



МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ  
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ  
ГОСУДАРСТВЕННОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО  
ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ  
«САМАРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

---

Л. В. Ермолаева

## **МЕХАНИКА БУРОВЫХ РАСТВОРОВ**

*Учебное пособие*

Самара

Самарский государственный технический университет

2012

Печатается по решению редакционно-издательского совета СамГТУ

**УДК 622.244.4**

**Ермолаева Л. В.**

Механика буровых растворов: учеб. пособ. / Л.В. Ермолаева. - Самара; Самар. гос. техн. ун-т, 2012. - 47 с.

**ISBN 978-5-247-03812-6**

Приведены основные сведения о строении и свойствах компонентов буровых растворов, процессах, происходящих на границе раздела фаз. Рассмотрены условия устойчивости и разрушения этих дисперсных систем.

Предназначены для студентов заочной формы обучения по специальности 130504 «Бурение нефтяных и газовых скважин»

Рецензент: д.-р техн. наук *В.Г. Юртаев*

УДК 622.244.4

ISBN 978-5-247-03812-6

© Л. В. Ермолаева, 2012

© Самарский государственный

технический университет, 2012

## **Предисловие**

Целью учебного пособия является рассмотрение вопросов, которые должны изучить студенты заочной формы обучения по дисциплине «Механика буровых растворов». Данная дисциплина является основой для освоения курса «Буровые промывочные и тампонажные растворы» и выполнения дипломного проекта. В учебном пособии темы излагаются в доступной, для понимания студентами, форме, в соответствии с программой учебного курса.

## **Введение**

В процессе строительства нефтяных и газовых скважин большую роль играют буровые растворы. Бурение глубоких и сверхглубоких скважин возможно при наличии разнообразных видов буровых растворов и химических реагентов.

Значительная часть осложнений происходит в результате несоответствия свойств буровых растворов гидрогеологическим условиям скважин. На ликвидацию осложнений затрачивается больше средств и времени, чем на мероприятия по их предупреждению.

Развитие технологии глубокого и горизонтального бурения неразрывно связано с совершенствованием буровых растворов. Для того, чтобы создавать эффективные промывочные и тампонажные растворы необходимо изучить механику процессов, происходящих в этих дисперсных системах. Важной задачей рассмотрения взаимодействий в дисперсных системах является изучение строения и свойств компонентов буровых растворов, изучение условий, определяющих

устойчивость и разрушение этих систем, и разработка рекомендаций, позволяющих получать системы с заданными свойствами.

Процессы, происходящие в дисперсных системах, и их свойства имеют большое значение при обработке буровых растворов химическими реагентами, при взаимодействии с горными породами стенок скважины и частицами выбуренной породы, пластовыми флюидами, а также при воздействии высоких температур и давлений.

## **1. Дисперсные системы в бурении**

### **1.1. Понятие о дисперсных системах, виды дисперсных систем**

Системы, в которых одно вещество распределено в среде другого в виде очень мелких частиц, называются дисперсными системами. Вещества, содержащиеся в системе, состоят из нескольких компонентов и имеют различную степень дисперсности (раздробленности). В зависимости от степени дисперсности компонентов системы разделяют на гомогенные и гетерогенные.

Гомогенной называется однородная система, состоящая из одной фазы и не имеющая между компонентами поверхности раздела. Примером такой системы являются газовые смеси и истинные растворы (растворы щелочей, кислот). В бурении истинные растворы применяются для обработки промывочных и тампонажных растворов. Гетерогенными называются системы, состоящие из двух или большего числа фаз, между которыми существуют реальные поверхности раздела.

Промывочные жидкости и тампонажные растворы, а также некоторые химические реагенты, относятся к дисперсным гетерогенными системам.

Дисперсная система состоит из дисперсной фазы и дисперсионной среды. Дисперсной фазой называется вещество мелко раздробленное и равномерно распределенное в другом, которое является дисперсионной средой.

Если частицы дисперсной фазы имеют одинаковый размер, то дисперсная система называется монодисперсной, если разный размер – полидисперсной. Промывочные и тампонажные жидкости относятся к полидисперсным системам [1].

### **Классификация дисперсных систем по степени дисперсности**

Под степенью дисперсности понимают количество частиц, которое можно было бы уложить вплотную на один сантиметр длины. Степень дисперсности или дисперсность определяется величиной обратной поперечному размеру частицы.

$$D = \frac{1}{a}$$

$D$  – степень дисперсности,  $\text{см}^{-1}$

$a$  – размер частицы,  $\text{см}$

Группа	$D, \text{см}^{-1}$	$a, \text{см}$
1. Грубодисперсные (простые дисперсии, суспензии)	$<10^5$	$>10^{-5}$
2. Коллоидно – дисперсные	$\approx 10^5 \div 10^7$	$\approx 10^{-5} \div 10^{-7}$
3. Молекулярно – дисперсные	$>10^7$	$<10^{-7}$

Бурые растворы содержат как грубо дисперсные, так и коллоидные частицы.

## 1.2. Молекулярно – кинетические свойства коллоидных растворов

Коллоидные растворы представляют собой частный вид гетерогенной дисперсной системы, занимающей промежуточное положение между грубо – дисперсной и молекулярно – дисперсной системами. В коллоидных растворах существует поверхность раздела между фазами. Чем меньше размер частиц, тем больше поверхность раздела между фазами.

### Броуновское движение

Броуновским движением называется тепловое движение частиц в коллоидных растворах.

В коллоидных системах молекулы дисперсионной среды находятся в интенсивном молекулярно – кинетическом движении. Броуновское движение выражается в том, что частицы дисперсной фазы под действием ударов молекул дисперсионной среды приходят в состояние непрерывного хаотического движения. Характер движения частиц зависит от их размеров. Если частица велика, то удары моле-

кул дисперсионной среды со всех сторон компенсируются и частица совершает только колебательные движения около некоторого центра. Если частица мала, то число ударов молекул приходящихся на нее с разных сторон неодинаково и частица получает периодические импульсы, заставляющие её двигаться в разных направлениях по сложной траектории.

### **Диффузия**

Диффузией называется самопроизвольно протекающий процесс выравнивания концентраций молекул или коллоидных частиц под влиянием их теплового хаотического движения.

Процесс диффузии выражается в переносе вещества от места с большей концентрацией к месту с меньшей концентрацией. Диффузия происходит в системах с невыравненными концентрациями. Диффузия заканчивается наступлением равновесия, для которого характерно равномерное распределение частиц или молекул по всему объему раствора. Чем выше температура, тем быстрее идет диффузия.

### **Осмос и осмотическое давление**

Осмос – это явление медленного проникновения (диффузии) растворителя в раствор через тонкую полупроницаемую перегородку, непроницаемую для растворенных веществ. Осмотическое давление является результатом хаотического движения молекул.

Полупроницаемая перегородка пропускает растворитель и полностью задерживает растворенное вещество, т.е. растворитель прони-

кает из раствора с меньшей минерализацией в раствор с большей минерализацией.

Под осмотическим давлением понимается дополнительное давление, которое необходимо приложить к раствору, чтобы осмос прекратился. Это достигается при сходстве компонентов. Например, минерализация бурового раствора и пластовой жидкости одинаковые.

Роль полупроницаемой перегородки в скважине выполняет глинистая корка и приствольный слой пород. Под действием осмотического давления фильтрат промывочной жидкости (вода) может проникать в породу, если минерализация пластовой воды выше, чем в буровом растворе.

При минерализации бурового раствора больше, чем пластовой воды, возможен переток воды, из пласта в скважину. При одинаковой минерализации бурового раствора и пластовой воды осмотический переток прекращается и наступает осмотическое равновесие.

### **Агрегативная и седиментационная устойчивость**

В промывочных жидкостях под влиянием ряда факторов: добавка химических реагентов - электролитов, попадания пластовых вод, воздействия температуры и других факторов возникают процессы, в результате которых дисперсная фаза выпадает в осадок. Это явление называется седиментацией.

Способность дисперсной системы сохранять равномерное распределение частиц твердой фазы по всему объему называется седи-

ментационной или кинетической устойчивостью. Седиментационная устойчивость буровых растворов характеризуется способностью частиц дисперсной фазы удерживаться во взвешенном состоянии.

При кинетической неустойчивости нарушается нормальное распределение давления в скважине, что приводит к газонефтеводопроявлениям.

При оставлении бурового раствора, обладающего кинетической неустойчивостью, в состоянии покоя дисперсная фаза оседает на забой.

Если в буровой раствор добавлен утяжелитель, для получения необходимой плотности, то в условиях седиментационной неустойчивости – утяжелитель выпадает из раствора. Это тоже может привести к осложнениям в процессе бурения.

Чем выше степень дисперсности дисперсной фазы и интенсивнее броуновское движение частиц, тем более кинетически устойчива промывочная жидкость.

Агрегативная устойчивость выражается способностью частиц дисперсной фазы не слипаться и не образовывать агрегаты, т.е. способность буровых растворов сохранять свою степень дисперсности.

При агрегативной неустойчивости происходит слипание частиц дисперсной фазы, увеличивается их размер, образуются агрегаты, которые выпадают в осадок.

