефтяной основе и инвертные эмульсии

Недостаточная инертность буровых растворов на водной основе к проходимым породам во многих случаях является большим препятствием для их эффективного использования. Загрязнение нефтегазоносных коллекторов буровым раствором, его фильтратом или высокодисперсной глиной, воздействие водной фазы растворов на набухающие минералы продуктивного пласта или выпадение в порах его солей резко ухудшают нефтеотдачу и освоение скважин. Большие осложнения вызывает проходка соленосных интервалов глубоких скважин в водных средах из-за интенсивного образования каверн и коагуляции бурового раствора особенно при высоких забойных температурах. Не меньшие трудности возникают при проходке неустойчивых глинистых пород, которые разрушаются при взаимодействии с раствором или фильтратом.

Наиболее простым решением явилась бы замена буровых растворов нефтью, как это издавна практикуется при заканчивании скважин. Однако применение ее, так же как и применение одной воды, имеет свои ограничения. Отсутствие тиксотропной структуры делает невозможным утяжеление и удержание выбуренной породы при остановках циркуляции. Неограниченная фильтрация в пористые пласты и отсутствие фильтрационных корок могут обусловить большие потери нефти, а несовместимость ее с пластовой водой и атмосферными осадками приводит промывочную жидкость в негодность. Не приходится говорить о пожароопасности нефти, неприменимости ее в разведочном бурении, вредном, загрязняющем действии и т. п. В связи с этим необходимо вводить в нефть структурообразующие, коркообразующие и другие компоненты, придающие ей новые технологические свойства.

Компонентами растворов на нефтяной основе служат: нефтяная фаза, являющаяся дисперсионной средой, структурообразователь, в виде суспендированной или коллоидальной фазы, стабилизирующие вещества и, в случае необходимости, утяжелитель. Растворы на нефтяной основе можно получить непосредственно из асфальтовых нефтей обработкой их серной кислотой и последующей нейтрализацией. Выделяющиеся асфальтены, карбены и продукты конденсации смол с высокоцикличными ароматическими углеводородами стабилизируются нефтенатами — продуктами нейтрализации содержащихся в нефти нафтеновых кислот и играют роль твердой фазы. Практически, однако, содержащиеся в нефтяной фазе компоненты используются лишь отчасти и в основном применяются искусственно приготавливаемые композиции.

За рубежом, где растворы на нефтяной основе имеют наибольшее распространение, составы их засекречены. Поэтому об этих рецепту-

рах могут быть высказаны лишь соображения общего характера. Обзор составов и свойств растворов на нефтяной основе, выпускаемых в США, содержится в книге В. Роджерса [52].

Впервые растворы на основе дизельного топлива и битума были предложены в 1919 г. Д. Сваном. Эти растворы требуют обработки реагентами-стабилизаторами и зачастую утяжеления. В качестве утяжелителей применяются барит, магнетит, гематит и карбонатные материалы (мел, измельченный известняк, мука из устричных панцирей и т. д.). Коркообразующим компонентом битумных растворов является высокоокисленный битум. Он же после стабилизации мылами служит структурообразующей фазой. Корректировка фильтрации достигается введением недостающих количеств битума и диспергированием его с помощью эмульгаторов. Вязкость раствора снижают разбавлением дизельным топливом, удалением эмульгированной воды, уменьшением содержания битума. Регулирование $\Theta_{ст}$ осуществляют с помощью ПАВ и отчасти окисленного битума.

Большое влияние на свойства растворов на нефтяной основе оказывает химический состав его компонентов. Нефтяная основа — дизельное топливо — является не только средой, но и агентом, обеспечивающим диспергирование битума. Поэтому существен ее групповой состав, приближенно характеризующийся анилиновой точкой и кислотным числом. Асфальтены, наиболее полезная часть битума, хорошо растворяются в ароматических углеводородах, но не растворяются и даже не набухают в парафиновых и нафтеновых углеводородах. Изменяя соотношение ароматических, нафтеновых и парафиновых углеводородов, можно регулировать дисперсность асфальтенов от коллоидальной до молекулярной, соответствующей истинным растворам. Для обеспечения низкой фильтрации необходимо, чтобы величина частиц асфальтенов соответствовала размерам пор разбуриваемых пород. Исследования К. Ф. Жигача и Л. К. Мухина с сотрудниками [19, 45] показали, что фильтрация снижается по мере уменьшения содержания ароматики в дизельном топливе, но при этом сильно возрастает вязкость. Соответственно при большом содержании парафиновых углеводородов частицы асфальтенов образуют тиксотропные структуры. Было установлено, что оптимальны 12—18%-ные битумные растворы в высокопарафинистом дизельном дистилляте, содержащем около 10, но не более 20% ароматики, и имеющем анилиновую точку не менее 68,5° С, т. е. значительно выше обычно рекомендуемой (55° С).

Наряду с дисперсионной средой растворов на нефтяной основе, большое значение имеет их коллоидная битумная фаза. Битум — остаток после отгонки из мазута масляных фракций — содержит некоторое количество масел и асфальто-смолистые вещества, состоящие из нейтральной смолы, главная составная часть которой — асфальтены — имеют наибольшее значение для растворов на нефтяной основе, а также асфальтогеновых кислот, карбенов и карбоидов. Битумы являются коллоидными системами с дисперсионной средой — маслами и смолами и дисперсной фазой — асфальтенами. При

нагревании смолы растворяются в маслах, вызывающих пептизацию асфальтенов и повышение их пластичности. Н. И. Черножуков [55] считает смолистую фракцию битума сульфидами или простыми эфирами с ароматическими и нафтено-ароматическими радикалами. Асфальтены являются более высокомолекулярными полициклическими, сильно конденсированными системами с короткими алифатическими цепями в качестве заместителей, которые образуются в результате консекутивных реакций из постепенно конденсирующихся углеводородов. Конечными высокоассоциированными продуктами являются коксы [46]. Асфальтогеновые кислоты — группа полинафтеновых кислот при продолжительном нагревании переходит в ангидриды, а затем в вещества, не способные к омылению. Карбены и карбоиды — продукты разложения или глубокого окисления асфальтенов.

Нефтяные битумы в среде жидких углеводородов, содержащих некоторое количество ароматики, растворяются с образованием истинных растворов. Для получения коллоидных растворов необходимо наличие высокомолекулярных асфальтенов, образующихся при окислении. По имеющимся данным, температура размягчения окисленных битумов должна быть 130—160° С (по методу «кольца и шара») и пенетрация — 5—10, соответствующая переходу в хрупкое состояние, позволяющее измельчать битумы в тонкий порошок. Окисление осуществляют продуванием воздуха через расплавленный битум. При этом происходит последовательное укрупнение молекул. Масла частично переходят в смолы, а часть смол (растворимая в феноле фракция) образует асфальтены. Последние в процессе окисления и конденсации также укрупняются и частично дают карбены и карбоиды. Предпочтительным сырьем для получения окисленного битума являются гудроны асфальто-смолистых нефтей. Менее желательны крекинг-остатки и гудроны сернистых нефтей.

