

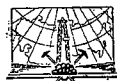
К. Ф. ПАУС

БУРОВЫЕ
РАСТВОРЫ

К. Ф. ПАУС

БУРОВЫЕ РАСТВОРЫ

*Издание второе,
переработанное и дополненное*



ИЗДАТЕЛЬСТВО «НЕДРА»
МОСКВА 1973

Паус К. Ф. Бутовые растворы. Изд. 2-е, переработанное, дополненное. М., «Недра», 1973, 304 с.

В книге рассмотрены все виды современных бутовых растворов, применяемых для бурения нефтяных и газовых скважин. Описаны химические реагенты, поверхностно-активные вещества, их физико-химические свойства. Рассмотрены вопросы физико-химического влияния бутовых растворов на условия бурения и вскрытия продуктивных пластов.

Книга предназначена для инженерно-технических работников бутовых предприятий и научно-исследовательских институтов нефтяной и газовой промышленности.

Таблиц 66, иллюстраций 94, список литературы 118 назв.

ВВЕДЕНИЕ

В течение последних 10 лет произошли существенные изменения в условиях применения промывочных жидкостей, используемых при бурении нефтяных и газовых скважин. Эти изменения вызваны увеличением глубин бурения и освоением новых, ранее недоступных площадей. Температура на забос глубоких скважин в настоящее время приближается к 200° С, а в дальнейшем ожидается еще больший рост температуры. Высокие температуры, обычно сопровождающиеся высокими пластовыми давлениями, заметно усложняют технологию бурения и особенно регулирование свойств промывочных жидкостей. Большие трудности возникают также при разбуривании соленосных отложений.

Разнообразие методов и средств регулирования свойств промывочных жидкостей потребовало изучения механизма явлений, происходящих в глинистых растворах при химической обработке, а также при изменении их температуры. Необходимость и важность таких исследований подтверждается расширением научных работ, посвященных изучению физико-химических процессов, происходящих в промывочных жидкостях.

Усложнение условий бурения привело к значительному расширению номенклатуры промывочных жидкостей и химических реагентов, применяемых для регулирования свойств промывочных жидкостей. Если до 1950—1955 гг. основным типом промывочной жидкости являлся глинистый раствор, а основными химическими реагентами — УЩР и ССБ, то в настоящее время появились растворы на нефтяной основе, эмульсионные растворы, техническая вода, аэрированные промывочные жидкости и газообразные агенты. Даже привычный термин «глинистые растворы» уже не определяет какой-либо один тип промывочной жидкости, а включает несколько наименований, различающихся по минералогическому составу используемых глин (бентонитовые, палыгорскитовые), по виду химической обработки (известковые, гуматные, гипсовые и т. д.), по концентрации твердой фазы, минерализации, термостойкости.

Регулирование свойств буровых промывочных жидкостей означает не только придание им определенных технологических свойств (необходимых значений вязкости, водоотдачи, предельного напряжения сдвига, щелочности, содержания различных ионов и др.), но и способности повышать устойчивость стенок скважин, препятствовать ухудшению проницаемости призабойной зоны, предупреждать осложнения и т. п.

До последнего времени не были разработаны научно обоснованные критерии, определяющие требования к технологическим параметрам промывочных жидкостей и особенно к водоотдаче. В производственных условиях максимально допустимое значение водоотдачи определялось в основном эффективностью химических реагентов, а также опытом и интуицией инженерно-технических работников.

В связи с развитием и усложнением систем промывочных жидкостей все большее значение приобретает единая терминология и классификация материалов, химических реагентов и самих промывочных жидкостей, учитывающая условия их применения. Большое внимание в книге уделено дифференцированному подходу к использованию глин для приготовления глинистых растворов. В результате изучения взаимосвязи между минералогическим составом и технологическими свойствами глин наметились пути более рационального их использования и предложена классификация.

Успешное развитие производства и оптимальное использование химических реагентов для обработки промывочных жидкостей невозможно без наличия их классификаций. Из-за отсутствия ясных представлений о физико-химических явлениях, происходящих в глинистых растворах, до сих пор не существовало научно обоснованной классификации химических реагентов, что сдерживало улучшение их качества и не давало возможности находить оптимальные условия их использования. Исследования механизма действия химических реагентов — понизителей вязкости и понизителей водоотдачи — позволили классифицировать эти реагенты по химическому строению, механизму действия, термостойкости и солейстойкости.

Наиболее сложной проблемой, которая еще не получила надежного решения, является проблема бурения в условиях высокой температуры, высокой минерализации и высокого пластового давления. Следует отметить, что высокая минерализация даже при температурах ниже 100°C сильно осложняет бурение и приводит к повышенным расходам материалов и химических реагентов. Высокие температуры и давления приводят к значительному усложнению систем химической обработки, к необходимости создания новых методов и, как следствие, к увеличению объема научно-исследовательских работ в этой области.

Автор выражает глубокую благодарность сотрудникам кафедры бурения и эксплуатации месторождений нефти и газа Университета дружбы народов имени Патриса Лумумбы, а также сотрудникам других научно-исследовательских институтов и организаций за помощь в проведении экспериментальных работ.

КЛАССИФИКАЦИЯ И СВОЙСТВА ПРОМЫВОЧНЫХ ЖИДКОСТЕЙ

ПРОМЫВОЧНЫЕ ЖИДКОСТИ КАК ДИСПЕРСНЫЕ СИСТЕМЫ

Промывочные жидкости готовят путем диспергирования различных твердых, газообразных и жидких веществ в воде или нефти (дизельном топливе). Под диспергированием понимают тонкое измельчение твердых и жидких тел в данной среде, в результате чего повышается степень дисперсности системы. В состав дисперсной системы входят дисперсная фаза (диспергированное вещество) и дисперсионная среда (непрерывная фаза). Промывочные жидкости могут содержать в качестве дисперсионной среды воду (промывочные жидкости на водной основе) или нефть (промывочные жидкости на нефтяной основе).

Дисперсная фаза промывочных жидкостей на водной основе может состоять из частиц глины, утяжелителя, выбуренной породы, а также диспергированных капелек нефти или других углеводородных жидкостей. Дисперсная фаза промывочных жидкостей на нефтяной основе может содержать частицы глины, утяжелителя, выбуренной породы и капельки воды. Размеры частиц дисперсной фазы характеризуются степенью дисперсности, под которой понимают количество частиц, которое можно было бы уложить вплотную на 1 см длины. Следовательно, дисперсность является величиной, обратной размерам частиц. В свою очередь размер частиц и дисперсность влияют на величину удельной поверхности, которая представляет собой суммарную поверхность всех частиц, приходящуюся на единицу веса или объема диспергированного вещества (обычно на 1 г или на 1 см³). Между дисперсностью D , средними размерами частиц a и удельной поверхностью существуют зависимости:

$$S_{уд}^I = \frac{6}{a\gamma_n} = \frac{6D}{\gamma_n} \text{ см}^2/\text{г}, \quad (1)$$

$$S_{уд}^V = \frac{6}{a} = 6D \text{ 1/см}, \quad (2)$$

где $S_{уд}^{\gamma}$ — удельная поверхность, приходящаяся на 1 г вещества; $S_{уд}^V$ — удельная поверхность, приходящаяся на 1 см³ вещества; $\gamma_{п}$ — удельный вес вещества в гс/см³.

В зависимости от размеров частиц дисперсной фазы различают следующие виды дисперсных систем.