Таким образом нарушение агрегативной устойчивости приводит к нарушению седиментационной (кинетической) устойчивости и к коагуляции промывочной жидкости [2].

С кинетической точки зрения устойчивость дисперсных систем объясняется балансом сил притяжения и отталкивания. Силы притяжения, имеющие молекулярную природу, быстро возрастают при сближении поверхностей частиц дисперсной фазы. Силы отталкивания определяются электрическим взаимодействием между ионами двойных электрических слоев, окружающих частицы дисперсной фазы.

Результирующая, этих двух сил и обуславливает большую или меньшую агрегативную устойчивость промывочных жидкостей.

Сближению частиц дисперсной фазы может препятствовать образование на их поверхности гидратной оболочки из молекул дисперсионной среды.

Следовательно, агрегативная устойчивость определяется наличием, величиной и характером распределения гидратных оболочек на частицах дисперсной фазы. Кроме того, агрегативная устойчивость может быть обеспечена наличием на частицах дисперсной фазы адсорбционных защитных слоев из химических реагентов, препятствующих слипанию частиц при столкновении.

### **Вопросы для самопроверки**

1. Что называется дисперсными системами?
2. На какие виды разделяют дисперсные системы?

3. К каким системам относятся промывочные и тампонажные растворы?
4. Из каких компонентов состоит дисперсная система?
5. Что понимается под степенью дисперсности?
6. Чем характеризуется броуновское движение?
7. Что называется диффузией?
8. Что выражает агрегативная устойчивость?
9. Чем характеризуется седиментационная устойчивость промывочных и тампонажных растворов?

## **2. Строение и свойства компонентов буровых растворов**

### **2. 1. Строение и свойства дисперсной фазы**

#### **промывочных жидкостей**

Для бурения нефтяных и газовых скважин применяются глинистые, безглинистые растворы и растворы специального назначения.

Глинистые растворы представляют собой полидисперсные системы, состоящие из мелко раздробленных глинистых частиц, химических реагентов, частиц утяжелителя, частиц разбурываемых пород, перешедших в раствор и воды, содержащей различные ионы.

Наиболее активной частью глинистых растворов является глина. Глины – это осадочные горные породы. Глинистые минералы обладают специфическими свойствами из которых наиболее важными являются: набухание, гидрофильность, пластичность, ионный обмен, способность диспергироваться в воде на мельчайшие частички.

В химическом отношении глины представляют собой водные алюмосиликаты, т.е. соединения окислов алюминия, кремния и воды.

Глины делятся на несколько групп, отличающихся друг от друга химическим составом и структурой кристаллической решетки. Наиболее важными и широко распространенными группами минералов являются монтмориллонит, каолинит, гидрослюды, палыгорскит.

Для бурения скважин большое значение имеют глины группы монтмориллонита, т.к. эти глины позволяют получать наилучшие глинистые растворы. Из монтмориллонита в основном состоят бентонитовые глины. При бурении в солевых отложениях эффективно использование солестойкой глины палыгорскит.

Каолинитовые и гидрослюдистые глины не применяются для приготовления буровых растворов. Однако, в связи со значительным распространением их как составной части других полиминеральных глин, они являются компонентом твердой фазы буровых растворов при приготовлении их из местных карьерных глин.

Частицы глин чаще всего имеют вид пластинок. Пластинки глин связаны молекулярными силами сцепления. Они состоят из перемежающихся слоев окиси алюминия и кремния, соединенных атомами кислорода.

Различие в свойствах глинистых растворов при одинаковом химическом и гранулометрическом составе исходных глин объясняется различным строением кристаллической решетки, межплоскост-

ными расстояниями и наличием на поверхности различных обменных оснований.

Кристаллические решетки глинистых минералов состоят в основном из двух структурных единиц: гидрата кремнезема и глинозема. Гидрат кремнезема построен из кремниево – кислородного тетраэдра. Глинозем построен из алюминиево – кислородного октаэдра.

В тетраэдре атом кремния удален от четырех атомов кислорода или гидроксидов на одинаковое расстояние. В октаэдре атом алюминия удален от шести атомов кислорода или гидроксидов на одинаковое расстояние. Эти структурные элементы, соединенные друг с другом, образуют кристаллические слои. Способ сочленения структурных элементов и их количество в элементарной ячейке определяют кристаллический тип глинистых минералов. Кристаллические слои элементарной ячейки связываются в пачки.

Обычно частицы глинистых минералов имеют строение пластинок, толщина которых соответствует высоте связанных между собой пачек, а длина и ширина ограничены механическими повреждениями решетки.

Кристаллическая решетка монтмориллонита состоит из трех слоев. Снаружи два слоя кремниево – кислородных тетраэдров, а внутри слой алюминиево – кислородных октаэдров. Эти слои накладываются друг на друга. Они непрерывны в направлении длины и ширины кристалла и ограничиваются дефектами решетки.

Трехслойные решетки монтмориллонита связываются в пачки прослоем воды. На наружных поверхностях контактируемых слоев находятся одноименные атомы кислорода, поэтому связь между пачками слабая и они легко отделяются друг от друга, т.е. хорошо диспергируются.

Вода, проникая в межслоевое пространство кристаллов, вначале образует мономолекулярный слой, затем число слоев молекул воды увеличивается. Это приводит к увеличению расстояния между поверхностями элементарных слоев. При этом в соответствующее число раз увеличивается объем глины. Отдельные кристаллы монтмориллонита содержат от 50 до 100 силикатных слоев, примыкающих друг к другу.

Кремний тетраэдра может замещаться алюминием, возникающий при этом избыток отрицательного заряда нейтрализуется путем замещения атома кислорода атомами гидроксила. В свою очередь алюминий октаэдра может замещаться магнием, железом, натрием. При этом минерал изменяет свои свойства.

Минералы группы гидрослюд имеют такую же трехслойную кристаллическую решетку, как у монтмориллонита. Разница в том, что часть атомов кремния замещена атомами алюминия, а освобождающаяся валентность используется на присоединение калия. Ионы калия, находясь между кремниево – кислородными слоями, связывают отдельные пачки кристаллической решетки и делают кристаллы более прочными. Эти глины диспергируются в воде слабо.

Кристаллическая решетка каолинита состоит из двух слоев: кремниево – кислородного тетраэдра и алюминиево – кислородного октаэдра. В каолинитовых глинах в результате гидратации алюминиево – кислородного октаэдра большая часть атомов кислорода у октаэдра замещена атомами гидроксила. Таким образом пачки контактируют разноименными поверхностями, что обеспечивает прочную связь между ними. Поэтому каолинитовые глины диспергируют хуже, чем монтмориллонитовые.

Палыгорскит имеет волокнистое строение. Кристаллы палыгорскита состоят из двойных цепочек кремниево – кислородных тетраэдров. Вершины тетраэдров попеременно обращены в противоположные стороны и образуют двойные зубчатые слои. Обе цепочки кремниево – кислородных тетраэдров соединяются между собой алюминиево – кислородными октаэдрами. Внутри решетки имеются каналы, где располагаются молекулы воды и адсорбированные катионы.

Палыгорскит имеет жесткую структурную решетку и поэтому может адсорбировать воду, не увеличиваясь в объеме. Палыгорскит солеустойчив. Солеустойчивость его объясняется волокнистой структурой, высокой гидрофильностью и размещением основного количества адсорбционных катионов во внутри кристаллических каналах.

Часть атомов кремния замещается атомами алюминия, а часть атомов алюминия замещается атомами магния, в результате этого появляется избыточный отрицательный заряд. Компенсация избыточно-

го заряда осуществляется путем адсорбции катионов из водных растворов на внутренних поверхностях в каналах кристаллической решетки [1].

### **Обменная емкость глин**

Атомы кремния и алюминия, входящие в кристаллическую решетку глинистых минералов могут быть замещены другими атомами, причем не обязательно с одинаковой валентностью. В этом случае частицы глины для компенсации ненасыщенной валентности адсорбируют из водных растворов катионы. Между глиной и водным раствором происходит обмен катионов. Способность глины к обмену катионами называется обменной емкостью. Каждая глина обладает определенной обменной емкостью. Обменная емкость выражается количеством миллиграмм – эквивалентов обменных катионов, содержащихся в 100 граммах сухой глины.

Обменная емкость монтмориллонита 80-150 мг - экв / 100г., палыгорскита 20 – 30 мг - экв / 100г., гидрослюд 10 - 40 мг - экв / 100г., каолинита 3 - 15 мг - экв / 100г.

Величина обменной емкости глин характеризует восприимчивость глин к химической обработке реагентами электролитами.

## **2.2. Основные методы исследования строения твердой фазы**

Для исследования строения кристаллической решетки минералов используют следующие методы: рентгенографический, электронографический, термографический, электроноскопический и другие.

## **Рентгенографический метод**

Сущность рентгенографического анализа сводится к дифракции рентгеновских лучей мелким кристаллическим веществом.

Дифракция лучей – это отклонение лучей от первичного их направления при прохождении через систему щелей, при этом ширина щелей соизмерима с длиной волны световых лучей.