Повышение молекулярного веса асфальтенов улучшает фильтрацию растворов. Низкоокисленные битумы (температура размягчения 130° С), содержащие недостаточно конденсированные асфальтены, обусловливают в 5—15 раз большую фильтрацию, чем высокоокисленные (температура размягчения 150° С). Улучшает фильтрацию и повышение содержания асфальтенов в битуме. Оптимальное содержание асфальтенов в битумах 43—48%, смол — около 17%. Компенсировать недостаточную концентрацию асфальтенов увеличением добавок битума нерационально, так как это влечет за собой сильное повышение вязкости. Высокая степень окисления позволяет снизить добавку битума до 10%.

Седиментационную устойчивость битумных растворов особенно при повышенных температурах и развитие структурно-механических свойств можно обеспечить введением реагентов-стабилизаторов и активных наполнителей. Стабилизаторами являются мыла щелочных, щелочноземельных и тяжелых металлов, нафтенаты и сульфонафтенаты, катионоактивные ПАВ, неионогенные эфиры жирных кислот, фосфолипиды и ряд других веществ. Функциями их явля-

ются гидрофобизация минеральных компонентов (утяжелителя, наполнителей), усиление агрегативной устойчивости асфальтенов, защита системы от действия попадающей в нее воды.

Для отечественных рецептур битумных растворов Л. К. Мухин предложил в качестве стабилизаторов мыла на основе жирных кислот, парафинов невысокой степени окисления, окисленного петролатума или нафтеновых сульфокислот (НЧК). Омыление рекомендуется производить при нагревании и перемешивании в полном объеме дизельного топлива, что позволяет лучше и быстрее диспергировать образующиеся мыла. При достаточной концентрации натриевого или кальциевого мыла в дизельном топливе, перед введением в него битума могут быть достигнуты приемлемые прочности структур, но лишь после диспергирования окисленного битума обеспечивается практически нулевая фильтрация. Типовой рецептурой является: 70—85% дизельного топлива, 15—20% порошкообразного окисленного битума, 1% окисленного парафина и 1% каустика [19]. Еще эффективнее стабилизируют добавки 0,75—1,5% анионогенных ПАВ — азолата или сульфонола, обеспечивающих устойчивость раствора даже при попадании 50% воды, а также катионогенные ПАВ (этаноламиды карбоновых кислот). Менее пригодны неионные оксиэтилированные продукты.

В некоторых случаях битум в растворы не вводится, поскольку его в достаточном количестве содержат применяемые тяжелые нефти. В этих рецептурах используются нафтенаты натрия и кальция, мыла таллового масла с силикатом натрия и каустиком, кальциевые и алюминиевые соли смоляных кислот, играющие роль не только структурообразователей, но и понизителей фильтрации и эмульгаторов воды, попавшей в раствор. Наряду с обычными щелочными мылами, эффективны смеси их с мылами щелочноземельных или более тяжелых металлов. В ряд зарубежных рецептур вводится окись кальция, обладающая многофункциональным действием, смеси эмульгаторов, закодированных под фирменным названием «инвермул», «EZ-мул», реагенты «V» или «W», «дюратон», «дрилтрит», «кен-экс» и др.

Нефтяные растворы получили значительное распространение за рубежом, расходы на их приготовление составили в США в 1969 г. 10% стоимости всех буровых растворов. Концентраты их выпускаются как в жидком, так и в сухом виде. Фирма «Ойл Бейз Инкорпорейшн» поставляет их под названием «блэк мэджик» в различных модификациях: неутяжеленные или для низкого утяжеления — «премикс» и для высокого утяжеления — «сапермикс». В виде порошка выпускаются концентраты «юниверсал» и «сапермикс». К последнему при растворении в нефтяной фазе добавляется некоторое количество воды и реагент «V». Введение воды требует добавок в нее соли или хлористого кальция для ингибирования выбуренной породы и предотвращения обращения фаз. Нефлуоресцирующие растворы готовятся из нефтяного компонента «но-гло» и компонента «уайт-мэджик». В качестве гасителя флуоресценции применяют также нитробензол. Эта же фирма выпускает и другую рецептуру

«пептомэджик», но она непригодна для бурения в неустойчивых породах.

В качестве твердой фазы нефтяных растворов часто применяют органофильные бентониты. Они способны к набуханию и пептизации в органических средах с образованием тиксотропных структур, но, в отличие от битума, не растворяются даже при повышенных температурах. Это обусловливает повышение термостойкости растворов. Применение для целей бурения бентонита, гидрофобизированного органическими катионами из класса ониевых соединений, предложил Э. Гаузер. Сейчас для этой цели применяются аминированные бентониты, получаемые обменной реакцией с алкиламинами. Свойства их зависят от характера заместителей, длины углеводородного радикала, степени покрытия поверхности. Связывание аминов глиной обусловлено обменной и физической адсорбцией, а также образованием поверхностных комплексов. Исследования Ф. Д. Овчаренко с сотрудниками показали, что обменные количества аминов образуют молекулярные слои, а сверхэквивалентные — двух-трехслойные, удерживающиеся ван-дер-ваальсовыми силами. Цепи адсорбированных молекул располагаются вдоль межпакетных плоскостей монтмориллонита, сохраняя гидрофильные участки, в связи с чем в процессах гелеобразования существен гидрофильно-липофильный баланс как дисперсной фазы, так и дисперсионной среды [10]. При введении аминированного бентонита в органическую жидкость цепи алкилов сольватируются. В результате контактов частиц участками минимальной лиофильности образуются тиксотропные структуры. Наряду со структурой, небольшие добавки аминированного бентонита обеспечивают низкую, близкую к нулю, фильтрацию и устойчивость к действию электролитов, воды и выбуренной породы при обычной и повышенной температуре. В США в рецептурах растворов на нефтяной основе применяются аминированный бентонит под торговым названием «желтон» и аминированный аттапульгит — «петротон». В Советском Союзе работы с нефтяными растворами, содержащими органофильные бентониты, проводятся в лабораториях Ф. Д. Овчаренко и М. Е. Шишниашвили.

В нефтяных растворах предложено применять также лигносульфонаты, конденсированные с алифатическими аминами, цепи которых содержат 12—22 атома углерода. Образующиеся продукты водонерастворимы и эффективно снижают фильтрацию.

Растворы на нефтяной основе готовят из концентратов, производимых на нефтеперерабатывающих заводах или специальных установках. На буровых осуществляют лишь разбавление концентратов и дополнительную обработку. Для битумных растворов была разработана технология производства сухих концентратов путем смешения битума с негашеной известью в процессе измельчения. На буровой известково-битумный порошок растворяется в дизельном топливе. Если имеющейся в растворе воды недостаточно для гашения извести, ее вводят дополнительно [45].