Истинные растворы — вещество диспергировано до размеров отдельных молекул. Различают истинные растворы низкомолекулярных и высокомолекулярных веществ. Последние долгое время относили к так называемым гидрофильным коллоидам. Молекулы в истинных растворах низкомолекулярных веществ имеют размеры, не превышающие 10Å. Так, средний диаметр молекулы воды равен 3Å; сернистого кальция — 7,7Å. Водорастворимые высокомолекулярные вещества с линейной формой макромолекул (больших молекул) имеют длину до 4000—8000Å, но их поперечник имеет размеры обычных молекул (3—7,5Å). Истинные растворы представляют собой однофазные системы, так как в таких системах отсутствуют границы между растворенными веществами и средой.

Коллоидные растворы — твердые частицы диспергированы до размеров, которые невозможно рассмотреть в обычный микроскоп, но легко различаются при боковом освещении (эффект Тиндалля). Коллоидные частицы имеют размеры от 10 до 1000Å (1—100 мкм), удельная поверхность частиц коллоидных растворов имеет величину от $6 \cdot 10^{-5}$ до $6 \cdot 10^{-7}$ 1/см. Частицы коллоидных размеров проходят через тонкие бумажные фильтры, но задерживаются на ультрафильтрах.

Суспензии — частицы дисперсной фазы различимы в обычный микроскоп, т. е. имеют размеры больше 1000Å, они не проходят через бумажные фильтры и имеют сравнительно небольшую удельную поверхность (меньше $6 \cdot 10^{-5}$ 1/см). Верхняя граница размеров частиц твердой фазы в суспензиях определяется способностью данной дисперсной системы удерживать частицы во взвешенном состоянии. Для многих суспензий максимальный размер частиц, удерживаемых во взвешенном состоянии, равен 10^{-3} — 10^{-4} см (1—10 мк). В глинистых растворах обычно присутствуют частицы с размерами 100 мкм, относящиеся к суспензиям, но вместе с ними находится до 10% частиц с размерами меньше 100 мкм, т. е. частиц коллоидного размера.

Эмульсии — дисперсионная среда и дисперсная фаза представлены двумя несмешивающимися жидкостями (водой и жидкими углеводородами). Дисперсионной средой обычно становится та жидкость, которая занимает большую часть объема эмульсии, а меньшая часть, будучи диспергирована, составляет дисперсную фазу. Однако в некоторых случаях с помощью эмульгаторов можно добиться, чтобы непрерывную фазу составляла жидкость, имеющая меньший объем. Эмульсии обычно содержат капельки размером от 1 до 50 мк, т. е. относятся к числу глубокодисперсных систем.

Промывочные жидкости нельзя отнести ни к одной из перечис-

ленных дисперсных систем, так как они обычно содержат диспергированные частицы всех видов, начиная от молекулярно-дисперсных до грубодисперсных и даже крупных кусков выбуренной или обвалившейся породы (растворенные низкомолекулярные вещества, частицы бентонитов и гидроокисей металлов коллоидных размеров, частицы грубодисперсных глин и утяжелителей, нефть).

Дисперсные системы, по П. А. Ребиндеру, делятся на связнодисперсные и несвязнодисперсные. В связнодисперсных системах частицы дисперсной фазы соприкасаются друг с другом, образуя пространственные сетки или многочисленные связанные друг с другом ячейки, внутри которых заключена дисперсионная среда. Большинство промывочных жидкостей представляет собой связнодисперсные системы, в которых связь между частицами обусловлена присутствием тонкодисперсных частиц глины. Листочки могут соединяться друг с другом по плоскостям или ребрам. В зависимости от характера связи между отдельными листочками различают коагуляцию и флокуляцию. Коагуляция — это образование агрегатов глинистых частиц, соединенных плоскостью с плоскостью (П—П), а флокуляция — соединение частиц или коагулировавшихся агрегатов плоскостью с ребром (П—Р) или ребро с ребром (Р—Р).

Взаимодействие между глинистыми частицами и агрегатами и принятая терминология иллюстрируются рис. 1. Соединения частиц П—П приводят к увеличению размеров агрегатов, уменьшению удельной поверхности и снижению стабильности системы, в то время как соединения П—Р или Р—Р ведут к образованию пространственных структур и повышению их прочности.

Таким образом, промывочные жидкости представляют собой гетерогенные дисперсные системы, содержащие жидкости и твердые частицы различной дисперсности и состава. Вследствие того что поверхность твердых частиц, составляющих дисперсную фазу, весьма велика, взаимодействие между твердой фазой и жидкостью,

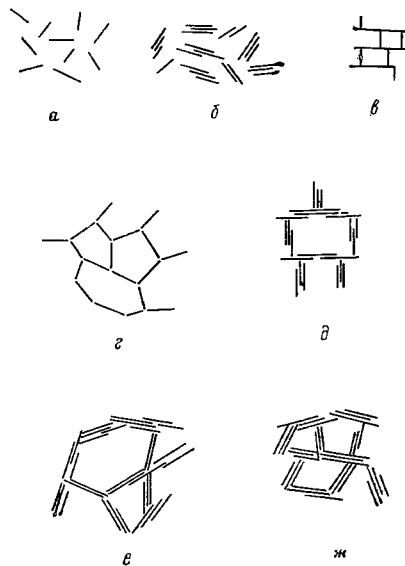


Рис. 1. Взаимодействие между отдельными частицами и агрегатами частиц в глинистой суспензии.

a — диспергированные и дефлокулированные частицы; *b* — коагулированные дефлокулированные частицы; *в* — диспергированные, но флокулированные частицы типа П—П; *г* — диспергированные, но флокулированные по схеме Р—Р частицы; *д* — флокулированные по схеме П—Р и коагулированные частицы; *е* — флокулированные по схеме Р—Р и коагулированные частицы; *ж* — флокулированные по схеме П—Р и коагулированные частицы.

происходящее на этой поверхности, оказывает существенное влияние на свойства промывочных жидкостей. Это взаимодействие проявляется в притяжении или отталкивании молекул жидкости поверхностью твердой фазы. Благодаря притяжению молекулы воды вблизи твердых частиц располагаются более компактно, лишены обычной свободы перемещения, т. е. находятся в связанном состоянии. Они перемещаются только вместе с твердой частицей. Связанная вода, в зависимости от силы притяжения, состоит из нескольких слоев молекул. По мере удаления от поверхности частицы молекулы воды испытывают меньшее притяжение, связь между ними и твердой поверхностью ослабевает, и на некотором расстоянии от поверхности твердых частиц молекулы воды уже не испытывают притяжения. Установлено, что связанная вода на поверхности натриевых монтмориллонитов состоит из трех слоев молекул воды, но некоторая ориентировка молекул наблюдается на расстоянии до 100\AA .

Дисперсионная среда промывочных жидкостей обычно содержит растворенные вещества, которые могут притягиваться к поверхности дисперсной фазы и вытеснять молекулы воды. При этом концентрация растворенного вещества на поверхности частиц может во много раз превышать его концентрацию в жидкости. Повышение концентрации растворенного вещества на границе раздела фаз по сравнению с концентрацией этого вещества в объеме называется адсорбцией. Адсорбция связана с поверхностным натяжением. Соотношение между величиной адсорбции Γ , поверхностным натяжением и концентрацией растворенного вещества C определяется уравнением Гиббса

$$\Gamma = -\frac{C}{RT} \cdot \frac{d\sigma}{dC}, \quad (3)$$

где R — газовая постоянная; T — абсолютная температура.

По способности к адсорбции растворимые вещества делятся на поверхностно-активные и поверхностно-инактивные.