Кристаллическая решетка минералов является естественной дифракционной решеткой, через которую проходят рентгеновские лучи. В результате дифракции рентгеновских лучей мелкокристаллическим порошком исследуемого глинистого минерала получают рентгенограммы.

После расчета рентгенограммы её расшифровывают, т.е. устанавливают характер минералов, с помощью таблиц констант. Каждому минералу соответствует свой характерный набор дифракционных линий.

С помощью рентгенографического анализа можно определить качество и количество минералов смеси.

## **Электрoнографический метод**

При помощи электронографического анализа можно изучать поверхностный слой глинистых минералов. Электронные лучи в отличие от рентгеновских проникают в минеральную частицу неглубоко.

В результате дифракции электронных лучей от поверхностного слоя получают электронограммы, расшифровка которых позволяет изучить структуру и минералогический состав поверхностного слоя коллоидных частиц.

### **Термографический метод**

Термический анализ глинистых минералов основан на том, что выделение воды при нагреве, для различных минералов при неодинаковых температурах, происходит с поглощением или выделением тепла. При этом структуры отдельных минералов претерпевают различные изменения. С помощью термопары фиксируют разность температур между исследуемым веществом и стандартным на термограмме в виде кривой.

При помощи термограмм и используя данные химического анализа можно определить преобладающий в данной смеси глинистый минерал и примеси другого минерала, определить минералы гидроокиси железа и алюминия.

### **Электроноскопический метод**

Рентгенографический, термографический и электронографический методы анализа дают возможность определить состав тонких фракций, не позволяя делать визуальные наблюдения.

Для визуального изучения применяется электронный микроскоп который дает возможность наблюдать за частицами размером 8 – 13 ангстрем.

### **2.3. Строение и свойства дисперсионной среды промывочных жидкостей**

Промывочные жидкости по виду дисперсионной среды можно разделить на растворы на водной основе и растворы на не водной основе [3].

Состав дисперсионной среды глинистого раствора на водной основе определяется следующим:

- электролитами, содержащимися в воде, на которой приготовлен раствор;
- ионами переходящими в жидкую фазу из глины при приготовлении раствора;
- веществами, добавленными при приготовлении раствора;
- солями минерализованных пластовых вод, попадающих в раствор при бурении;
- ионами из обломков разбуриваемых пород, растворяющихся в дисперсионной среде раствора.

Для приготовления бурового раствора предпочтительнее использовать пресную воду с минимальной жесткостью.

Вода в глинах и глинистых растворах может находиться в следующих состояниях:

- конституционная и кристаллизационная вода, входит в состав минералов;
- адсорбированная вода, находится непосредственно на поверхности частиц дисперсной фазы в виде тонкой пленки;

- вода диффузных слоев, входит в состав гидратных оболочек;
- свободная вода, которая не связана молекулярными силами сцепления с дисперсной фазой.

Для определения вида электролита, присутствующего в дисперсионной среде глинистого раствора, проводят анализ ионного состава фильтрата. С помощью анализа фильтрата определяют щелочность, которая обусловлена наличием гидратов и карбонатов щелочных и щелочноземельных металлов, содержание хлор иона, сульфат иона, кальция, магния, натрия, калия.

## **2.4. Молекулярный механизм взаимодействия веществ дисперсной фазы и дисперсионной среды промывочных жидкостей**

Промывочные жидкости представляют собой гетерогенные полидисперсные системы, содержащие жидкости и твердые частицы различной дисперсности и состава. В промывочных жидкостях происходят взаимодействия между дисперсной фазой и дисперсионной средой, и между частицами дисперсной фазы.

Взаимодействие между дисперсной фазой и дисперсионной средой оказывает существенное влияние на свойства промывочных жидкостей. Это взаимодействие проявляется в притяжении или отталкивании молекул дисперсионной среды поверхностью частиц дисперсной фазы.

Благодаря притяжению молекулы воды вблизи твердых частиц располагаются более компактно и не могут свободно перемещаться,

т.е. находятся в связанном состоянии. Вода этого слоя, называется связанной водой.

В зависимости от силы притяжения, связанная вода состоит из нескольких слоев молекул. Чем больше силы притяжения, тем из большего числа слоев молекул состоит связанная вода.

По мере удаления от поверхности твердой частицы, молекулы дисперсионной среды испытывают меньшее притяжение. Связь между ними и твердой поверхностью ослабевает, и на некотором расстоянии от поверхности частицы дисперсной фазы молекулы дисперсионной среды уже не испытывают притяжения.

Вокруг частицы твердой фазы образуется сольватная оболочка из молекул дисперсионной среды. Если дисперсионная среда вода, то эта оболочка называется гидратной.

Взаимодействие между частицами дисперсной фазы выражается следующим процессом. Благодаря броуновскому движению частицы дисперсной фазы сталкиваются друг с другом и могут слипаться или расходиться.

Одноименно заряженные частицы сближаясь испытывают одновременное действие двух противоположных сил: молекулярных сил притяжения и электростатических сил отталкивания. Силы притяжения стремятся сблизить частицы и образовать из них агрегаты, силы отталкивания препятствуют этому.

Силы притяжения проявляются на расстоянии соизмеримом с радиусом самих частиц. На больших расстояниях они не имеют

существенного значения, т.к. меньше энергии броуновского движения.

Электростатические силы отталкивания между частицами возникают тогда, когда взаимно перекрываются ионные атмосферы частиц. Взаимодействие между частицами твердой фазы и определяется соотношением сил притяжения и отталкивания.

Если силы отталкивания достаточно велики, чтобы воспрепятствовать сближению частиц на близкие расстояния, то слипание (агрегирование) частиц дисперсной фазы не происходит и промывочная жидкость сохраняет свою агрегативную и седиментационную (кинетическую) устойчивость, что в свою очередь, зависит от величины гидратной (сольватной) оболочки вокруг частиц дисперсной фазы.

### **Вопросы для самопроверки**

1. Какими свойствами обладают глинистые минералы?
2. Из каких глин получают наилучшие глинистые растворы?
3. Из каких структурных единиц состоят кристаллические решетки глинистых минералов?
4. Чем обусловлен состав дисперсионной среды буровых растворов на водной основе?
5. Что определяют с помощью анализа ионного состава фильтрата промывочной жидкости?
6. Какие существуют методы исследования твердой фазы?

### **3. Процессы взаимодействия компонентов буровых растворов**

#### **3. 1. Механизм гидратации глины в воде**

Глина в воде легко распадается на элементарные частички, т.е. часть катионов отходит от поверхности глинистой частицы и образуется некоторая катионная оболочка. В результате нарушения молекулярных связей поверхность глинистой частицы оказывается заряженной отрицательно. Молекулы воды, являясь диполями, притягиваются своими положительно заряженными концами к отрицательно заряженной поверхности глинистой частицы. Затем к ним притягиваются другие молекулы воды, к ним еще и так далее. Такая ориентация воды вокруг глинистой частицы называется гидратацией.

Вода, находящаяся непосредственной на поверхности глинистой частицы, является адсорбированной. Молекулы адсорбированной воды оказывают притягивающее и ориентирующее влияние на окружающие молекулы и ионы, что выражается в образовании диффузной оболочки. В диффузной оболочке находятся отщепленные от глинистой частицы и окруженные диполями воды катионы. Вода, не связанная молекулярными силами взаимодействия с поверхностью глинистой частицы, называется свободной.

Чем интенсивнее диспергирована дисперсная фаза (глина), тем большее количество связанной воды в растворе. Адсорбированный и диффузный слои образуют вокруг частицы глины гидратную оболочку. Гидратная оболочка развита неравномерно по поверхности дис-

персной фазы. Наибольшая ее толщина по плоским поверхностям частицы, наименьшая на углах, ребрах.

Гидратные оболочки являются фактором стабильности буровых растворов. Они предохраняют частицы дисперсной фазы от слипания и выпадения в осадок.

### **3.2. Характеристика гидрофильных и гидрофобных поверхностей буровых растворов**

Смачивание – это явление, возникающее при контакте твердых тел с жидкостями в результате молекулярного взаимодействия между ними. Смачиваемость твердых тел различными дисперсионными средами можно характеризовать величиной краевого угла смачивания[3].

Краевой угол смачивания – это угол между твердой поверхностью и касательной к жидкости проведенной в точке соприкосновения трех фаз. В зависимости от величины краевого угла возможны различные случаи смачивания. При краевом угле смачивания равном нулю происходит полное смачивание. В остальных случаях наблюдается неполное смачивание.

По интенсивности взаимодействия твердых частиц с жидкой средой все дисперсные системы делятся на лиофильные и лиофобные. Если дисперсионной средой является вода, то системы делятся на гидрофильные и гидрофобные.

Если при смачивании водой краевой угол смачивания меньше  $90^\circ$ , то поверхность называется гидрофильной. К веществам с гидрофильной поверхностью относятся вещества с сильно выраженным молекулярным взаимодействием. Например: глинистые частицы, гипс, силикаты, целлюлоза.