Известь в этой рецептуре выполняет ряд функций: взаимодей-

ствуя с жирными нафтеновыми и другими кислотами, она образует соли и мыла, стабилизирующие системы и повышающие их термостойкость; диспергирует битум, усиливая его коллоидную активность; служит водоотнимающим средством; облегчает помол битума и противодействует его слеживанию; повышая температуру в результате гидратации, способствует диспергированию битума и процессам омыления; является структурообразующим, коркообразующим и утяжеляющим материалом. Активность извести должна быть не менее 60%, а соотношение с битумом в пределах 1 : 2 — 1 : 1, увеличиваясь при утяжелении. Для сохранения структуры при нагревании выше 150° С необходимы добавки 20—30% извести. Известь ускоряет диспергирование битума, если тонкость помола его не ниже 0,4 мм. Еще более ускоряет приготовление раствора и улучшает его структурно-механические показатели увеличение добавок извести, но фильтрация при этом ухудшается. Использование извести для связывания воды или для утяжеления поэтому невыгодно. Для этой цели рекомендуются добавки НЧК или анионогенных ПАВ (сульфонола, азолята Б).

Физико-химические свойства растворов на нефтяной основе отличаются известным своеобразием. Как показал Н. М. Касьянов, растворы на нефтяной основе, стабилизированные мылами и содержащие твердую фазу, в том числе выбуренную породу и утяжелители, подчиняются уравнению Шведова — Бингама и структурированы в тем большей степени, чем больше в них концентрация твердой фазы. Вследствие высокой вязкости нефтяной основы, особенно содержащей битум, эффективная и пластическая вязкости этих растворов весьма значительны, а предельные напряжения сдвига малы по сравнению с глинистыми суспензиями. В отличие от последних, течение растворов на нефтяной основе носит в основном вязкостный характер. Структуры, образующиеся в них, характеризуются пластическим характером разрушения и замедленным тиксотропным восстановлением.

Статическая и динамическая фильтрации растворов на нефтяной основе зависят от характера примененного битума (содержания асфальтенов и их молекулярного веса) и нефтяной фазы (содержания ароматических углеводородов), а также добавок извести и мыл. У хорошо подобранных рецептур статическая фильтрация близка к нулю и незначительно увеличивается в динамических условиях. Перепад давления оказывает на фильтрацию небольшое влияние, но сильно сказывается нагревание. Снижает фильтрацию нефтяной фазы эмульгированная вода.

Значительные трудности возникают при тепловых воздействиях на растворы на нефтяной основе. Они вызывают разжижение нефтяного компонента и повышение его растворяющей способности, вследствие чего коллоидные растворы битума переходят в истинные с молекулярной степенью дисперсности. Это сразу сказывается на фильтрации и реологических свойствах, которые зачастую не удается восстановить обработкой мылами и добавками активных наполнителей.

При 70—90° С растворы на нефтяной основе приобретают свойства ньютоновских жидкостей, следствием чего могут явиться выпадение утяжелителя и потеря рабочих свойств растворов.

Большое значение имеет сжимаемость нефтяной фазы. При повышении давления на каждые 100 кгс/см^2 пластическая вязкость растворов на нефтяной основе повышается на 17—29% [78]. Этим лишь отчасти компенсируется снижение вязкости, обусловленное высокими забойными температурами. Д. Вейнтрит и Б. Хьюз [99] указывают, что разжижение нефтяных растворов, вызванное нагреванием, растет скорее, чем загущение, обусловленное пьезометрическим уплотнением. Это показано на рис. 86, характеризующем зависимость условной вязкости от давления и температуры.

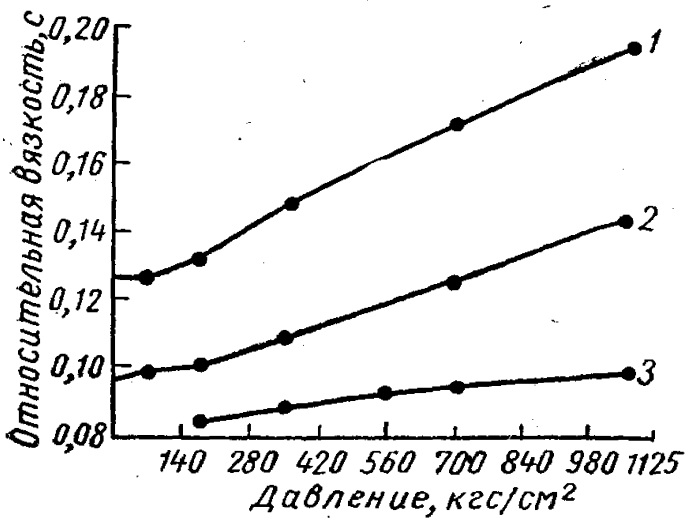


Рис. 86. Вязкость растворов на нефтяной основе в зависимости от температуры и давления.

1 — в напорной линии при 55° С; *2* — в циркуляции при 93° С; *3* — на забое (статическая) при 149° С.

Средством повышения термостойкости является введение извести и некоторых ПАВ. Еще эффективнее замена битума аминированными бентонитами, а также регулируемые добавки воды, образующей загущающую раствор инвертную эмульсию.

Инвертные (обратные) эмульсии, обладающие основными преимуществами растворов на нефтяной основе, но лишенные ряда их недостатков, получили в настоящее время значительное распространение. Эти эмульсии значительно дешевле растворов на нефтяной основе, менее чувствительны к попадающей воде, свойства их легко регулируются и они не опасны в пожарном отношении. Получение обратных эмульсий затрудняют их недостаточная устойчивость при нагревании, загустевание от избытка воды и обратимость, особенно при повышенном содержании гидрофильной твердой фазы и недостаточной стабилизации. Поэтому задача приготовления инвертных эмульсий и поддержания их свойств может быть решена лишь при наличии достаточно активных эмульгаторов. Они позволяют также значительно повысить эффективность буровых эмульсий за счет увеличения содержания воды. В. Роджерс [52] считает, что условной границей, отделяющей растворы на нефтяной основе от инвертных эмульсий, является содержание в последних 10—15% воды. Современные буровые инвертные эмульсии могут, однако, содержать до 70—95% воды.

Обычно эмульгаторами инвертных эмульсий являются макромолекулярные продукты, имеющие в своем составе как гидрофильные, так и гидрофобные группы, либо еще чаще смеси эмульгаторов различной природы, взаимно дополняющие друг друга. Большое

распространение имеют смеси солей щелочных, щелочноземельных и тяжелых металлов жирных и смоляных кислот, в частности входящих в состав таллового масла, а также продукты их модификации — эфиры, амины, амиды и соединения с окисью этилена. Наряду с выполнением функций стабилизаторов, эти реагенты способствуют установлению необходимого гидрофильно-липофильного баланса (ГЛБ). Так, аминосоединения, адсорбируясь на глине, снижают ее гидрофильность и тем самым предотвращают обращение фаз.