Поверхностно-активные вещества накапливаются в поверхностном слое на границе раздела фаз, т. е. осуществляют положительную адсорбцию. Поэтому поверхностно-активные вещества должны обладать меньшим поверхностным натяжением и меньшей растворимостью, чем дисперсионная среда. Вещества, которые обладают поверхностным натяжением и растворимостью большими, чем молекулы дисперсионной среды, не могут накапливаться на поверхности раздела фаз, в результате чего наблюдается отрицательная адсорбция. Такие вещества называются поверхностно-инактивными.

Адсорбция — это самопроизвольный процесс. Адсорбтив, растворимый в дисперсионной среде, которая контактирует с твердой поверхностью (например, вода с глинистыми частицами, стенками скважины или стенками лабораторного сосуда), стремится равномерно распределиться в объеме жидкости в результате диффузии.

При этом отдельные молекулы растворенного вещества сталкиваются с поверхностью твердой фазы и, испытывая большее притяжение со стороны твердой фазы, адсорбируются на ней. Оставшееся в жидкости растворенное вещество снова равномерно распределяется в объеме жидкости. Некоторые молекулы недостаточно прочно удерживаются на поверхности твердых частиц и отрываются от них, переходя в раствор. Этот процесс называется десорбцией. Так происходит до тех пор, пока поверхность адсорбента не насытится адсорбтивом, и между адсорбцией и десорбцией не наступит равновесие.

Силы взаимодействия между адсорбентом и адсорбтивом могут иметь внутримолекулярную и межмолекулярную форму. К внутримолекулярным силам относятся ионные, ковалентные и координационные связи. К межмолекулярным относятся силы, вызываемые ориентационным, индукционным, дисперсионным эффектами и водородными связями.

Адсорбция измеряется количеством вещества в молях, адсорбированного на 1 см^2 поверхности, или количеством адсорбированного вещества на 1 г адсорбента. В первом случае адсорбция обозначается символом Γ и имеет размерность моль/см², во втором случае — Γ' и размерность моль/г. Некоторые химические вещества, используемые в нефтедобывающей промышленности, имеют переменный молекулярный вес. В этом случае для измерения адсорбции пользуются весовыми отношениями, т. е. количеством вещества в граммах, адсорбированным 1 см^2 поверхности адсорбента (г/см²) или 1 г адсорбента (г/г).

Обычно адсорбция характеризуется зависимостью между величиной Γ и равновесной концентрацией вещества в растворе при постоянной температуре (изотермой адсорбции). Графически нормальная изотерма адсорбции выражается линией (рис. 2, кривая 1), имеющей два прямолинейных участка и один криволинейный. Прямолинейный наклонный участок 1 от начала координат показывает, что при малых концентрациях вещества адсорбция прямо пропорциональна концентрации адсорбтива. В дальнейшем при повышении концентрации вещества происходит снижение темпов адсорбции из-за того, что поверхность твердого тела покрыта в значительной степени молекулами адсорбированного вещества.

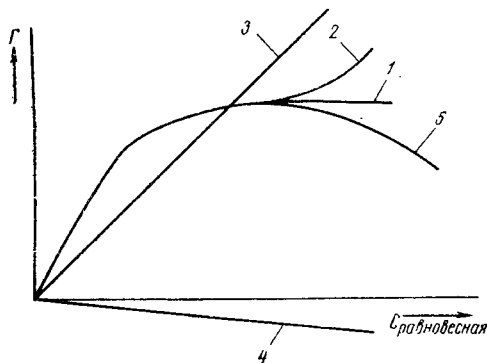


Рис. 2. Аномалии изотермы адсорбции.

1 — обычный вид изотермы адсорбции; 2 — полимолекулярная адсорбция или капиллярная конденсация; 3 — изотерма абсорбции; 4 — отрицательная адсорбция; 5 — изотерма, полученная в результате неправильных расчетов, производимых без учета адсорбции растворителя.

Прямолинейный горизонтальный участок 3 указывает на окончание адсорбции. Дальнейшее увеличение концентрации адсорбтива не приводит к увеличению адсорбции.

Однако на практике при получении изотермы адсорбции форма кривых не всегда соответствует кривой 1. В действительности могут быть получены изотермы адсорбции, изображенные кривыми 2, 3; 4, 5. Кривая 2 характерна для процессов полимолекулярной адсорбции или капиллярной конденсации, т. е. показывает, что после заполнения поверхности адсорбента мономолекулярным веществом либо за счет заполнения капилляров, либо за счет образования второго ряда адсорбированных молекул. Кривая 3 свидетельствует о том, что происходит не адсорбция, а абсорбция, т. е. поглощение вещества объемом. Кривая 4 соответствует отрицательной адсорбции, т. е. тому случаю, когда растворенное вещество не адсорбируется, а его концентрация в растворе повышается из-за адсорбции дисперсионной среды поверхностью твердого тела. Подобные явления могут происходить в тех случаях, когда молекулы дисперсионной среды обладают большей поверхностью активности, чем молекулы растворенного вещества. Кривая 5 имеет место в том случае, когда адсорбируется не только растворенное вещество, но и растворитель, что приводит к ошибкам при вычислении величины адсорбции.

НАЗНАЧЕНИЕ ПРОМЫВОЧНЫХ ЖИДКОСТЕЙ И ИХ КЛАССИФИКАЦИЯ

При вращательном бурении с непрерывной замкнутой циркуляцией промывочные жидкости выполняют свою основную и наиболее важную функцию: очистку забоя от выбуренной породы и вынос ее на поверхность.

В ранний период развития технологии вращательного бурения в качестве промывочной жидкости применяли воду. Вода в процессе бурения загрязнялась, в нее переходили частицы выбуренной породы и особенно глинистые частицы, обладающие способностью диспергироваться до размеров, приближающихся к коллоидным и образовывать стабильные системы. Опыт бурения показал, что такие глинистые суспензии, названные глинистыми растворами, во многих случаях способствовали улучшению условий бурения, сокращению числа обвалов, поглощений, выбросов. Глинистые растворы получили широкое распространение, и долгое время использование других промывочных жидкостей, особенно воды, считалось недопустимым. Однако опыт новаторов-нефтяников Урало-Поволжья показал, что при бурении в карбонатных породах использование воды более выгодно как технологически, так и экономически. В последние годы в качестве промывочных жидкостей стали применять растворы на нефтяной основе и гидрофобные эмульсии, содержащие в качестве дисперсионной среды углеводородные жидкости (нефть, соляровое масло), а в качестве дисперсной фазы — битум.

Необходимость создания и применения разнообразных по составу и свойствам промывочных жидкостей объясняется разнообразием условий бурения. Промывочные жидкости обладают определенными физическими и химическими свойствами, что обуславливает их огромное влияние на весь технологический процесс проводки скважин. Без всякого преувеличения можно сказать, что наиболее важным мероприятием, определяющим успех проводки скважины и стоимость бурения, является правильный выбор типа промывочной жидкости и ее состава.

Рассмотрим значение наиболее важных физических и химических свойств промывочной жидкости, а также некоторых процессов, влияющих на условия бурения.

Удельный вес. Удельный вес определяет гидростатическое давление на забой и стенки скважины, которое создает столб промывочной жидкости. Это давление в любой точке скважины определяется из уравнения

$$p_{гс} = \gamma \frac{H}{10} \text{ кгс/см}^2, \quad (4)$$

где γ — удельный вес промывочной жидкости в гс/см^3 ; H — расстояние от уровня жидкости в скважине до рассматриваемой точки по вертикали в м.