Если при смачивании водой краевой угол смачивания больше  $90^\circ$ , то поверхность называется гидрофобной. К веществам с гидрофобной поверхностью относятся все углеводороды, из неорганических соединений - графит, тальк, сера и др.

Глинистые растворы относятся к гидрофильным системам. Глины интенсивно взаимодействуют с водой и элементарные частицы глин покрываются прочной гидратной оболочкой. Гидратные оболочки предохраняют частицы дисперсной фазы от агрегирования и выпадения в осадок. Гидрофильные дисперсные системы устойчивы.

Гидрофобные дисперсные системы характеризуются слабым молекулярным взаимодействием частиц дисперсной фазы с дисперсионной средой. Вокруг частиц дисперсной фазы не образуются прочные гидратные оболочки, поэтому гидрофобные системы не устойчивы. К гидрофобным системам относятся естественные суспензии из различных видов выбуренных пород.

Устойчивость гидрофобных дисперсных систем достигается обработкой их химическими реагентами стабилизаторами. Химические реагенты снижают до минимума поверхностное натяжение между дисперсной фазой и дисперсионной средой, способствуют усиле-

нию молекулярного взаимодействия между ними и образованию адсорбционных защитных слоев вокруг частиц дисперсной фазы. Гидрофобную поверхность можно превратить в гидрофильную – этот процесс называется гидрофилизацией и наоборот гидрофильную поверхность можно превратить в гидрофобную – этот процесс называется гидрофобизацией.

### **3.3. Механизм набухания глинистых минералов**

Набухание глинистых минералов происходит под действием адсорбционных, осмотических и капиллярных сил. При замачивании глин водой, молекулы воды окружают поверхность кристаллов глинистых минералов, проникают между кристаллами в пачках и раздвигают их. Набухание сопровождается развитием расклинивающего давления и выделением тепла.

Набухание - это процесс поглощения дисперсионной среды дисперсной фазой, сопровождаемый увеличением объема дисперсной фазы. При этом происходит уменьшение суммарного объема системы, т.е. контракция системы ее сжатие. Контракция обусловлена переходом свободной воды в связанную воду.

Набухание определяет способность глин связывать воду, т.е. их гидрофильность.

Набухание глин зависит от валентности и типа обменных катионов. Если обменным катионом глин является одновалентный катион натрия ( $\text{Na}^+$ ), то набухание глин высокое. Кальциевые глины,

обменным катионом которых является двухвалентный кальций ( $\text{Ca}^{+2}$ ), набухают значительно хуже.

Это объясняется следующим, для натриевой глины силы притяжения между глинистыми частицами и молекулами воды больше, чем силы притяжения между отдельными глинистыми частицами, т. е. частицы натриевой глины гидрофильны. Такая глина, попадая в воду, быстро вбирает ее в себя. При этом частицы глины вбирают воду не только своей поверхностью, но вода попадает и между отдельными пластинками. В результате глинистые частицы увеличиваются в объеме - происходит интенсивное набухание глины.

Частицы кальциевой глины имеют на поверхности обменные катионы двухвалентного кальция и молекулы воды притягиваются к глинистым частицам слабее, чем глинистые частицы друг к другу, т. е. частицы кальциевой глины менее гидрофильны. Поэтому набухание кальциевой глины незначительное.

Так натриевые бентонитовые глины могут при замачивании водой увеличиваться в объеме в 8-10 раз и легко распускаются в воде. Каолинитовые глины набухают и распускаются в воде плохо. Растворы, приготовленные из них, неустойчивы и быстро разделяются на твердую и жидкую фазы. Гидрослюдистые глины и палыгорскит занимают промежуточное положение. Изучение вопроса набухания глины имеет большое значение.

При бурении глинистые породы, слагающие ствол скважины, под влиянием водной дисперсионной среды промывочных жидкостей

могут набухать, разрушаться и диспергируясь на мелкие частицы переходить в буровой раствор. Это вызывает изменение параметров промывочных жидкостей, нарушение номинального размера ствола скважины и осложнения в процессе бурения.

Применение химических реагентов для обработки промывочных жидкостей способствует уменьшению размокания глинистых пород и снижению содержания глинистой фазы в промывочной жидкости.

### **3.4. Механизм коагуляции и пептизации промывочных жидкостей**

Коагуляцией называется нарушение агрегативной устойчивости дисперсной системы вследствие слипания частиц дисперсной фазы под действием молекулярных сил притяжения и выпадения их в осадок [3].

На больших расстояниях молекулярные силы притяжения незначительны, но все же больше сил отталкивания. При сближении частиц до границ их ионных атмосфер начинают преобладать силы отталкивания и быстро возрастают до максимального значения. Возникает энергетический барьер, препятствующий сближению частиц. По физическому смыслу этот энергетический барьер соответствует расклинивающему давлению. Когда силы сцепления превысят энергетический барьер, т. е. расклинивающее давление, происходит агрегирование частиц и коагуляция бурового раствора.

Процесс коагуляции буровых растворов делится на два вида: скрытую или гидрофильную коагуляцию и явную или гидрофобную коагуляцию.

Скрытая, гидрофильная, коагуляция приводит к сцеплению частиц по концам и ребрам, и к образованию структуры дисперсной системы. Невооруженным глазом это явление не обнаруживается.

Явная, гидрофобная, коагуляция характеризуется слипанием большими участками поверхности частиц под действием сил притяжения, вплоть до выпадения коллоидного вещества в осадок.

При скрытой коагуляции агрегированные частицы сохраняют более или менее развитые гидратные оболочки, образуя сплошную структуру. В этом случае теряется агрегативная устойчивость, а кинетическая устойчивость сохраняется. (Водоотдача бурового раствора сохраняет малые значения).

Явная коагуляция характеризуется полным расслоением дисперсной системы на твердую и жидкую фазы. Частицы твердой фазы, лишенные гидратных оболочек, образуют агрегаты, выпадающие в осадок. (Водоотдача и суточный отстой промывочных растворов резко возрастают).

Осадок, образовавшийся в результате коагуляции называется гелем. Система из взвешенных не слипшихся частиц называется зо-лем.

Пептизацией называется переход в раствор осадков, образовавшихся при коагуляции. Пептизация происходит под воздействием химических реагентов-пептизаторов. Эти реагенты адсорбируются на поверхности частиц дисперсной фазы, создают адсорбционногидратные оболочки и двойные электрические слои, которые препятствуют сближению и слипанию частиц. Происходит разукрупнение частиц дисперсной фазы и переход их в раствор.

В качестве реагентов - пептизаторов применяют: кальцинированную соду  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , каустическую соду  $\text{NaOH}$ , жидкое стекло  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  и др.

В зависимости от концентрации эти реагенты могут оказывать различное воздействие на буровой раствор. В небольших количествах они действуют как пептизаторы, при увеличении добавки выше оптимального значения они оказывают коагулирующее действие.

Оптимальные добавки реагентов-пептизаторов следующие:

кальцинированная сода - 0,5 - 2,0 % ;

каустическая сода - 0,5 - 0,8 % ;

жидкое стекло - 2,0 - 5,0 %.

### **3.5. Коагуляция промывочных жидкостей электролитами**

Промывочные жидкости могут коагулировать под влиянием ряда факторов:

- изменение концентрации дисперсной фазы;

- изменение температуры;
- старение системы;
- воздействие электролитов.

Наиболее важное теоретическое и практическое значение имеет коагуляция электролитами. Существует несколько теорий коагуляции электролитами дисперсных систем. Основными из них являются: химическая, адсорбционная, электростатическая, физическая. Первые три по тем или иным причинам утратили свое значение. В настоящее время общепризнанной является физическая теория коагуляции электролитами.

Физическая теория строится на рассмотрении баланса молекулярных сил притяжения и электростатических сил отталкивания действующих между частицами.

По этой теории различают медленную и быструю коагуляцию. При медленной коагуляции не все столкновения частиц дисперсной фазы кончаются слипанием. При быстрой коагуляции все сближения частиц дисперсной фазы заканчиваются слипанием.

При попадании электролита в промывочную жидкость силы отталкивания между частицами постепенно ослабевают и при концентрации электролита, вызывающий быструю коагуляцию, исчезают. Происходит коагуляция бурового раствора. Дальнейшее увеличение концентрации электролита не изменяет скорость коагуляции.

Такая зависимость связана с тем, что малое количество электролита недостаточно для снижения энергетического барьера до уровня, при котором частицы сталкиваясь друг с другом слипаются.

Минимальная концентрация электролита, вызывающая коагуляцию называется порогом коагуляции. Эта минимальная концентрация соответствует сжатию двойного электрического слоя до той степени, когда он перестает служить энергетическим барьером, предохраняющим частицы от слипания.

Коагулирующим действием в электролите обладают не все его ионы, а только те, которые имеют заряд по знаку противоположный заряду твердой частицы.

Коагулирующая способность электролита связана с валентностью ионов. Чем выше валентность ионов, тем меньшая концентрация электролита, соответствует порогу коагуляции. Эта зависимость получила название правило Шульце – Гарди.