При достаточной активности и правильном выборе эмульгирующего компонента структурообразующие и антифильтрационные функции приобретают присутствующая твердая фаза, коллоидно-дисперсные мыла и глобулы водной фазы.

За рубежом существует ряд рецептур инвертных буровых эмульсий, отличающихся главным образом методами стабилизации. Действие обычных эмульгаторов стараются дополнить введением катионоактивных ПАВ, способствующих олеофилизации гидрофильной твердой фазы и фосфатидов типа лецитина, усиливающих устойчивость к повышенным содержаниям воды и дисперсной твердой фазы (глава IV). Для усиления ингибирования глинистого компонента, а отчасти и утяжеления применяют также добавки хлористого натрия или кальция. Улучшение эмульгирования достигают введением щелочи, извести, жирных, смоляных, нафтеновых и сульфонафтеновых кислот. Эти же компоненты, иногда в сочетании с водорастворимыми защитными коллоидами или окислителями (хроматами), применяются и для регулирования основных технологических свойств инвертных эмульсий.

Исходя из патентных и литературных данных, может быть описано несколько рецептур инвертных эмульсий. В одной из них основным эмульгатором является смесь жирных кислот с известью, щелочью, бихроматом, хлористым кальцием и инертными наполнителями. Вспомогательным эмульгатором, обеспечивающим содержание воды в пределах 20—80%, является лецитин. Известь и щелочь служат ингибирующими и мылообразующими компонентами. Бихромат, окисляя жирные кислоты, снижает водорастворимость мыл и в результате появления высокодисперсной коллоидной фазы уменьшает фильтрацию. Этому, как и общему загущению системы, способствует также введение наполнителя. Хлористый кальций и лецитин являются ингибиторами твердой фазы. Помимо этого, лецитин в силу своей дифильной природы образует на поверхностях раздела высокоструктурированные слои и является поэтому активным эмульгатором избыточной воды. Положительной стороной лецитина является также регулирование термоокислительной деструкции жирных кислот. Тем не менее, термостойкость этой рецептуры не превышает 95° С.

У другой рецептуры инвертных эмульсий твердой фазой являются аминированные глины, а эмульгатором — смесь водорастворимых и нефтерастворимых мыл. Для эмульгирования воды, попадающей в раствор, и повышения термостойкости также применяется

лецитин (3—9 кг/м³). Реологические и фильтрационные свойства регулируются аминированными глинами.

Получили распространение инвертные эмульсии на основе битумных нефтяных растворов, стабилизированных мылами жирных или смоляных кислот. Введение в них до 1% аминированного бентонита позволяет без ущерба для стабильности увеличить содержание воды с 15 до 50%, утяжелять раствор до 2,3 гс/м³ и нагревать его до 150° С.

Характеристику 12 типичных инвертных эмульсий, запатентованных в США, приводит в своей монографии В. Роджерс [52]. Из этой сводки можно вывести некоторые общие принципы регулирования свойств инвертных эмульсий. Основным методом разжижения является разбавление дизельным топливом. Загущение достигается добавками мыл, коллоидной фазы или наполнителей. Усиление эмульгирующей способности в присутствии избыточной воды также обеспечивают мыла, аминированные глины и особенно лецитин. Фильтрацию снижают присутствующая твердая фаза, добавки битума, специальные виды аминированных глин, мыла и их окислители. Для снижения фильтрации также полезны фосфатиды (лецитин), способствующие, помимо своей основной функции, повышению термостойкости эмульсии.

Многочисленными патентами в качестве стабилизаторов инвертных эмульсий предлагаются: оксамиды — смеси различных оксаминов и олеиновой кислоты; эмульгаторы гетероциклического строения — производные оксазола; различные амиды, четвертичные аммониевые соли ненасыщенных жирных кислот, их амиды, например гексилглюкаминамид лауриновой кислоты, а также полиамиды олигомерного характера, фосфолипиды типа лецитина, поливалентные соли кислот таллового масла, смеси их с различными аминами и аминоамидами, смесь окисленного таллового масла и четвертичных аммониевых солей, неполные эфиры многоатомных спиртов и высших карбоновых кислот, например ангидросорбитмоноолеат.

Большой интерес представляют инвертные эмульсии с повышенным содержанием воды (70—95%). Патенты США предусматривают для этой цели сложные смеси эмульгаторов и активных добавок. В одном из них Р. Вода предлагает двухкомпонентную смесь, в которой компонент А представлен насыщенной или ненасыщенной карбоновой кислотой или двухосновной адипиновой кислотой, ароматической сульфокислотой, а также их смесями. Компонентом В служат ПАВ типа этоксилированного гидроксиэтилацетиленида с углеводородной цепью из 8—22 атомов углерода либо амин с двумя этоксильными цепями. В патенте В. Реди и К. Бандрента компонентом А является смесь полимерных поликислот (33%), смолообразного аддукта окиси этилена (25%), тяжелой фракции ароматических углеводородов (39%) и таллового масла-сырца (3%). Компонент В состоит из 77% окиси магния, 15% аттапульгита и 7—8% катионоактивного ПАВ.

Отечественная рецептура инвертных буровых эмульсий с высоким содержанием воды основана на применении эмульгаторов из

класса эфиров ненасыщенных жирных кислот и многоатомных спиртов или ангидридоспиртов [38]. Некоторые продукты такого рода — моноолеиновый эфир триэтаноламина или диолеиновый эфир пентаэритрита выпускаются промышленностью. Структурные формулы их приведены в главе IV. Было разработано получение эмульгаторов этого типа (эмультал) из легкой фракции таллового масла. В состав инвертных эмульсий входит 70—95% воды, 0,5—1,5% эмульгатора, небольшое количество (2—3%) коллоидальной твердой фазы (окисленный битум или глина) и 5—30% нефтяной фазы. Стабилизацию усиливают введением вспомогательных эмульгаторов и защитных реагентов.

Как видно из рис. 87, для повышения устойчивости эмульсии к выбуренной глине полезны ингибирующие добавки соли [38]. В ряде случаев необходимо введение дополнительных эмульгаторов. В качестве такового был предложен, в частности, окисленный петролатум. Полезны также производные четвертичного аммония, препятствующие обращению фаз в присутствии большого количества гидрофильной твердой фазы.