Гидростатическое давление столба промывочной жидкости оказывает два взаимно противоположных влияния на процесс бурения. Положительное влияние гидростатическое давление столба промывочной жидкости заключается в создании давления на стенки скважины и особенно на проищаемые пласты, содержащие жидкости или газы с большим пластовым давлением ($p_{пл}$).

Пока бурение еще не окончено, необходимо, чтобы пластовые жидкости или газы не могли двигаться из пласта на скважину, что достигается выполнением условия

$$p_{гс} > p_{пл} \quad (5)$$

или

$$\gamma = \frac{10 p_{пл}}{H} + (0,05 - 0,2) \text{ гс/см}^3. \quad (6)$$

Отрицательное влияние гидростатического давления заключается в том, что столб промывочной жидкости повышает прочность горных пород на забое в результате повышения вертикальной составляющей всестороннего сжатия, т. е. способствует снижению скорости бурения. С увеличением гидростатического давления возрастает опасность гидравлического разрыва пластов и поглощения промывочной жидкости.

Фильтрация. В соответствии с условием (5) давление столба промывочной жидкости в большинстве случаев должно быть больше пластового. Под действием перепада давления $\Delta p = p_{гс} - p_{пл}$ происходит фильтрация жидкости в поры проищаемых пластов.

Размеры пор невелики, они быстро засоряются твердыми частицами, содержащимися в промывочной жидкости, на проницаемой части стенок скважины образуется фильтрационная корка, замедляющая скорость фильтрации и препятствующая дальнейшему проникновению твердых частиц в проницаемые пласты.

Положительная роль фильтрационной корки заключается в уменьшении количества жидкости, отфильтровываемой в пласты, отрицательная — в уменьшении диаметра скважины.

Вязкость. Промывочная жидкость осуществляет замкнутую циркуляцию в системе, протяженность которой может достигать 10—15 тыс. м. Для непрерывного перемещения большого количества жидкости по длинному и узкому пути необходимо затрачивать много энергии, расход которой зависит от вязкости промывочной жидкости. Вязкость оказывает и положительное действие. Силы внутреннего трения в жидкости и сцепления между частицами дисперсной фазы удерживают во взвешенном состоянии частицы выбуренной породы, а также тонкоразмолотые водонерастворимые тяжелые порошки (утяжелители), применяемые для повышения удельного веса промывочных жидкостей. Во многих случаях не требуется повышение удельного веса промывочной жидкости, а современные скорости удельного струи в затрубном пространстве обеспечивают вынос выбуренной породы даже при весьма низкой вязкости.

Тиксотропия. Положительная роль тиксотропии заключается в улучшении удерживающей способности промывочной жидкости. Высоко-тиксотропные промывочные жидкости, попадая в трещины поглощающих горизонтов, застудневают в них и способствуют ликвидации поглощения. В то же время тиксотропия создает затруднения при пуске насосов и вероятность гидравлического разрыва пласта в процессе бурения.

Теплоемкость и теплоотдача. Промывочные жидкости, как и любые жидкости, обладают способностью получать и отдавать тепло. Эта способность промывочных жидкостей используется естественным путем для охлаждения долот и забойных двигателей. Кроме того, промывочная жидкость по пути к забою нагревается, отбирая тепло у стенок скважины. В верхних, более холодных участках жидкость отдает тепло стенкам скважины. Охлаждается промывочная жидкость и на поверхности при движении по очистной системе.

Растворение. Промывочные жидкости являются растворителями. Большинство промывочных жидкостей способно растворять цементирующие вещества, связывающие частицы горных пород, и даже водорастворимые горные породы, слагающие стенки скважины, что является причиной образования кавсри, обвалов и осыпей и часто приводит к серьезным осложнениям при бурении и даже к ликвидации скважины.

Щелочность. Путем регулирования щелочности можно изменять реологические и фильтрационные свойства промывочной жид-

кости. Однако повышение щелочности промывочных жидкостей во многих случаях снижает устойчивость горных пород, слагающих стенки скважины.

Адсорбция. Промывочные жидкости содержат вещества, которые могут адсорбироваться на стенках скважины, частицах выбуренной породы и в пористом пространстве продуктивных пластов. Адсорбирующиеся вещества могут оказывать и положительное, и отрицательное действие.

Положительное действие заключается в понижении твердости пород на забое, повышении устойчивости стенок скважины и проницаемости призабойной зоны продуктивных пластов. Отрицательное действие состоит в том, что некоторые поверхностно-активные вещества, наоборот, вызывают закупорку призабойной зоны продуктивных пластов, повышение прочности пород при бурении и снижение устойчивости стенок скважины.

Рассмотрение наиболее важных физических и химических свойств промывочных жидкостей показало, что любое из этих свойств оказывает одновременно и положительное, и отрицательное влияние на успех процесса бурения.

Физические и химические свойства промывочных жидкостей могут самопроизвольно или принудительно изменяться в очень широких пределах, в результате чего промывочные жидкости могут в большей или меньшей степени оказывать следующие воздействия на условия бурения и эксплуатации скважин.

Уменьшать проницаемость продуктивных пластов, создавая вокруг скважины зону пониженной проницаемости.

Понижать устойчивость стенок скважин.

Понижать буримость горных пород.

Оказывать давление на стенки скважин и проницаемые пласты, содержащие жидкости и газы.

Охлаждать долота и забойные двигатели.

Передавать энергию забойным двигателям — турбобуру и вибробуру.

Откладывать на стенках скважин, сложенных проницаемыми породами, фильтрационную корку.

В настоящее время в связи с развитием химии и технологии бурения создана возможность достаточно надежно регулировать физико-химические свойства промывочных жидкостей с таким расчетом, чтобы на разных этапах бурения обеспечивать необходимое воздействие на условия бурения и вскрытие продуктивных пластов.

Наиболее легко и просто регулировать свойства промывочных жидкостей для нормальных условий, т. е. при отсутствии минерализации, высокой температуры и высоких пластовых давлений. В более сложных условиях (высокая минерализация, высокая температура и высокое пластовое давление) регулирование свойств промывочных жидкостей усложняется и, главное, значительно удорожается. Кроме того, серьезные задачи стоят и в области

создания и регулирования свойств промывочных жидкостей, способных повышать устойчивость стенок скважины. Все эти разно-сторонние требования привели к созданию целой серии промывоч-ных жидкостей, обладающих разными свойствами и позволяющих вести бурение в различных геологических условиях.

Одна из первых попыток классифицировать промывочные жид-кости, применяемые в СССР, сделана С. М. Кулиевым и Б. С. Фи-латовым, которые все применявшиеся в то время промывочные жидкости делят на три группы:

- 1) промывочные жидкости на водной основе, к ним относятся вода и глинистые растворы;
- 2) промывочные жидкости на нефтяной основе;
- 3) газообразные рабочие агенты.

Приведенная классификация характерна для своего времени (1950—1957 гг.). Более поздние классификации, относящиеся к 1964—1967 гг., даны в работах [80, 114].

Американская ассоциация подрядчиков по бурению и Амери-канский нефтяной институт [114] предлагают классификацию, со-гласно которой промывочные жидкости разделены на 10 систем:

- 1) промывочные жидкости на пресной воде с низким рН (от 7 до 8,5);
- 2) промывочные жидкости на морской воде с низким рН;
- 3) промывочные жидкости, насыщенные солью с низким рН;
- 4) гипсовые глинистые растворы с низким рН;
- 5) известковые рас-творы с высоким рН (рН более 12);
- 6) глинистые растворы на пресной воде с высоким рН;
- 7) промывочные жидкости с низким содержанием твердой фазы ($\gamma \leq 1,07$ г/см³);
- 8) обратные эмуль-сии (типа вода в нефти);
- 9) растворы на нефтяной основе;
- 10) воз-дух, газ, туманы.