Катионы или анионы одинаковой валентности по коагулирующему действию, располагаются в лиотропный ряд

Лиотропные ряды – это ряды ионов, составленные в порядке уменьшения или увеличения их способности связывать воду.

Наличие гидратной оболочки вокруг иона уменьшает электрическое взаимодействие.

Чем больше радиус иона, тем он меньше гидратирован, тоньше гидратная оболочка, а это усиливает его адсорбцию, т.е. коагулирующее действие.

Чем выше способность иона связывать воду, т.е. чем больше гидратная оболочка, тем меньше его коагулирующая способность.

С уменьшением гидратной оболочки ионы легче проникают в двойной электрический слой, ближе подступают к поверхности частиц дисперсной фазы. Благодаря усилению электрического взаимодействия, с противоположно заряженными ионами поверхности твердой фазы коагулирующая способность ионов увеличивается.

Коагуляция бурового раствора может быть вызвана смесью электролитов.

При этом возможны три случая действия электролитов:

- аддитивное (суммарное) действие электролитов;
- антагонизм электролитов;
- синергизм электролитов.

Аддитивное (суммарное) действие наблюдается при сходстве коагулирующей способности электролитов, т.е. когда электролиты содержат ионы одинаковой валентности и расположены рядом в лиотропном ряду.

Антагонизм коагулирующего действия ионов наблюдается тогда, когда электролиты противодействуют друг другу, т.е. происходит снижение коагулирующей силы одного электролита другим.

В этом случае для коагуляции системы электролитов требуется больше, чем при аддитивном действии.

Синергизм коагулирующего действия ионов наблюдается тогда, когда электролиты способствуют друг другу, увеличивают коагулирующую силу друг друга. В этом случае для коагуляции системы электролитов требуется меньше, чем при аддитивном действии.

Кроме коагуляции (монокоагуляции) может происходить гетерокоагуляция. Гетерокоагуляцией называется процесс взаимной коагуляции частиц различной природы. Теория взаимодействия и слипания разнородных частиц, основана на тех же положениях, которые объясняют монокоагуляцию.

### **3.6. Структурообразование в буровых растворах**

Дисперсные системы можно разделить на свободнодисперсные, связнодисперсные и переходные.

В переходных системах отдельные частицы связаны друг с другом в рыхлые агрегаты, но не образуют сплошной структуры и называются структурированными жидкостями.

В свободнодисперсных системах частицы дисперсной фазы не взаимодействуют друг с другом и не способны создавать структуру.

В связнодисперсных системах частицы дисперсной фазы взаимодействуют друг с другом, образуя пространственную структуру.

Структура дисперсной системы придает ей определенные реологические (структурно-механические) свойства.

На развитие структуры оказывают влияние следующие факторы:

- концентрация дисперсной фазы;
- состав дисперсионной среды;
- температура;
- давление;
- механическое воздействие;
- время.

### **Виды структур**

По характеру связи между отдельными элементами структуры делятся на коагуляционные (тиксотропно-обратимые) и коагуляционно-кристаллизационные (необратимо-разрушающиеся).

Коагуляционная структура возникает вследствие коагуляционного сцепления частиц дисперсной фазы через тонкие прослойки жидкой дисперсионной среды. Такую структуру имеют глинистые растворы.

Второй тип структуры возникает в результате образования сначала коагуляционных связей между частицами цементных зерен, а затем в процессе кристаллизации происходит сращивание кристаллов, т. е. образуется коагуляционно-кристаллизационная структура. Эта структура разрушается необратимо. Такую структуру имеют цементные растворы.

Большинство промывочных жидкостей представляют связно-дисперсные системы. Частицы глины, имеющие вид пластинки, сталкиваясь друг с другом, могут соединяться различными поверхностями, плоскость с плоскостью, ребро с ребром и плоскость с ребрами.

Соединение частиц плоскость с плоскостью приводит к агрегированию их, выпадению в осадок и к коагуляции раствора.

В результате слипания глинистых частиц ребро с ребром или плоскость с ребром образуется пространственный каркас, который называется структурой. Внутри заключается вода, т. е. дисперсионная среда.

Возникновение коагуляционных структур глинистых растворов связано с явлением коагуляции, которая протекает в два этапа. На стадии скрытой (гидрофильной) коагуляции образуется структура.

Коагуляционные структуры характеризуются прочностью и восстановлением во времени. Если разрушить коагуляционную структуру путем перемешивания, после покоя в глинистом растворе вновь образуется структура.

Способность глинистого раствора восстанавливать структуру после перемешивания называется тиксотропией.

В состоянии покоя прочность структуры увеличивается во времени. Количественно прочность структуры оценивается по статическому напряжению сдвига. Промывочная жидкость должна обладать способностью образовывать структуру с минимальной прочностью

достаточной для удержания утяжелителя и частичек выбуренной породы во взвешенном состоянии при прекращении циркуляции раствора.

### **3.7. Адсорбция на границе раздела фаз буровых растворов**

Из явлений происходящих на границе раздела фаз большое значение для получения и регулирования свойств промывочных жидкостей имеет – адсорбция [2].

Адсорбция – явление самопроизвольного повышения концентрации растворенного вещества на границе раздела фаз по сравнению с концентрацией этого вещества во всем объеме дисперсной системы.

Вещество на поверхности которого адсорбируются и удерживаются молекулы другого вещества, называется адсорбентом, а вещество, которое адсорбируется адсорбтивом.

Находящийся в дисперсионной среде бурового раствора химический реагент в результате диффузии стремится равномерно распределиться в объеме жидкости.

При этом молекулы растворенного реагента сталкиваются с поверхностью дисперсной фазы и адсорбируются на ней. Оставшийся в жидкости растворенный химический реагент снова равномерно распределяется в объеме дисперсионной среды. Происходит накопление вещества – адсорбтива (т.е. химического реагента), на поверхности адсорбента (т.е. дисперсной фазы). Некоторые молекулы химиче-

ского реагента недостаточно прочно удерживаются поверхностью твердых частиц и отрываются от них, происходит явление десорбции.

Это происходит до тех пор пока поверхность глинистой частицы насытится химическим реагентом и между адсорбцией и десорбцией наступит динамическое равновесие.

Различают адсорбцию физическую и химическую. Однако провести резкую границу между этими видами адсорбции невозможно.

Адсорбция одного и того же вещества на одном и том же адсорбенте в одних условиях может быть физической, а в других условиях химической. Очень часто физическая адсорбция предшествует химической.

Адсорбтив (вещество) адсорбируемый под действием физических сил затем связывается с адсорбентом уже химическими связями.

Явления физической адсорбции связаны с избытком свободной энергии в поверхностном слое и наличием поверхностного натяжения. К этой группе явлений относятся: коагуляция, структурообразование, смачивание, адгезия и др. явления.

Химические явления связаны с адсорбцией на поверхности твердого тела с последующим химическим взаимодействием.

Физическая и химическая адсорбция различаются по следующим признакам. Физическая адсорбция обратима и характеризуется малой теплотой (2-8 ккал/моль). Химическая адсорбция обычно необратима протекает при высоких температурах и имеет высокую теп-

лоту (200 ккал/моль). С ростом температуры физическая адсорбция уменьшается, а химическая увеличивается.

Измеряется адсорбция количеством вещества в молях адсорбированного на  $1 \text{ см}^2$  поверхности адсорбента или 1 грамм адсорбента.

В физико - химии промывочных жидкостей большую роль играет и физическая, и химическая адсорбция.

Адсорбция обуславливает устойчивость буровых растворов к коагулирующему действию электролитов, обеспечивает структурно-механические свойства буровых растворов. С адсорбционными явлениями связан механизм действия химических реагентов.

Например, при известковой обработке глинистых растворов происходит химическое взаимодействие гидроокиси кальция с глинистыми минералами. Гидроокись кальция вызывает обмен ионов и образование гидросиликата кальция  $[\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}]$ , который блокирует активные центры поверхности глинистых частиц понижает набухание и пептизацию.

Это проявляется в снижении вязкости и статического напряжения сдвига промывочных растворов и приводит к упрочнению глинистых пород на стенках скважины (снижает их набухание, пептизацию, т.е. переход в раствор частиц горных пород).

### **3.8. Основы диспергационного и конденсационного методов получения буровых растворов**

#### **Диспергационный метод**

Диспергированием называется процесс измельчения частиц дисперсной фазы в дисперсионной среде. При этом повышается степень дисперсности раствора, увеличивается удельная поверхность дисперсной фазы.

Диспергирование происходит с затратой внешней работы, расходуемой на преодоление молекулярных сил сцепления при дроблении вещества. Для диспергационного метода можно применять: механическое перемешивание, гидромониторное, ультразвуковые колебания, магнитное поле, постоянное и переменное электрическое поле. При деформации частиц твердой фазы на поверхности образуются микротрещины, по которым и происходит разрушение. Микротрещины образуются обычно в слабых местах кристаллической решетки.

При введении в промывочную жидкость химических реагентов пептизаторов или поверхностно – активных веществ, они адсорбируются на поверхности частиц твердой фазы, проникают в микротрещины, снижают поверхностную энергию и этим способствуют диспергированию.