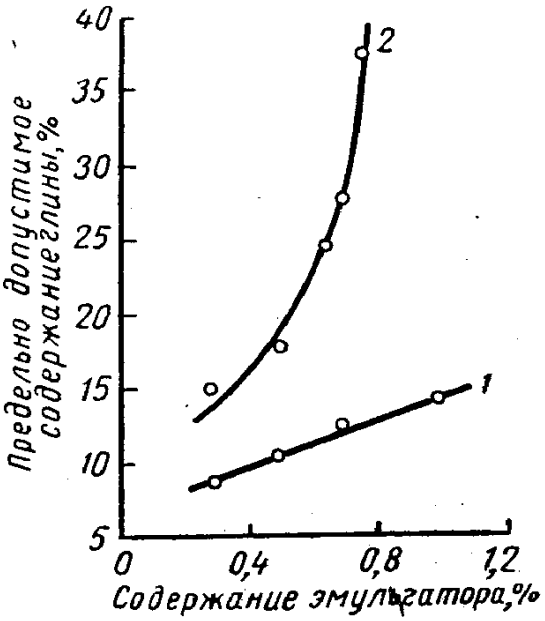


Рис. 87. Устойчивость инвертных эмульсий к добавкам глины в зависимости от концентрации эмульфора.

1 — эмульсия без соли; *2* — в присутствии 3% соли.

Применение инвертных эмульсий требует выполнения ряда требований обеспечивающих возможность многократного их использования. В США эксплуатация такого рода растворов зачастую производится на прокатных началах [25]. Несмотря на высокую стоимость, нефтяные растворы, а особенно инвертные эмульсии, могут в ряде случаев оказаться более экономичными как вследствие своих технологических преимуществ, так и меньших расходов на повторную обработку.

Технологическими преимуществами растворов на нефтяной основе и инвертных эмульсий являются их эффективность при проходке набухающих и осыпающихся пород, устойчивость ко всем видам солевой агрессии, нерастворимость солей, слагающих хемогенные толщи, термостойкость, профилактика прихватов, повышение скорости бурения, резкое улучшение качества вскрытия и освоения продуктивных пластов.

Повышение устойчивости ствола скважин в среде растворов на нефтяной основе и инвертных эмульсий обусловлено их инертностью к проходимым породам, низкой фильтрацией и трудностью проникновения высоковязкого фильтрата в разбуриваемую толщу. В. Роджерс [52] считает последний фактор основным как для

силикатных, так и для нефтяных растворов. Однако, наряду с фактами успешной проходки неустойчивых интервалов, отмечаются и неудачи — усиление обвалов и осыпей. Это, видимо, имеет место, когда жидкая фаза растворов все же распространяется по плоскостям напластования крутопадающих слоев, облегчая их скольжение.

Инертность растворов с нефтяной дисперсионной средой позволяет при бурении в солевых толщах избежать размыва стволов и образования каверн. Соответственно нерастворимость солей и нечувствительность к их влиянию обусловливают коагуляционную устойчивость растворов и сохранение их реологических и фильтрационных свойств. В инвертных эмульсиях присутствие соли, растворенной в глобулах воды, является даже положительным фактором из-за ингибирования ею выбуриваемых глин, которые, играя роль гидрофильного эмульгатора, способствуют обращению фаз.

Коагуляционная устойчивость определяет и значительное повышение термостойкости. На этих растворах был пробурен ряд глубоких высокотемпературных скважин, в частности, на инвертной эмульсии была проведена скв. Телли-1 (шт. Техас, США) глубиной 7280 м, с забойной температурой 271° С, лишь на 3° меньше, чем на рекордной по температуре скважине Фалкон А-II (США).

Образование на олеофильных металлических поверхностях адсорбционных и хемосорбционных слоев уменьшает действие перепада давления, являющегося важным фактором возникновения прихватов. Профилактика прихватов и облегчения движения колонны в скважине является большим преимуществом нефтяных растворов и эмульсий. Улучшение смазочных свойств и связанное с этим уменьшение гидравлических и фрикционных потерь и крутящего момента, повышение скорости циркуляции и мощности, подводимой к долоту, способствуют повышению скорости бурения. Благоприятствуют этому и другие эффекты, рассмотренные ранее применительно к прямым эмульсиям — эмульсионным глинистым растворам. К ним относятся очистка и смазка рабочих поверхностей долота, облегчающая их внедрение в породу, и механизм действия нефтяного компонента на забое и в зоне предразрушения [24].

Тем не менее, применение растворов на нефтяной основе не всегда сопровождается ростом механических скоростей. Иногда отмечается даже существенное их замедление [94]. Это надо, вероятно, связывать с низкой, практически нулевой, фильтрацией растворов и их повышенной вязкостью, отрицательно сказывающихся на буримости. Однако, как правило, повышаются коммерческие скорости бурения и проходки на долото.

Особенное значение имеют нефтяные растворы и инвертные эмульсии для вскрытия и освоения продуктивных пластов. Поведение их в этом отношении более однозначно. Большой промысловый опыт показал значительное увеличение дебитов и общей продуктивности скважин, более легкое и быстрое введение их в эксплуатацию. Применение нефтяных растворов и инвертных эмульсий позволяет во многих случаях вызывать притоки нефти без кислот-

ной обработки или гидроразрыва. Продуктивность скважин и сроки их освоения увеличиваются от 20—30 до 200—300% [52].

Подобное улучшающее действие следует связывать с инертностью растворов по отношению к набухающей глинистой фракции нефтяного коллектора, отсутствием компонентов, закупоривающих поры пласта, сохранением их олеофильности. Эти преимущества нефтяных растворов и инвертных эмульсий особенно ценны для проводки параметрических и оценочных скважин, когда первоначальное нефтенасыщение не должно быть искажено.