В. Ф. Роджерсом [80] дается следующая классификация:

- 1) естественные растворы необработанные;
- 2) глинистые растворы на пресной воде (содержание NaCl ме-нее 1%, ионов кальция менее 120 мг-экв/л): а) обработанные фос-фатами — низкий рН (рН не более 8,5); б) обработанные каусти-ком и квебрахо (рН от 8,6 до 10,5); в) высокий рН (от 12,0 до 13,0); г) обработанные хромлигносульфонатом (рН от 8,5 до 10);
- 3) растворы на соленой воде: а) солоноватая вода; б) морская вода (приблизительно 3,5% NaCl); в) соленасыщенная вода;
- 4) кальциевые (многовалентные растворы): а) малоизвестковые; б) высокоизвестковые; в) гипсовые; г) хлоркальциевые, ацетатные или другие многовалентные катионы;
- 5) растворы с низким содержанием твердой фазы (менее 7% по объему);
- 6) нефтэмульсионные растворы с содержанием до 15% нефти в воде;
- 7) обратные эмульсии (от 20 до 70% воды в нефти);
- 8) растворы на нефтяной основе;
- 9) силикатно-натриевые растворы (выходящие из употребле-ния).

В основу классификации В. Ф. Роджерса положен состав дисперсионной среды и ее минерализация, в то время как классификация АНИ в большей мере основана на значении рН (глинистых растворов). По нашему мнению, величина рН не должна являться определяющим фактором при классификации промывочных жидкостей, так как может быть легко изменена введением, например, щелочи. Если же рН определяется типом применяемого реагента, то лучше назвать этот реагент.

Общим недостатком проведенных классификаций промывочных жидкостей, кроме указанных, является отсутствие данных о возможной области их применения. Перечисленные классификации лишь фиксируют название промывочных жидкостей и дают некоторые сведения о составе и свойствах.

При определении возможности использования различных типов промывочных жидкостей необходимо учитывать следующие особенности бурения скважины или отдельных интервалов: состав разбуриваемых пород; проницаемость пород; наличие водорастворимых солей; температура забоя и промывочной жидкости; устойчивость стенок скважин; пластовые давления; наличие продуктивных пластов.

По составу можно выделить следующие типы пород.

1. Несцементированные или слабосцементированные породы. К этой категории в основном относятся пески, галечники, конгломераты, а также некоторые типы нарушенных трещиноватых карбонатных и глинистых пород.

2. Устойчивые проницаемые породы, к числу которых относятся известняки и песчаники.

3. Устойчивые непроницаемые породы (изверженные, доломиты, мергели, сливные песчаники).

4. Плотные ненарушенные глинистые породы (глины, аргиллиты).

5. Соленосные породы (галит, ангидрит, сильвин и др.).

6. Нефтегазонасыщенные породы (выделяются в особую группу вследствие особых условий вскрытия этих пород).

Проницаемость горных пород обуславливает требования к водоотдаче, что необходимо учитывать при выборе и применении промывочных жидкостей. Так как получение определенной величины водоотдачи может быть достигнуто различными методами химической обработки и реагентами, то необходимо выбрать те эффективные при данной температуре методы и реагенты, которые могут сохранить устойчивость стенок скважин и обеспечить возможно низкую вязкость и статическое напряжение сдвига при заданном удельном весе раствора. При определении возможности использования промывочных жидкостей для бурения в различных по устойчивости породах необходимо учитывать следующие факторы: щелочность промывочной жидкости; содержание катионов поливалентных металлов; адсорбцию химических реагентов на поверхности неустойчивых глинистых пород.

Классификация промывочных жидкостей на водной основе

| Класс | Группа | Промывочная жидкость | Рекомендуемые условия применения | | | |
|-------|--------|----------------------|----------------------------------|-------------------------|----------------------------|-----------------------------|
| | | | удельный вес, гс/см ³ | тнн пород (см. стр. 15) | предельная температура, °С | водоотдача, см ³ |

Вода и естественные растворы

| Класс | Группа | Промывочная жидкость | удельный вес, гс/см ³ | тнн пород (см. стр. 15) | предельная температура, °С | водоотдача, см ³ | |
|--------------------------------------|------------------------------|--|----------------------------------|-------------------------|----------------------------|-----------------------------|------|
| Безглинистые | Облегченные | Вода и естественная водная суспензия | 1—1,05 | 2, 3 | 100 | — | |
| | | Вода и СаСl ₂ | 1—1,05 | 2, 3, 4 | 100 | — | |
| | Нормальные | Насыщенный солевой раствор | 1,15—1,30 | 5 | 140 | — | |
| | | Карбонатные | 1,05—1,30 | 2, 3 | 120 | 4—12 | |
| | Утяжеленные | Сульфатные | 1,05—1,30 | 3, 4, 5 | 100 | 4—20 | |
| | | Аргиллитовые | 1,05—1,30 | 2, 3 | 100 | 4—12 | |
| | | Карбонатные | 1,3—1,95 | 2, 3 | 120 | 4—12 | |
| | | Сульфатные | 1,3—1,95 | 3, 4, 5 | 100 | 4—20 | |
| | Глинистые немиперализованные | Облегченные | Аргиллитовые | 1,3—1,95 | 2, 3 | 100 | 4—12 |
| | | | Водные растворы: УЩР | 1,3—2,5 | 2, 3, 5 | 100 | 4—10 |
| КМЦ-500 | | | 1,2—2,5 | 2, 3, 4, 5 | 140 | 3—6 | |
| акрилатов | | | 1,3—2,5 | 2, 3, 4, 5 | 180 | 2—6 | |
| Малоглинистые с акрилатами | | | 1,02—1,08 | 1, 2, 3, 4 | 140 | 2—5 | |

Глинистые растворы

| Класс | Группа | Промывочная жидкость | удельный вес, гс/см ³ | тнн пород (см. стр. 15) | предельная температура, °С | водоотдача, см ³ |
|------------------------------|-------------|--------------------------------------|----------------------------------|-------------------------|----------------------------|-----------------------------|
| Глинистые немиперализованные | Облегченные | Малоглинистые с КМЦ-500 | 1,02—1,08 | 1, 2, 3, 4 | 140 | 2—5 |
| | | Малоглинистые с акрилатами | 1,02—1,08 | 1, 2, 3, 4 | 180 | 2—5 |