Облегчение диспергирования под влиянием адсорбции химических реагентов, получило название эффект Ребиндера.

## Конденсационный метод

Конденсационный метод получения промывочных жидкостей основан на использовании химических реакций, в результате которых из пересыщенного раствора образуется нерастворимое вещество – дисперсная фаза. Этим способом получают безглинистую промывочную жидкость – гидрогель магния. Хлоромagneзиевый рассол обрабатывают каустической содой или известью и перемешивают. В процессе перемешивания в этой системе образуются и равномерно распределяются во всем объеме частицы новой твердой фазы, труднорастворимые в данном рассоле. Стабилизацию раствора производят органическими реагентами.

Гидрогель магния можно получить и из трех компонентов. К раствору насыщенному солью NaCl добавляют 25% бишофита ( $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ ) и вводят 2% каустической соды в виде раствора 40% концентрации. В процессе перемешивания образуется система с конденсированной твердой фазой. Для стабилизации раствора его обрабатывают химическими реагентами.

Конденсационным методом получают более высоко - дисперсные системы, чем диспергационным.

### 3.9. Адгезионные свойства фильтрационных корок

На основании исследований осложнений при бурении скважин установлено, что липкость фильтрационных корок оказывает значительное влияние на возникновение прихватов бурильного инструмента. Согласно адсорбционно - молекулярной теории адгезии, адгезионная связь рассматривается как результат проявления молекулярно-

го взаимодействия между контактирующими поверхностями. Природа действующих при этом сил носит электрический характер.

На проявление этих сил существенное влияние оказывает расстояние между контактирующими поверхностями.

Считается, что адгезия проявляется в виде сцепления двух тел только в точках истинного контакта. Поэтому адгезионные силы более явно проявляются при значительных площадях контакта между соприкасающимися поверхностями. Для адгезии фильтрационных корок существенное значение имеют размеры и форма частиц, плотность их укладки. При увеличении коэффициента сферичности частиц адгезия снижается, т.к. уменьшается площадь контакта.

Длительность контакта глинистой корки с бурильным инструментом влияет на величину адгезионного сцепления.

Исследованиями установлено, что адгезионное упрочнение контактов глинистой корки со сталью интенсивно растет в первые 30 – 40 минут контакта и далее изменяется незначительно. Адгезия же глинистых корок к алюминиевому сплаву Д 16 Т значительно сильнее за то же время. Усиление адгезионных свойств фильтрационных корок в этом случае обусловлено контактной коагуляцией вызванной ионами алюминия.

Обработка буровых растворов химическими реагентами, особенно при высоких значениях водородного показателя рН способствует упрочнению структуры фильтрационных корок и усиливает адгезионные свойства корок в 2 раза и более.

На величину адгезии сильное влияние оказывает утяжеление бурового раствора, которое может привести к увеличению адгезии в 6 – 7 раз.

Адгезионные свойства фильтрационных корок зависят также от действия перепада давления и структурной неоднородности корок. Изучение адгезии фильтрационных корок к стали, в зависимости от перепада давления, для необработанных, обработанных химическим реагентом, утяжеленных баритом буровых растворов показало, что при перепаде давления порядка 2 - 4 МПа адгезия достигает наибольших значений и в дальнейшем практически прекращается для любого типа раствора.

Структурная неоднородность фильтрационных корок способствует изменению адгезии различных ее слоев.

Величина адгезии и усилия отрыва бурильного инструмента возрастают прямо пропорционально глубине погружения бурильного инструмента в корку.

Регулирование адгезионных свойств фильтрационных корок осуществляется повышением смазочной способности промывочной жидкости, т.е. вводом в нее смазочных добавок.

Смазочные добавки должны обладать высокой адсорбционной способностью по отношению к металлу. Адсорбционные пленки смазочных добавок должны обладать высокой сопротивляемостью, осевому сближению контактирующих поверхностей и обеспечивать легкость тангенциального скольжения.

Экспериментально установлено, что гидрофильные смазочные добавки ОП - 10, сульфол, УФЭ<sub>8</sub> и др. незначительно снижают адгезию фильтрационных корок к металлам. Эти добавки являются водорастворимыми, частично отфильтровываются с дисперсионной средой бурового раствора. Смазочные слои, образовавшиеся на глинистых частицах фильтрационных корок, малопрочны и легко разрушаются под действием нормальной нагрузки, которая обусловлена наличием перепада давления и усилием прижатия бурильного инструмента к стенке скважины.

Гидрофобные смазочные добавки: ФК – 2000, нефть, кубовые остатки нафтеновые кислоты, СМАД, графит более эффективно снижают адгезию. Такие смазочные добавки являются прослойкой разделяющей глинистые частицы и гидрофобизируют их.

На металлических поверхностях бурильных труб и в корке возникают прочные смазочные слои, сохраняющиеся даже при действии значительных тангенциальных или нормальных напряжений.

Гидрофобные смазочные добавки создают на поверхностях раздела труб с коркой жидкостные прослойки и обеспечивают гидравлическую связь между ними и заполняющим скважину буровым раствором.

Это приводит к значительному выравниванию действующего в зоне контакта перепада давления и к уменьшению усилий отрыва и сдвига.

Таким образом, химическая обработка, увеличивающая рН бурового раствора, утяжеление баритом – увеличивают адгезию и наоборот снижаются адгезионные свойства глинистых корок при введении гидрофобных смазочных добавок.

### **3.10. Электрокинетические свойства промывочных жидкостей**

#### **3.10.1 Двойной электрический слой и причины его возникновения**

В дисперсной системе на границе раздела двух фаз различного химического состава, т.е. жидкости и твердого тела, происходит перераспределение электрического заряда, связанное с переходом заряженных частиц (ионы и электроны) из одной среды в другую. В связи с этим возникает заряд на поверхности одной фазы и равный ему, но противоположный по знаку заряд в другой фазе. Это приводит к появлению двойного электрического слоя на границе раздела фаз [3].

Элементарные глинистые частицы в сухом виде электронейтральны, так как анионы алюмосиликатного ядра полностью компенсируются положительными ионами.

В водной среде связь катионов с алюмосиликатным ядром ослабевает и они легко диссоциируют от поверхности частиц. В результате этого образуется двойной электрический слой.

Другой причиной возникновения двойного электрического слоя является замещения внутри кристаллической решетки глинистых минералов.

Например: такие замещения как – замещения кремния на алюминий в тетраэдрическом слое и взаимное замещение магния, железа, алюминия в октаэдрическом слое.

Возникающий заряд структурной ячейки полностью или частично уравнивается адсорбированными катионами, т.е. возникает двойной электрический слой.

В процессе бурения глинистые частицы подвергаются сильному истиранию. По мере диспергирования глинистых частиц растет нарушение кристаллической решетки по краям и повышается некомпенсированность зарядов, т.е. возникает двойной электрический слой.

### **3.10.2 Строение двойного электрического слоя.**

Для упрощения изложения этого вопроса будем рассматривать двойной электрический слой, как плоский конденсатор. Одна обкладка конденсатора связана непосредственно с поверхностью твердой фазы, а другая обкладка, имеющая противоположный заряд, находится в жидкости на очень малом расстоянии от первой.

Двойной электрический слой состоит из двух частей. Внутренней плотной и внешней диффузной. Внутренняя часть двойного электрического слоя состоит из двух рядов ионов близко расположенных друг от друга.

Первый ряд ионов прочно связан с поверхностью твердой фазы и определяет ее заряд. Поэтому ионы первого ряда называются потенциалопределяющими.

Второй ряд ионов противоположного знака находится в дисперсионной среде вблизи твердой фазы. Эти ионы называются противоионами.

Между противоионами и ионами того же знака находящимися в жидкости, но не входящими в двойной электрический слой, существует динамическое равновесие. Наиболее полная схема строения двойного электрического слоя предложена Штерном.

По теории Штерна первый слой или несколько первых слоев противоионов притягиваются к твердой фазе под действием электрического поля и адсорбционных сил.

Эти противоионы удерживаются поверхностью твердой фазы на расстоянии порядка 1 – 2 молекул, образуя плоский конденсатор.

Эта внутренняя часть двойного электрического слоя называется адсорбционным слоем.

Адсорбционный слой не является в целом электронейтральным, так как количество потенциалопределяющих ионов не совпадает с числом противоионов, ввиду специфичности адсорбции анионов и катионов.

Количество противоионов недостающее для компенсации потенциалопределяющих ионов, располагается во внешней диффузной

части двойного электрического слоя, в результате теплового разбрызгивания противоионы образуют диффузную часть двойного слоя.

В двойном электрическом слое происходит изменение потенциала. Падение потенциала в двойном электрическом слое происходит по кривой линии, так как компенсирующие заряд твердой фазы противоионы распределены неравномерно.

Падение кривой круче там, где больше компенсирующих противоионов и наоборот кривая более пологая там, где компенсирующих противоионов мало.

Значит в адсорбционном слое наблюдается резкое падение потенциала. В диффузной части потенциал падает медленнее.