Следует, однако, указать и на недостатки этих растворов: их высокую начальную стоимость, вредное и загрязняющее действие на кожу и одежду, трудности поддержания чистоты на скважине, где загрязнение нефтью осложняет работу буровой бригады. Дополнительные требования предъявляются и к оборудованию, в частности возникает необходимость укрытия очистной системы от дождя и снега, изменения режимов и методов очистки, борьбы с водопритоками, повышения нефтестойкости резиновых деталей, проведения дополнительных противопожарных мероприятий. Трудности, связанные с газокаротажем, идентификацией шлама и кернового материала, возникают у геологической службы. Вследствие отсутствия сплошной проводящей среды невозможно снятие кривых ПС. Для получения достаточной информации о проходимых породах приходится прибегать к индукционному каротажу и другим геофизическим методам (нейтронному, гамма-каротажу и др.).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Авров П. Я., Жолтаев Г. Ш. Особенности бурения скважин в Прикаспийской синеклизе. — «Нефтяное хозяйство», 1968, № 7.
2. Адель И. Б., Кантакузен А. В. О применении промывочных растворов, содержащих силикат натрия. — «Нефтяное хозяйство», 1957, № 1, с. 21—26.
3. Адель И. Б. и др. Опыт применения малосиликатного глинистого раствора при бурении скважины СГ-1 Аралсор. — «Бурение», 1967, № 3, с. 13—17.
4. Ангелопуло О. К. Кальциевые глинистые растворы. М., Гостоптехиздат, 1962.
5. Антипов-Каратаев И. Н., Кадер Г. М. О природе поглощения ионов глинами и почвами. 1. Поглощение одновалентных и двухвалентных катионов бентонитовой глиной и натролитом. — «Коллоидный журнал», 1947, т. 9, № 2, с. 81—96.
6. Бронзов А. С. Использование газообразных агентов при бурении скважин современными методами. В кн.: Бурение скважин и вскрытие продуктивных горизонтов с использованием газообразных агентов. М., ВНИИОЭНГ, 1966.
7. Будников П. П. и др. О химизме гидротермального взаимодействия между глиной и известью. Докл. АН СССР, 1952, т. 87, № 6; 1953, т. 90, № 6; 1954, т. 96, № 1.
8. Булах Г. И. Теория процесса турбинного бурения. М., Гостоптехиздат, 1958.
9. Вадецкий Ю. В. Опыт бурения скважин с промывкой забоя водой. М., Гостоптехиздат, 1958.
10. Вдовенко Н. В., Бондаренко С. В., Жукова А. И. Кинетика образования и свойства органофильных минералов. В кн.: Бентонитовые глины Чехословакии и Украины. Киев, «Наукова думка», 1966.
11. Ведь Е. И., Бакланов Г. М., Жаров Б. Ф. Физико-химические основы технологии автоклавных строительных материалов. Киев, «Будівельник», 1966.
12. Винарский М. С., Гончаренко Н. М. Применение аэрированных жидкостей при бурении скважин в поглощающих горизонтах. М., «Недра», 1969.
13. Гейман М. А., Мусинов В. И. Турбинное бурение на аэрированной промывочной жидкости. М., «Недра», 1965.
14. Гейне Б. Усовершенствованная система приготовления и очистки бурового раствора для бурения скважин в солевых отложениях.. В кн.: Сборник докладов на IV Международной конференции в Брно. М., ЦНИИТЭнефтегаз, 1965.
15. Гетлин К. Бурение и заканчивание скважин (Пер. с англ.). М., Гостоптехиздат, 1963.
16. Граф Э. К. и др. Инструкция-руководство по приготовлению, химической обработке и контролю качества промывочных растворов. Пермь, 1963.
17. Григорьев П. Н., Матеев М. А. Растворимое стекло. М., Госстройиздат, 1956.

18. Грим Р. Минералогия глин (Пер. с англ). М., Изд-во иностр. лит-ры, 1959.
19. Житач К. Ф., Мухин Л. К., Демишев В. Н. Физико-химические основы приготовления неводных растворов. Труды МИНХ и ГП, вып. 20. М., Гостоптехиздат, 1957.
20. Жуховицкий С. Ю. О некоторых путях улучшения качества глинистых растворов. В кн.: Совершенствование техники и технологии бурения на нефть и газ. М., Гостоптехиздат, 1960.
21. Злотник Д. Е., Кистер Э. Г. Комбинированная стабилизация глинистых растворов. Новости нефтяной техники. «Нефтепромысловое дело», 1956, № 9, с. 10—13.
22. Кистер Э. Г. О глинистых растворах на основе сульфит-спиртовой барды с солью. — «Нефтяное хозяйство», 1957, № 7, с. 18—22.
23. Кистер Э. Г. и др. Применение известковых растворов при бурении в осыпающихся аргиллитах. Новости нефтяной техники. «Нефтепромысловое дело», 1957, № 7, с. 3—6.
24. Кистер Э. Г. Эмульсионные глинистые растворы. М., ГОСИНТИ, 1958.
25. Кистер Э. Г. Глинистые растворы и глинохозяйство за рубежом. М., ГОСИНТИ, 1960.
26. Кистер Э. Г. Исследование солеустойчивости палыгорскита. — «Коллоидный журнал», 1960, т. 22, № 6, с. 680—688.
27. Кистер Э. Г. Термостойкость глинистых растворов и пути ее улучшения. — «Нефтяное хозяйство», 1961, № 11, с. 18—24.
28. Кистер Э. Г., Липкес М. И. Хлоркальциевые глинистые растворы. — «Нефтяное хозяйство», 1962, № 5, с. 17—20.
29. Кистер Э. Г., Губарева Т. П. Кальциевые глинистые растворы. В кн.: Глинистые растворы в бурении. «Труды ВНИИБТ», вып. 8. М., Гостоптехиздат, 1963.
30. Кистер Э. Г., Злотник Д. Е. Оксиэтилированные поверхностно-активные реагенты для глинистых растворов. В кн.: Глинистые растворы в бурении. «Труды ВНИИБТ», вып. 8. М., Гостоптехиздат, 1963.
31. Кистер Э. Г. и др. Применение хроматов для повышения термостойкости глинистых растворов. — «Нефтяное хозяйство», 1964, № 7, с. 23—26.
32. Кистер Э. Г. Вопросы повышения термостойкости и солестойкости буровых растворов. В кн.: Повышение термостойкости и солестойкости промывочных растворов для бурения глубоких скважин. М., ВНИИОЭНГ, 1965.
33. Кистер Э. Г., Злотник Д. Е., Барановский Ю. В. Солестойкие буровые растворы, их получение и применение. В кн.: Химическая обработка буровых и цементных растворов. «Труды ВНИИБТ», вып. 27. М., «Недра», 1971.
34. Кистер Э. Г. и др. Оксил, его получение и применение. В кн.: Химическая обработка буровых и цементных растворов. «Труды ВНИИБТ», вып. 27. М., «Недра», 1971.
35. Кистер Э. Г., Калиновская Е. А. Физико-химическое исследование хромлигносульфонатов. В кн.: Химическая обработка буровых и цементных растворов. «Труды ВНИИБТ», вып. 27. М., «Недра», 1971.
36. Кистер Э. Г., Михеев В. Л. Механические свойства фильтрационных глинистых корок. В кн.: Химическая обработка буровых и цементных растворов. М., «Недра», 1971.
37. Кистер Э. Г., Першина Е. Н. Некоторые вопросы экономики буровых растворов. В кн.: Химическая обработка буровых и цементных растворов. «Труды ВНИИБТ», вып. 27. М., «Недра», 1971.
38. Кистер Э. Г., Файнштейн И. З., Шумилова Е. П. Получение буровых инвертных эмульсий с высоким содержанием воды. В кн.: Химическая обработка буровых и цементных растворов. М., «Недра», 1971.
39. Клипп В. Промывочные жидкости, применяемые в ГДР. В кн.: Промывочные жидкости в бурении. М., ВНИИОЭНГ, 1966.
40. Левченко А. Т., Титаренко Н. Х. Меловой раствор. — «Нефтяная и газовая промышленность», 1964, № 3, с. 19—22.
41. Липкес М. И., Новиков В. С., Ковалев Н. И. Хлоркальциевые промывочные растворы с высоким содержанием извести. — «Бурение», 1967, № 8.
42. Мельничук И. П. Сравнение эффективности разрушения горных пород при очистке забоя глубоких скважин промывочной жидкостью и газообразными агентами. В кн.: Бурение скважин и вскрытие продуктивных горизонтов с использованием газообразных агентов. М., ВНИИОЭНГ, 1966.
43. Мехтиев Э. Х. Номограмма для определения степени аэрации промывочной жидкости. — «Бурение», 1967, № 2, с. 20—22.
44. Молдавский О. П., Дробышевская Н. И. Естественные шламовые растворы в бурении. ЦБТИ, Саратов, 1959.
45. Мухин Л. К. Промывочные растворы на нефтяной основе. В кн.: Труды I Украинской научно-технической конференции по термо- и солеустойчивым жидкостям и тампонажным растворам. Киев, Изд-во АН УССР, 1970.
46. Наметкин С. С. Химия нефти. Изд. 3-е. М., Изд-во АН СССР, 1955.
47. Овчаренко Ф. Д. Гидрофильность глин и глинистых минералов. Киев, Изд-во АН УССР, 1961.
48. Овчаренко Ф. Д., Агабальянц Э. Г. Физико-химическая природа известкования глинистых суспензий. В кн.: Промывочные жидкости в бурении. М., ВНИИОЭНГ, 1966.
49. Петров А. А., Позднышев Г. Н. Поверхностная активность и строение адсорбционных слоев полигликолевых эфиров алкилфенолов на границах раздела газ — жидкость и жидкость — жидкость. В кн.: Применение поверхностно-активных веществ в нефтяной промышленности. М., ВНИИОЭНГ, 1966.
50. Ребиндер П. А., Поспелова К. А. Современные представления об устойчивости и разрушении эмульсий и методы их исследования. Вступительная статья к книге В. Клейтона «Эмульсии». М., Иностранная литература, 1950.