| | | | | | | |
|---|-------------|--|-------------|--|-------------|------------|
| Глинистые минерализованные | Нормальные | Бентонитовые необработанные | 1, 04—1, 08 | 1, 2, 3, 4, 6 | 140 | 8—12 |
| | | Обработанные УЩР | 1, 08—1, 45 | 3, 4 | 120 | 10—30 |
| Утяжеленные | Нормальные | Обработанные УЩР с хроматами | 1, 08—1, 45 | 1, 2, 3, 6 | 120 | 4—8 |
| | | Обработанные акрилатами | 1, 08—1, 45 | 1, 2, 3, 6 | 200 | 4—8 |
| | | Обработанные сунилом | 1, 08—1, 45 | 1, 2, 3, 4 | 160 | 2—5 |
| | | Обработанные КМЦ-500 | 1, 08—1, 45 | 1, 2, 3, 6 | 160 | 4—8 |
| | | Обработанные УЩР | 1, 45—1, 80 | 1, 2, 3, 6 | 140 | 2—5 |
| | | Обработанные УЩР с хроматами | 1, 45—1, 80 | 1, 2, 3, 6 | 200 | 4—8 |
| | | Обработанные сунилом | 1, 45—2, 30 | 1, 2, 3, 4, 6 | 160 | 4—8 |
| | | Обработанные акрилатами и нитроглицином | 1, 45—1, 70 | 1, 2, 3, 4 | 160 | 2—4 |
| | | Обработанные КМЦ-500 и нитроглицином | 1, 45—1, 70 | 1, 2, 3, 4, 6 | 140 | 2—5 |
| | | Облегченные | Нормальные | Эмульсионные с крахмалом и КМЦ-500 | 1, 15—1, 30 | 2, 3, 4, 5 |
| НЭСР с КМЦ-500 | 1, 15—1, 30 | | | 2, 3, 4, 5 | 140 | 8—15 |
| Обработанные акрилатами | 1, 15—1, 30 | | | 2, 3, 4, 5 | 160 | 4—12 |
| Нальторскиевые необработанные | 1, 25—1, 45 | | | 3, 4, 5, 6 | 140 | 20—30 |
| Глинистые минерализованные | Нормальные | Обработанные крахмалом и КМЦ-500 | 1, 25—1, 46 | 1, 2, 3, 5 | 100 | 6—12 |
| | | Обработанные акрилатами и сунилом | 1, 25—1, 45 | 1, 2, 3, 4, 5 | 160 | 5—10 |
| | | Сидкатные с КМЦ-500 и ФЭС | 1, 25—1, 30 | 1, 2, 3, 4, 5 | 180 | 5—10 |

| Класс | Группа | Промывочная жидкость | Рекомендуемые условия применения | | | |
|----------------------------|---|--|----------------------------------|-------------------------|----------------------------|----------------------------|
| | | | удельный вес, гс/см ³ | тип пород (см. стр. 15) | предельная температура, °С | водотдача, см ³ |
| Глинистые минерализованные | Нормальные | Обработанные КМЦ и ФЭС | 1,25—1,30 | 1, 2, 3, 4, 5 | 180 | 5—15 |
| | | Обработанные КМЦ-500 и сунилом | 1,25—1,45 | 1, 2, 3, 4, 5 | 140 | 5—10 |
| | Утяжеленные | Обработанные сунилом и КМЦ-500 | 1,45—1,90 | 1, 2, 3, 4, 5 | 160 | 5—10 |
| | | Обработанные сунилом | 1,45—2,30 | 3, 4, 5, 6 | 150 | 15—20 |
| | | Пальгорскитовые эмульсионные с КМЦ-500 | 1,45—1,90 | 3, 4, 5 | 140 | 6—12 |
| | | Пальгорскитовые необработанные | 1,45—1,80 | 3, 4, 5, 6 | 140 | 20—30 |
| | | ЦЭСР с КМЦ-500 | 1,45—1,90 | 2, 3, 4, 5 | 140 | 10—15 |
| | | Обработанные сунилом и К-4 | 1,45—2,30 | 1, 2, 3, 4, 5 | 160 | 5—10 |
| | | Обработанные КМЦ-500 и ФЭС | 1,45—1,90 | 1, 2, 3, 4, 5 | 160 | 5—10 |
| | | Обработанные крахмалом и КМЦ-350 | 1,45—1,80 | 1, 2, 3, 4, 5 | 100 | 6—12 |
| Известковые | Обработанные БКИ | 1,25—2,20 | 1, 2, 3, 4, 6 | 140 | 4—8 | |
| | Обработанные КМЦ-350 | 1,25—1,80 | 1, 2, 3, 4 | 100 | 2—6 | |
| | Обработанные КССБ | 1,25—2,00 | 1, 2, 3, 4, 6 | 150 | 3—8 | |
| | Обработанные СНР | 1,25—2,20 | 1, 2, 3, 6 | 160 | 4—8 | |
| | Обработанные ФХЛС | 1,25—2,20 | 1, 2, 3, 4, 6 | 180 | 4—8 | |
| | Обработанные сунилом | 1,25—2,30 | 1, 2, 3, 4, 6 | 160 | 4—8 | |
| Гипсовые | Обработанные КССБ | 1,25—1,80 | 1, 2, 3, 4, 6 | 180 | 4—8 | |
| | Обработанные целлюлозом | 1,25—1,80 | 1, 2, 3, 4 | 150 | 6—15 | |
| | Обработанные КССБ | 1,25—1,80 | 1, 2, 3, 4, 5 | 200 | 2—3 | |
| | Обработанные сунилом и целлюлозом | 1,25—2,30 | 1, 2, 3, 4, 5 | 200 | 2—3 | |
| Глинистые илгированные | Хлоркальцевые | Обработанные КМЦ и ФЭС | 1,25—1,30 | 1, 2, 3, 4, 5 | 180 | 5—15 |
| | | Обработанные КМЦ-500 и сунилом | 1,25—1,45 | 1, 2, 3, 4, 5 | 140 | 5—10 |
| | | Обработанные сунилом и КМЦ-500 | 1,45—1,90 | 1, 2, 3, 4, 5 | 160 | 5—10 |
| | | Обработанные сунилом | 1,45—2,30 | 3, 4, 5, 6 | 150 | 15—20 |
| | | Пальгорскитовые эмульсионные с КМЦ-500 | 1,45—1,90 | 3, 4, 5 | 140 | 6—12 |
| | | Пальгорскитовые необработанные | 1,45—1,80 | 3, 4, 5, 6 | 140 | 20—30 |
| | | ЦЭСР с КМЦ-500 | 1,45—1,90 | 2, 3, 4, 5 | 140 | 10—15 |
| | | Обработанные сунилом и К-4 | 1,45—2,30 | 1, 2, 3, 4, 5 | 160 | 5—10 |
| | | Обработанные КМЦ-500 и ФЭС | 1,45—1,90 | 1, 2, 3, 4, 5 | 160 | 5—10 |
| | | Обработанные крахмалом и КМЦ-350 | 1,45—1,80 | 1, 2, 3, 4, 5 | 100 | 6—12 |
| Известковые | Обработанные БКИ | 1,25—2,20 | 1, 2, 3, 4, 6 | 140 | 4—8 | |
| | Обработанные КМЦ-350 | 1,25—1,80 | 1, 2, 3, 4 | 100 | 2—6 | |
| | Обработанные КССБ | 1,25—2,00 | 1, 2, 3, 4, 6 | 150 | 3—8 | |
| | Обработанные СНР | 1,25—2,20 | 1, 2, 3, 6 | 160 | 4—8 | |
| | Обработанные ФХЛС | 1,25—2,20 | 1, 2, 3, 4, 6 | 180 | 4—8 | |
| | Обработанные сунилом | 1,25—2,30 | 1, 2, 3, 4, 6 | 160 | 4—8 | |
| Гипсовые | Обработанные КССБ | 1,25—1,80 | 1, 2, 3, 4, 6 | 180 | 4—8 | |
| | Обработанные целлюлозом | 1,25—1,80 | 1, 2, 3, 4 | 150 | 6—15 | |
| | Обработанные КССБ | 1,25—1,80 | 1, 2, 3, 4, 5 | 200 | 2—3 | |
| | Обработанные сунилом и целлюлозом | 1,25—2,30 | 1, 2, 3, 4, 5 | 200 | 2—3 | |

Возможность получения промывочной жидкости необходимого удельного веса в основном зависит от вида применяемых глин, утяжелителей и понизителей вязкости и их процентного соотношения.