Падение потенциала на участке диффузной (подвижной) оболочки называется электрокинетическим потенциалом. Падение потенциала на всем интервале между твердой поверхностью частицы и свободной водой называется термодинамическим потенциалом.

Электрокинетический потенциал определяет устойчивость буровых растворов. При уменьшении электрокинетического потенциала, двойной электрический слой сжимается, водная оболочка начинает истончаться, разрываться, твердые частицы начинают слипаться и буровой раствор теряет устойчивость.

### **3.10.3. Электрокинетические явления в промывочных жидкостях**

Явления, связанные с передвижением твердых частиц или жидкости под воздействием внешнего электрического поля или наоборот возникновение электрического поля при передвижении твердых частиц или жидкости, называются электрокинетическими явлениями.

Возникновение электрокинетических явлений связано с наличием противоположных по знаку зарядов на поверхности твердой фазы и в жидкости, и возникновением двойного электрического слоя у межфазной границы.

#### **Электрофорез**

Движение частиц твердой фазы в электрическом поле к противоположно заряженному электроду называется электрофорезом.

Скорость движения частиц тем больше, чем выше приложенная разность потенциалов и диэлектрическая проницаемость среды и тем меньше, чем больше вязкость среды.

#### **Электроосмос**

Перемещение жидкой фазы относительно твердых частиц под влиянием электрического поля называется электроосмосом.

## **Потенциал оседания**

При оседании частиц в растворе возникает электродвижущая сила между двумя электродами введенными в разные места столба жидкости. Это явление, противоположное электрофорезу, называется потенциалом оседания.

## **Потенциал протекания**

При продавливании жидкости через пористую перегородку, по обеим сторонам которой находятся электроды, возникает разность потенциалов. Это явление обратное электроосмосу называется потенциалом протекания (течения).

Электрофорез можно использовать для снижения вязкости обычных и утяжеленных глинистых растворов.

Глинистые растворы под действием электрического поля получают дополнительное количество энергии, что приводит к повышению активности взаимодействия отдельных компонентов как жидкой, так и твердой фазы.

Под влиянием электрического тока меняется характер взаимодействия глинистых частиц с добавками реагентов стабилизаторов и других веществ, что отражается на изменении свойств глинистых растворов и фильтрационных корок.

Под влиянием постоянного электрического тока уменьшается липкость и сопротивление сдвигу глинистых корок. Причиной снижения липкости глинистых корок является разжижение поверхност-

ного слоя корок водой и образование газовой фазы вместе контакта глинистой корки с металлической поверхностью бурильной трубы.

Кроме этого, изменяется физико – химическая природа глинистых частиц в направлении их гидрофобизации и снижения сил адгезии.

### **Вопросы для самопроверки**

1. Что называется гидратацией?
2. Из каких слоев воды состоит гидратная оболочка?
3. Какая поверхность называется гидрофильной и гидрофобной?
4. Что называется набуханием?
5. Что называется коагуляцией?
6. Какие существуют виды коагуляции?
7. Что понимается под процессом пептизации?
8. Какие существуют реагенты пептизаторы?
9. Какую структуру имеют промывочные жидкости?
10. По какому показателю оценивается прочность структуры?

## **4. Тампонажные растворы – вид дисперсной системы**

### **4. 1. Важнейшие компоненты, применяемые для производства портландцемента**

В зависимости от геолого-технических условий для цементирования скважин используются различные типы тампонажных растворов. Наибольшее распространение имеет портландцемент. Он представляет собой смесь измельченных материалов определенного минералогического состава [4].

Основной частью смеси является клинкер. Клинкер получают обжигом известнякового и глинистого компонентов до спекания входящих в их состав веществ ( $t \approx 1450^\circ$ ). Известняковый компонент при обжиге дает окись кальция ( $\text{CaO}$ ), глинистый компонент является источником кремнезема ( $\text{SiO}_2$ ), глинозема ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), окиси железа ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ). В качестве известкового компонента используются карбонаты кальция - это известняк и мел. Наиболее чистые известняки и мел содержат до 98 % карбонатов кальция. Примесями в известняках могут быть глинистые материалы. При значительном содержании глинистых примесей известняки называются мергелями. Мергель, применяемый для производства цемента, содержит известковый и глинистый компоненты в соотношениях 78 : 22.

Вредной примесью в карбонатах, применяемых для производства цементов, является карбонат магния. В расчете на окись магния его должно содержаться в сырьевой смеси не более 2 - 2,5%.

В качестве глинистого компонента чаще всего применяются каолиновые глины. Глины содержат:

40-60% -  $\text{SiO}_2$ ;

10-20% -  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ;

5-7% -  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ;

2- 15% -  $\text{CaO}$

Вредной примесью в глинах могут быть окислы щелочных металлов. Их содержание не должно превышать 5%. В качестве глини-

стого компонента могут применяться: глины, глинистые сланцы, лессы, суглинки, доменные шлаки.

Чтобы получить необходимый состав клинкера в смесь вводят корректирующие добавки. Они содержат в основном какой-либо один кислотный окисел ( $\text{SiO}_2$  или  $\text{Al}_2\text{O}_3$  или  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ).

Такими добавками могут быть кремнезёмистые породы – содержат  $\text{SiO}_2$ , бокситы – содержат  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , железная руда – содержит  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

#### **4.2. Состав вяжущих веществ портландцемента**

Портландцементный клинкер по химическому составу состоит из окислов минералов, основные из которых содержатся в нем в следующих количествах:

оксид кальция  $\text{CaO}$  – 60 – 66%

кремнезём  $\text{SiO}_2$  – 18 – 25%

глинозём  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – 4,0 – 8,0%

оксид железа  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  – 0,5 – 5,0%

В качестве примесей, попадающих из сырья, могут содержаться еще некоторые оксиды:

оксид магния  $\text{MgO}$  – 0,1 – 5,5%

оксид калия  $\text{K}_2\text{O}$  – 0,5 – 1,3%

оксид натрия  $\text{Na}_2\text{O}$  – 0,5 – 1,3%

оксид серы  $\text{SO}_3 - 0,3 - 1,0\%$

двуокись титана  $\text{TiO}_2 - 0,2 - 0,5\%$  и другие

В процессе обжига сырьевой смеси до спекания оксиды минералов вступают во взаимодействие друг с другом, образуя клинкерные минералы: однокальциевый алюминат  $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ , пятикальциевый триалюминат  $5\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$ , трехкальциевый алюминат  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  и двухкальциевый силикат  $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  – белит, четырехкальциевый алюмоферрит  $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$  – целит, трехкальциевый силикат  $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  – алит.

Целит является промежуточным веществом, он заполняет промежутки между кристаллами алита и белита. Часть промежуточного вещества представляет собой стекловидную массу, образовавшуюся при высокой температуре и не успевшую закристаллизоваться при быстром охлаждении.

Стекловидная фаза составляет 5 – 12%. Она содержит в своем составе незакристаллизовавшиеся ферриты, алюминаты, двухкальциевый силикат, щелочные соединения, окись магния.

Таким образом портланд цемент представляет смесь минералов силикатов и минералов плавней. К минералам силикатам относятся трехкальциевый и двухкальциевый силикаты.

К минералам плавням однокальциевый алюминат, трехкальциевый алюминат, пятикальциевый триалюминат, четырехкальциевый алюмоферрит и другие соединения.

В клинкере хорошего портландцемента содержание минералов силикатов должно быть около 75%, а минералов – плавней около 25%.

Свойства портландцемента в значительной степени, определяются важнейшими минералами, к которым относятся белит, целит, алит и трехкальциевый алюминат. В зависимости от процентного содержания этих окислов изменяются и свойства тампонажных цементов. Активные свойства портландцемента определяются в основном химически связанной окисью кальция ( $\text{CaO}$ ) с кремнезёмом, глинозёмом и оксидом железа.

Кремнезём способствует образованию силикатов кальция и придает цементу способность затвердевать, и длительное время работать в одной среде.

Глинозём способствует ускорению сроков схватывания цементного раствора и понижает прочность цементного камня.

Увеличение оксида железа приводит к замедлению процессов схватывания тампонажных растворов и повышению их сульфатостойкости.

Отрицательное влияние на качество цемента оказывает наличие свободной извести, т.е. химически не связанной окиси кальция, вызывающей неравномерность изменения объёма цементного камня при твердении.

### 4.3. Кинетика реакций гидратации

Гидратация цемента - процесс взаимодействия цемента с водой, приводящий к образованию цементного камня. В ходе гидратации цемента безводные клинкерные минералы-силикаты, алюминаты и алюмоферриты кальция превращаются в соответствующие кристаллогидраты - гидросиликаты, гидроалюминаты и гидроферриты кальция. Скорость прохождения реакции гидратации является основным фактором, определяющим скорость твердения цементного раствора. Скорость гидратации зависит от минералогического состава цемента, тонкости помола, количества и качества наполнителей, водоцементного отношения, температуры, давления, наличия замедлителей сроков схватывания или ускорителей [4].