51. Роджерс В. Ф. Промывочные жидкости для бурения нефтяных скважин. (Пер. с англ.). М., Гостоптехиздат, 1960.
52. Роджерс В. Ф. Состав и свойства промывочных жидкостей. (Пер. с англ.) М., «Недра», 1967.
53. Сергиенко С. Р. Высокомолекулярные соединения нефти. М., Гостоптехиздат, 1959.
54. Хангильдин Г. Н. О коллоидно-химической природе обвалов стенок буровых скважин и физико-химических основах методов борьбы с ними. — «Нефтяное хозяйство», 1951, № 12, с. 26—31.
55. Черножуков Н. И., Крейн С. Э., Лосиков Б. В. Химия минеральных масел. М., Гостоптехиздат, 1951.
56. Шевалдин И. Е. Влияние степени минерализации дисперсионной среды естественных водных суспензий на качество вскрытия продуктивных горизонтов. — «Нефтяное хозяйство», 1961, № 11, с. 25—30.
57. Ямпольский В. Я. Исследование структурообразования в концентрированных суспензиях методом электропроводности. — «Коллоидный журнал», 1956, т. 8, № 6.
58. Ятров С. Н. Промывочные жидкости в бурении скважин. М., Гостоптехиздат, 1960.
59. Ятров С. Н. Естественные промывочные растворы в бурении. М., Гостоптехиздат, 1963.
60. Baker R. S. Special oil emulsion mud is reducing drilling costs. World Oil, 1954, vol. 139, No. 4.
61. Baker G. G. What non-fluorescent emulsion muds provide. World Oil, 1957, vol. 144, No. 5.
62. Bell J. S. et al. How modern drilling muds affect rate of penetration in oil drilling. Oil and Gas, 1953, vol. 52, No 24.
63. Bergman W. E. Effect on calcium sulfate on properties of bentonite suspension. World Oil, 1952, vol. 134, No. 5, 6.
64. Bobo R. A. Ormsby G. S., Hoch R. S. Phillips tests air-mud drilling. Oil and Gas, 1955, jan. 24.
65. Burdyn R. F., Wiener L. D. Calcium surfactant drilling fluids. World Oil, 1957, vol. 145, No. 6, pp. 101—108.
66. Chisholm F., Ruhe R. W., Murchison W. G. Good mud practice is not by accident. Oil and Gas, 1961, vol. 59, No. 47.
67. Coffer H. J., Clarke R. C. Inexpensive mud for deep wells. Petrol. Tech., 1954, vol. 6, No. 5.
68. Collings B. J., Griffin R. R. Clay-free, salt-water muds save rig time and bits. Oil and Gas, 1960, 18 april.
69. Darlay H. C. H., Generes R. A. The use of barium hydroxide in drilling muds. Petrol. Tech., 1956, vol. 8, No. 11, pp. 252—255.
70. Darley H. C. H. Designing fast drilling fluids. Petrol. Tech. 1965, vol. 4, pp. 465—470.
71. Eckel J. R. Effect of mud properties on drilling rate. API, Drilling and Production Practice, 1954, pp. 119—125.
72. Frederick R. O. Mud a Key factor in penetration rate. Drilling, 1967, vol. 28, No. 12, pp. 41—43.
73. Garcia A. L. Echange ionique et ses incidences rheologiques dans les boues de forage. Theses dissertation. Montpellier, 1961.
74. Gaye F. L. Low-solids mud prevents hole trouble. Oil and Gas., 1954, vol. 59, No. 32, pp. 114—116.
75. Gill J. A., Carnicom W. M. New calcium-treated muds slash South Louisiana drilling costs. Oil and Gas, 1959, vol. 57, No. 28.
76. Gray G. R., Nesnayko M., Gilkerson P. W. Some factors affecting the solidification of lime treated muds at high temperatures. API, Drilling and Production Practice, 1952.
77. Harris R. L. Gypsum-base mud improves hole conditions. Baroid News Bull, 1953, Jan.—Febr.
78. Hiller K. H. Rheological Measurements on Clay Suspensions and drilling Fluids at High Temperatures and Pressures. Petrol. Tech., 1963, No. 7, pp. 779—789.
79. Hsiao L., Dunning H. N. A comparative study of nonionic detergent adsorption by radiotracerspectrophotometric and surface tension method. Journ. Phys. Chem., 1955, No. 59, p. 362.
80. Hurdle J. M. Gyp muds now practical for Louisiana Coastal drilling. Oil and Gas, 1957, vol. 55, No. 43, pp. 93—95.
81. Hyde R. B., Jr., McCaskill M. Jr. Drilling with surfactant muds World Oil, 1958, 146, pp. 117—121, 149.
82. Kelly J., Jr. How lignosulfonate muds behave at high temperatures. Oil and Gas, 1964, vol. 62, No. 40, pp. 112—119.
83. Lummus J. L. Fox J. E. Jr., Anderson D. B. Low-solids polymer mud reduces drilling cost. Oil and Gas., 1961, Dec. 11.
84. Lummus J. L., Ray D. Low-solid mud scores four ways. Oil and Gas, 1963, vol. 61, No. 6, pp. 117—120.
85. Monaghan P. H., Gidley J. L. Use high-calcium drilling fluid to stop shale hydration. Oil and Gas, 1959, vol. 57, No. 16, pp. 110—103.
86. Pamenter C. B. Polymer muds raise penetration rates. Canad. Petrol., 1967, vol. 8, No. 11, pp. 40—41.
87. Park A., Scott P. P., Lummus J. L. Chemical and mechanical means of maintaining low-solids drilling fluids. Oil and Gas., 1960, May, 30.
88. Perkins H. W. Oil-emulsion drilling fluids. Petrol. Eng., 1951, vol. 23, No. 4.