При выборе промывочных жидкостей для вскрытия продуктивных пластов основное значение имеют коэффициент восстановления проницаемости β и радиус зоны пониженной проницаемости R_1 . Однако следует также учитывать, что на промывочные жидкости, применяемые для вскрытия продуктивных пластов, содержащих глину, необходимо распространить те же требования, что и на жидкости, используемые при бурении в неустойчивых глинистых породах.

Исходя из приведенных выше основных положений и учитывая опыт применения различных промывочных жидкостей в СССР, предлагается следующая классификация промывочных жидкостей на водной основе (табл. 1).

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОСНОВНЫХ ПАРАМЕТРОВ ПРОМЫВОЧНЫХ ЖИДКОСТЕЙ

Определение удельного веса. Удельный вес промывочной жидкости принято обозначать символом γ . В бурении для измерения удельного веса применяют следующие приборы: рычажные весы ГрозНИИ, ареометры АГ-1 или АГ-2. Кроме того, разработаны и внедряются в производство автоматические приборы для непрерывного определения удельного веса и содержания газа в промывочной жидкости [27].

Определение удельного веса с помощью рычажных весов. В комплект рычажных весов ГрозНИИ (рис. 3) входит три предмета: рычаг с ведерком, движком и контргрузом; плита со стойкой для установки рычага и сетка с отверстиями размером 1,5—2 мм в свету. Для измерения удельного веса глинистый раствор, отделенный с помощью сетки от крупных частиц выбуренной породы, заливают в ведерко до краев и закрывают крышкой, при этом избыток глинистого раствора выдавливают наружу. Ведерко обмывают водой, вытирают и устанавливают на стойку. С помощью уравнительных винтов плиту устанавливают горизонтально. При помощи движка уравнивают рычаг и определяют значение удельного веса по шкале, нанесенной на рычаге против риски движка. Для проверки правильности показаний рычажных весов производят взвешивание воды ($\gamma = 1 \text{ гс/см}^3$) и глинистого раствора

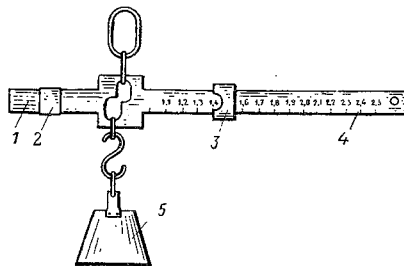


Рис. 3. Рычажные весы ГрозНИИ.
1 — коромысло; 2, 3 — грузики; 4 — шкала; 5 — ведерко.

с $\gamma = 2$ гс/см³. Исправный прибор должен показывать точно $\gamma = 1$ гс/см³ и $\gamma = 2$ гс/см³.

Определение удельного веса с помощью ареометров АГ-1 и АГ-2. Ареометр АГ-2 (рис. 4) состоит из стакана и поплавка, на цилиндрической части которого нанесена шкала. Для измерения удельного веса глинистый раствор наливают в стакан так, чтобы уровень достигал сливных отверстий, после чего соединяют стакан с поплавком. Собранный ареометр обмывают водой и опускают в удлиненный сосуд с чистой пресной водой. Удельный вес отсчитывают по шкале. Следует отметить, что из-за конструктивных особенностей ареометров АГ-1 и АГ-2 ошибка при измерении удельного веса может достигать 0,2 гс/см³.

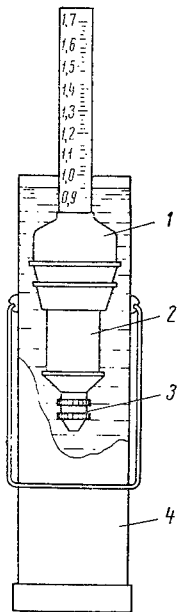


Рис. 4. Ареометр АГ-2.

1 — поплавок со шкалой; 2 — мерный стакан; 3 — съемный груз; 4 — ведро-футляр.

Определение водоотдачи (фильтрации). Водоотдачей (статической) называют количество жидкой фазы, отфильтровавшейся из промывочной жидкости через бумажный фильтр под действием избыточного давления в фильтрационной камере при отсутствии движения жидкости вдоль поверхности фильтра.

В СССР принято измерять статическую водоотдачу при перепаде давления 1 кгс/см² в течение 30 мин. За показатель водоотдачи принимают количество жидкости, отфильтровавшейся через круглый бумажный фильтр диаметром 7,5 см за 30 мин при перепаде давления 1 кгс/см² и комнатной температуре. Водоотдача обозначается символом B . В тех случаях, когда водоотдачу измеряют при иных условиях, например, при повышенной температуре и более высоком перепаде давления в специально сконструированных приборах, к обозначению водоотдачи добавляют индексы, показывающие, при каких температуре и давлении производилось измерение. Например, если водоотдача измерялась при перепаде давления 20 кгс/см² и температуре 80°С, ее следует обозначить B_{20}^{80} .

В настоящее время в СССР измеряют водоотдачу с помощью приборов, отличающихся по конструкции и способам создания избыточного давления в фильтрационной камере: прибор ГрозНИИ, прибор ВМ-6, вакуумный, установка УИВ-1 для определения водоотдачи при температуре до 200°С и перепаде давления до 100 кгс/см².

Измерение водоотдачи прибором ВМ-6. В приборе ВМ-6 избыточное давление в фильтрационной камере, равное 1 кгс/см², создается весом плунжера. Прибор ВМ-6 (рис. 5) состоит из фильтрационного стакана 5, цилиндра 3 с чашечкой, плунжера 1 и спускной иглы 4. Фильтрационный стакан состоит из собственно стакана 5 с горловиной, имеющей резьбу для соединения с напорным

цилиндром, и поддона 7. В нижней части фильтрационного стакана устанавливается решетка 6, на которую укладывается фильтровальная бумага. В нижней части поддона имеется винт 9, с помощью которого можно прижимать обрезиненный клапан 8 к фильтрационным отверстиям 6, перекрывая их перед началом опыта.

Измерение водоотдачи с помощью прибора ВМ-6 производят следующим образом.

1. Вырезают точно по размеру металлического фильтра два листа фильтровальной бумаги, смачивают их водой и слегка отжимают сухой фильтровальной бумагой, накладывают на металлический фильтр и вставляют вместе с ним в нижнюю часть фильтрационного стакана.

2. Открывают винт, закрывающий клапан, переворачивают фильтрационный стакан, накладывают на металлический фильтр обрезиненный клапан и, не переворачивая фильтрационного стакана, навинчивают поддон.

3. Поворотом винта плотно закрывают клапан, переворачивают собранный фильтрационный стакан и устанавливают его в кронштейн.

4. Наливают в фильтрационный стакан через горловину доверху испытуемый глинистый раствор, навинчивают напорный цилиндр на фильтрационный стакан и наливают в напорный цилиндр машинное масло, чтобы уровень его был ниже верхнего края примерно на 1 см.

5. Вставляют плунжер в цилиндр и проверяют герметичность собранного цилиндра, слегка нажимая на плунжер и наблюдая за его положением (в герметическом приборе при закрытом клапане плунжер не должен опускаться).

6. Выпуская избыток масла с помощью игольчатого клапана на напорном цилиндре, опускают немного плунжер так, чтобы нулевое деление шкалы, нанесенное на плунжере, совпало с отсчетной риской на верхнем крае цилиндра.