Скорость реакции гидратации можно измерить двумя основными методами:

1 метод - заключается в определении количества химически связанной воды (трудность разделения физически и химически связанной воды);

2 метод - заключается в установлении количества прогидратировавшего цемента, которое может быть определено оптическим и рентгенографическим способами.

Возможно также косвенное определение скорости гидратации цемента по тепловыделению. Реакция присоединения воды минералами портландцемента является экзотермической. Интенсивность тепловыделения свидетельствует о скорости реакции.

Наибольшей скоростью гидратации обладает трехкальциевый алюминат, замедленная скорость отмечается у трехкальциевого и двухкальциевого силиката. Однако чистые минералы, будучи смешанные друг с другом гидратируются не с такой же скоростью как отдельно взятые.

Быстрее других гидратируется трехкальциевый алюминат, затем алит, потом ферритная фаза и белит ( $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ ,  $4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ ). Скорость гидратации клинкерных минералов зависит от количественного соотношения гидратации цемента возрастает при увеличении температуры, давления и повышения водо-цементного отношения.

### **Контракция при гидратации цемента**

Важным свойством цементного раствора является контракция. Под контракцией понимается уменьшение суммарного объема цемента и воды в процессе реакции гидратации - химического связывания воды в кристаллогидраты.

В ходе гидратации цемента объем продуктов гидратации значительно ( $\approx$  в 2 раза) превышает объем негидратированного цемента, вода переходит в «твердое» состояние, образуя структурные элементы кристаллогидратов, а также заполняет поры геля.

Однако первоначальный суммарный объем (негидратированный цемент плюс вода) превышает объем гидратированного цемента (цементного геля).

Различают контракцию физическую, химическую и физико-химическую.

При твердении тампонажных растворов происходит физико-химическая контракция.

При гидратации цемента происходит перестройка кристаллических решеток исходных минералов клинкера. Это и обуславливает уменьшение общего объема системы цемент-вода при твердении гидравлических вяжущих веществ.

Величина контракции зависит от минералогического состава цемента, водоцементного отношения, температуры и давления. Отдельные соединения клинкера отличаются друг от друга по величине контракции.

Внешне контракция проявляется поглощением жидкости (или газа), находящейся в контакте с твердеющим цементным раствором.

Явление контракции имеет большое значение для формирования структуры цементного камня в затрубном пространстве.

Контракция цементного раствора и цементного камня в скважине способствует обезвоживанию глинистой корки на стенках скважин, что может явиться одной из причин газопроявлений и перетоков между пластами. Контракция цементного камня приводит к увеличению суммарной пористости затвердевшего цементного камня.

### **Вопросы для самопроверки**

1. Из каких компонентов приготавливают портландцемент?

2. Какие образуются при обжиге клинкерные минералы?
3. Какие минералы портландцемента относятся к минералам силикатам?
4. Какие минералы портландцемента относятся к минералам плавням?
5. Что называется гидратацией цемента?
6. Что понимается под контракцией?
7. От чего зависит величина контракцией?
8. На что влияет контракция цементного раствора и цементного камня в скважине?
9. Какими методами можно измерить скорость реакции гидратации?
10. От чего зависит скорость гидратации клинкерных минералов?

### **Выводы**

1. Учебное пособие дает студентам знания о строении и свойствах компонентов промывочных и тампонажных растворов.
2. Студенты изучают основные физико – химические процессы, происходящие в буровых растворах.
3. Знание физико – химических процессов дает возможность создавать совершенные промывочные и тампонажные растворы, и разрабатывать рекомендации по рациональной обработке их химическими реагентами.
4. Знание условий, определяющих устойчивость и разрушение буровых растворов позволяет разрабатывать дисперсные системы с заданными физико – химическими свойствами, что важно для развития технологии глубокого и горизонтального бурения.

## Заключение

Процессы, происходящие в буровых растворах, основаны на физико – химическом взаимодействии компонентов, входящих в состав этих дисперсных систем. Основное значение при этом имеют процессы, протекающие вблизи поверхности их раздела.

По своей природе промывочные и тампонажные растворы в большей своей части являются гетерогенными полидисперсными системами и принадлежат к коллоидным растворам. Поэтому важное значение имеют молекулярно – кинетические свойства: диффузия, осмос и осмотическое давление, броуновское движение, агрегативная и седиментационная (кинетическая) устойчивость.

Промывочные жидкости постоянно находятся под действием многообразных коагулирующих факторов: изменение концентрации дисперсной фазы, изменение температуры, воздействие электролитов и нуждаются в эффективной коллоидной защите. Правильный выбор защитных коллоидов, поддержание в буровом растворе необходимых условий стабильности, имеют большое значение для получения технологически применимых промывочных жидкостей. Промывочные жидкости в основном относятся к связнодисперсным системам и имеют коагуляционные (триксотропно - обратимые) структуры. Специфическим свойством коагуляционных структур является тиксотропия – способность структур к восстановлению после разрушения механическим воздействием. Наличие структуры промывочных жидкостей обеспечивает удержание частиц выбуренной породы, утяжелителя во взвешенном состоянии при остановке

циркуляции раствора.

В тампонажных растворах образуются коагуляционно – кристаллизационные структуры (необратимо разрушающиеся). Тампонажный раствор с течением времени загустевает схватывается, твердеет и превращается в тампонажный камень, который должен сохранять прочность на протяжении всей работы скважины при добыче нефти или газа.

Изучив основы взаимодействия компонентов промывочных и тампонажных растворов, студенты в последующих дисциплинах рассматривают непосредственное применение этих систем в процессе бурения и крепления нефтяных и газовых скважин.

### **Список литературы**

1. Булатов А. И., Макаренко П. П., Проселков Ю. М. Буровые промывочные и тампонажные растворы: учеб. пособие для вузов. - М.: Недра, 1999. - 424 с. - ISBN – 5 – 247 – 03812 – 6.
2. Рябченко В. И. Управление свойствами буровых растворов. - М.: Недра, 1990. - 230 с. – ISBN – 5 – 247 – 01239 – 9.
3. Рязанов Я. А. Энциклопедия по буровым растворам. – Оренбург, 2005. - 663 с. – ISBN – 5 – 88788 – 128 – 3.
4. Басарыгин Ю. М., Булатов А. И., Проселков Ю. М. Бурение нефтяных и газовых скважин: учеб. пособие для вузов. – М.: Недра, 2002. – 632 с.- ISBN – 5 – 8365 – 0128 – 9.

## Оглавление

Предисловие .....	3
Введение.....	3
1. Дисперсные системы в бурении .....	4
1.1. Понятие о дисперсных системах, виды дисперсных систем.....	4
1.2. Молекулярно – кинетические свойства коллоидных растворов.....	6
2. Строение и свойства компонентов буровых растворов .....	11
2.1. Строение и свойства дисперсной фазы промывочных жидкостей.....	11
2.2. Основные методы исследования строения твердой фазы.....	16
2.3. Строение и свойства дисперсионной среды промывочных жидкостей.....	19
2.4. Молекулярный механизм взаимодействия веществ дисперсной фазы и дисперсионной среды промывочных жидкостей.....	20
3. Процессы взаимодействия компонентов буровых растворов.....	23
3.1. Механизм гидратации глины в воде.....	23
3.2. Характеристика гидрофильных и гидрофобных поверхностей буровых растворов.....	24
3.3. Механизм набухания глинистых минералов.....	26
3.4. Механизм коагуляции и пептизации промывочных жидкостей.....	28
3.5. Коагуляция промывочных жидкостей электролитами.....	30
3.6. Структурообразование в буровых растворах.....	34
3.7. Адсорбция на границе раздела фаз буровых растворов.....	37
3.8. Основы диспергационного и конденсационного методов получения буровых растворов .....	40
3.9. Адгезионные свойства фильтрационных корок.....	41
3.10. Электрокинетические свойства промывочных жидкостей.....	45
3.10.1. Двойной электрический слой и причины его возникновения.....	45

3.10.2.Строение двойного электрического слоя.....	46
3.10.3.Электрокинетические явления в промывочных жидкостях.....	49
4. Тампонажные растворы – вид дисперсной системы.....	51
4.1. Важнейшие компоненты, применяемые для производства портландцемента .....	51
4.2. Состав вяжущих веществ портландцемента.....	53
4.3. Кинетика реакций гидратации.....	56
Выводы .....	59
Заключение .....	60
Список литературы.....	61

*Учебное издание*

*Ермолаева Людмила Владимировна*

**Механика буровых растворов**

Редактор *Ю.А. Петропольская*

Верстка *Е.О. Образцова*

Выпускающий редактор *Н.В. Беганова*

Подп. в печать

Формат 60x84 <sup>1</sup>/<sub>16</sub>. Бумага офсетная.

Усл. п.л.            Уч.-изд.л.

Тираж 100 экз. Рег. №

---

Государственное образовательное учреждение  
высшего профессионального образования  
«Самарский государственный технический университет»  
443100 г. Самара, ул. Молодогвардейская, 244. Главный корпус

Отпечатано в типографии  
Самарского государственного технического университета  
443100 г. Самара, ул. Молодогвардейская, 244. Корпус № 8.