89. Poettmann F. H., Bergman W. E. Density of drilling mud reduced by air injecting. World Oil, 1957, No. 8.
90. Randall R. W., Lummus J. L. How new foaming agents are aiding air-gas drilling. World Oil, 1961, vol. 153, No. 1.
91. Rogers L. C. Better muds can cuts costs. Oil and Gas., 1967, vol. 65, No. 45, pp. 75—79.
92. Smith R. New developments in gyp muds. World Oil, 1958, vol. 147, No. 6.
93. Stewart J. T. Balanced pressure drilling. Drilling, 1967, vol. 28, No. 12.
94. Trimble G. A., Nelson M. D. Use of inverted emulsion mud proves cuccesful in zone suseptibel to water damage. Petrol. Tech., 1960, vol. 12, No. 2, pp. 23—30.
95. Vietti W. Control of heaving shale by use of sodium silicate drilling mud. Oil and Gas, 1949, vol. 47, No. 53, pp. 75—78; 93.
96. Wardroup W. R., Cannon G. E. Some factors contributing to increased drilling rates. API Drilling and Production Practice, 1954, pp. 274—282.
97. Watkins P. E. A drilling fluid for use in drilling high temperature formation Drilling and Production Practice, 1953.
98. Weichert J. P., Van Dyke O. W. The Effect of Oil Emulsion Muds on Drilling. Petrol. Eng., 1950, vol. 22, No. 12.
99. Weintrit D. J., Hughes B. P. Factors involved in high temperatures drilling fluids. J. Petrol. Tech., 1965, vol. 17, No. 6.
100. Weiss W. J., Graves R. H., Hall W. L. A fundamental approach to well bore stabilization. Petrol. Engr., 1958, vol. 30, No. 4, pp. 13—43—60.
101. Wilson D. L. Emulsion drilling fluid. III World Petrol. Congr., 1951, vol 2. pp. 360—377.
102. Woods H. B. Recent developments in drill bits and drilling methods. Petrol. Engr., 1953, vol. 25, No. 8, pp. 55—60.

ОГЛАВЛЕНИЕ

От автора

Условные обозначения и сокращения 5

Глава I. **Буровые растворы и основные этапы их развития** 7

Технико-экономические вопросы глинохозяйства и буровых растворов 10
Направления развития буровых растворов и глинохозяйства 12
Список литературы 15

Глава II. **Глинистые материалы и утяжелители для буровых растворов** 16

Глинистые минералы, их строение и свойства 16
Система глина—вода 26
Производство и применение глинопорошков 37
Утяжелители буровых растворов 43
Список литературы 55

Глава III. **Основные процессы, происходящие в буровых растворах** . . 58

Взаимосвязь основных процессов, происходящих в буровых растворах 58
Реакции замещения и присоединения на поверхности глин 60
Диспергирование и пептизация 74
Коагуляция и структурообразование 81
Стабилизация и коллоидная защита 88
Список литературы 94

Глава IV. **Химические реагенты** 97

Неорганические реагенты 97
Щелочные реагенты 98
Конденсированные фосфаты 100
Силикаты натрия (жидкое стекло) 105
Хроматы и изополихроматы 108
Кальцинирующие добавки 110
Гуматные реагенты 111
Полифенольные реагенты 123
Растительные танниды 123
Сульфитированные танниды 128
Синтетические танниды (синтаны и кортаны) 129
Реагенты на основе лигнина 136
Лигнин, его строение и свойства 137
Лигносульфонаты и их производные 137
Окисленный лигнин 153
Реагенты на основе полисахаридов 156
Целлюлоза и ее свойства 157
Карбоксиметилцеллюлоза 159
Сульфат целлюлозы и другие ее эфиры 168
Крахмальные реагенты 172
Реагенты на основе камедей 181
Декстран и другие биополимеры 185
Реагенты на основе структурных полисахаридов 186
Целлюлозо-пентозано-лигниновые реагенты 188
Синтетические реагенты 190
Акриловые полимеры 190
Синтетические смолы 198
Оксиэтилированные реагенты 202
Некоторые реагенты специального назначения 204
Поверхностно-активные добавки 204
Эмульгаторы 208
Реагенты-пеногасители 213

Смазочные и противоизносные добавки . . . . .
Список литературы . . . . .

Глава V. **Реологические свойства буровых растворов** . . . . .

Реологическая характеристика буровых растворов . . . .
Механические свойства структур и тиксотропия . . . . .
Методы измерения реологических свойств . . . . .
Список литературы . . . . .

Глава VI. **Фильтрация и коркообразование буровых растворов** . . . .

Основные закономерности и особенности водоотдачи буровых растворов . . . . .
Влияние температуры на водоотдачу . . . . .
Строение фильтрационных корок и их механические свойства
Методы измерения водоотдачи . . . . .
Список литературы . . . . .

Глава VII. **Смазочно-охлаждающие и теплофизические свойства буровых растворов** . . . . .

Смазочно-охлаждающая функция буровых растворов . . . .
Смазочные и противоизносные свойства . . . . .
Теплофизические свойства буровых растворов . . . . .
Список литературы . . . . .

Глава VIII. **Виды буровых растворов** . . . . .

Классификация буровых растворов . . . . .
Вода и добавки к ней . . . . .
Аэрированные буровые растворы . . . . .
Буровые растворы с малым содержанием твердой фазы . . .
Растворы из выбуренной породы . . . . .
Ингибированные буровые растворы . . . . .
Солестойкие буровые растворы . . . . .
Эмульсионные буровые растворы . . . . .
Растворы на нефтяной основе и инвертные эмульсии . . . .
Список литературы . . . . .

КИСТЕР ЭМИЛЬ ГРИГОРЬЕВИЧ

ХИМИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА БУРОВЫХ РАСТВОРОВ

Редактор издательства *Т. А. Ершова* Техн. редактор *В. В. Ма*
Корректор *Т. В. Чирикова*

Сдано в набор 21/III 1972 г. Подписано в печать 12/VI 1972 г. Т
Формат 60 × 90¹/₁₆. Бумага № 2. Печ. л. 24,5. Уч.-изд. л. 28,0.
Заказ 1601/3672-5. Индекс 1-4-1. Тираж 2600 экз. Цена 2 р. 91 к

Издательство «Недра». Москва, К-12, Третьяковский проезд, д. 1/19.
Ленинградская типография № 6 Главполиграфпрома Комитета по печати при Совете Министров СССР, Московский пр., 91.