7. Поворотом на один-два оборота винта на поддоне открывают клапан фильтра и одновременно включают секундомер или записывают время начала опыта по часам.

8. Отмечают скачок с плунжера в момент открытия клапана (число делений, на которое резко опустится плунжер в момент

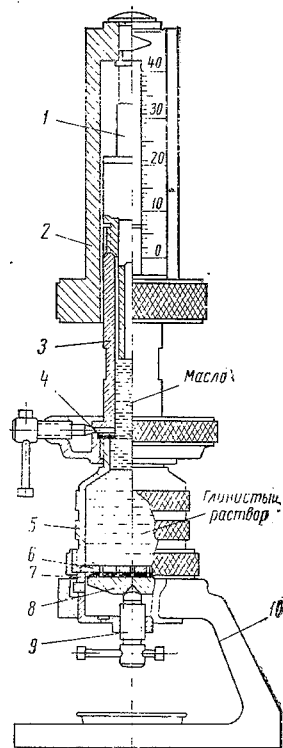


Рис. 5. Прибор ВМ-6.

1 — плунжер; 2 — груз; 3 — цилиндр с часечкой; 4 — спускная игла; 5 — стакан; 6 — решетка; 7 — поддон; 8 — клапан с резиновой прокладкой; 9 — винт; 10 — кронштейн.

открытия клапана) и в дальнейшем вычитают этот скачок из окончательного результата замера водоотдачи.

9. Через 30 мин после открытия клапана делают отсчет числа делений n , на которое опустился плунжер за это время.

10. Определяют водоотдачу как разность между числом делений n и скачком c по формуле

$$B = n - c. \quad (7)$$

11. Открывают игольчатый клапан, чтобы выпустить масло из напорного цилиндра, вынимают плунжер из цилиндра, отвинчивают напорный цилиндр и сливают остаток масла в сосуд, где хранится масло.

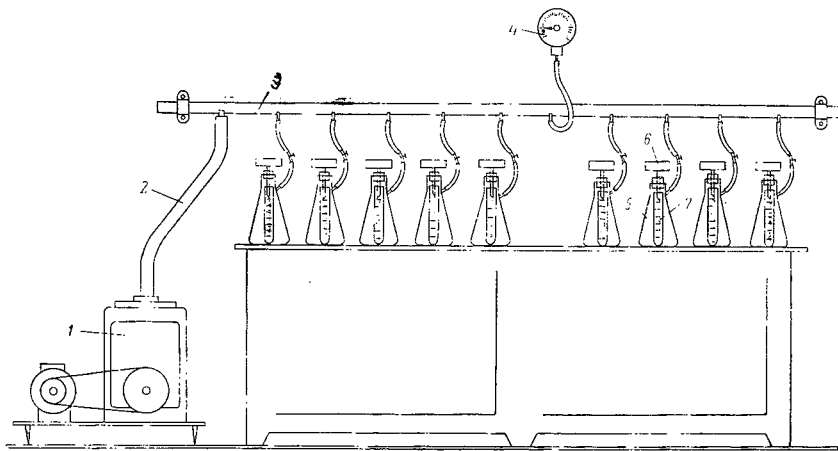


Рис. 6. Вакуумная установка для измерения водоотдачи в лабораторных условиях.

12. Промывают фильтрационный стакан слабой струей воды (не разбирая его), выливают воду и остаток глинистого раствора и отвинчивают фильтрационный стакан от поддона.

13. Слегка постукивая по горловине фильтрационного стакана ладонью, выбивают фильтр вместе с глинистой коркой на мягкую подкладку (ладонь или тряпочку).

14. Промывают корку слабой струей воды и определяют ее толщину (K , мм).

15. Моют и вытирают досуха все детали прибора.

Вакуумный способ измерения водоотдачи обычно применяется в лабораториях научно-исследовательских институтов или стационарных лабораториях, имеющих вакуумный насос. Преимуществом вакуумного способа является облегчение сборки прибора, возможность проведения нескольких замеров одним лаборантом и чистота. Схема вакуумной установки для определения водоотдачи показана на рис. 6. Установка состоит из вакуумного

насоса 1, помещаемого обычно под лабораторным столом, металлической трубки-гребенки 3, соединенной с вакуумным насосом резиновым шлангом 2, вакуумного манометра 4 и некоторого количества колб Бунзена 5, соединенных с гребенкой резиновыми шлангами. Каждая колба может быть отсоединена от системы с помощью стеклянного крана. Внутри колбы помещается градуированная пробирка 7 для сбора фильтрата. В отверстие колбы с помощью резиновой пробки вставляется воронка Бюхнера 6.

Для замера водоотдачи берут фарфоровую воронку Бюхнера, помещают на ее перфорированную часть два смоченных водой кружочка фильтровальной бумаги, диаметр которых равен внутреннему диаметру цилиндрической части воронки, соединяют ее с помощью резиновой пробки с горловиной колбы и, включив на короткое время вакуумный насос, присасывают фильтровальную бумагу. Затем закрывают край той колбы, где производится определение (все остальные краны закрыты), и включают вакуумный насос. После создания максимального разрежения открывают кран и одновременно включают секундомер или замсчают время по часам. Через 30 мин снимают вакуум с данной колбы, снимают воронку, достают пробирку и измеряют объем фильтрата B_1 . Для каждой воронки вычисляют коэффициент пересчета k_n по формуле

$$k_n = \frac{56,25}{D^2}, \quad (8)$$

где D — диаметр фильтра в см.

Водоотдачу определяют по формуле

$$B = k_n B_1. \quad (9)$$

Измерение водоотдачи прибором УДН-2. При небольшом количестве промывочной жидкости статическую водоотдачу удобно измерять прибором УДН-2 (рис. 7). Основными частями прибора УДН-2 являются стеклянная трубка с внутренним диаметром 5 мм и фильтрационная камера, предназначенная для удерживания трубки в вертикальном положении и защиты индикаторной бумаги от влияния атмосферы. Стеклянная трубка заполняется глинистым раствором и устанавливается торцом на индикаторную бумагу. Под действием капиллярных сил происходит извлечение фильтрата из глинистого раствора, в результате чего на индикаторной бумаге появляется круглое пятно, которое постепенно

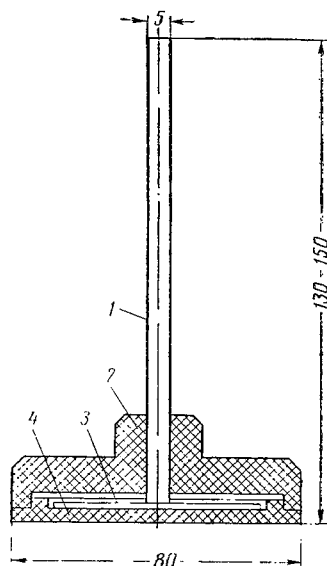


Рис. 7. Прибор УДН-2.

1 — стеклянная трубка; 2 — крышка фильтрационной камеры; 3 — индикаторная фильтровальная бумага; 4 — основание фильтрационной камеры.

увеличивается в диаметре. Цвет пятна соответствует рН испытуемого глинистого раствора.

Исследования, проведенные нами, показали, что между диаметром пятна D и статической водоотдачей B глинистых растворов существует зависимость

$$B = kD^n, \quad (10)$$

где k и n — коэффициенты, зависящие от диаметра стеклянной трубки и вида индикаторной (фильтровальной) бумаги.

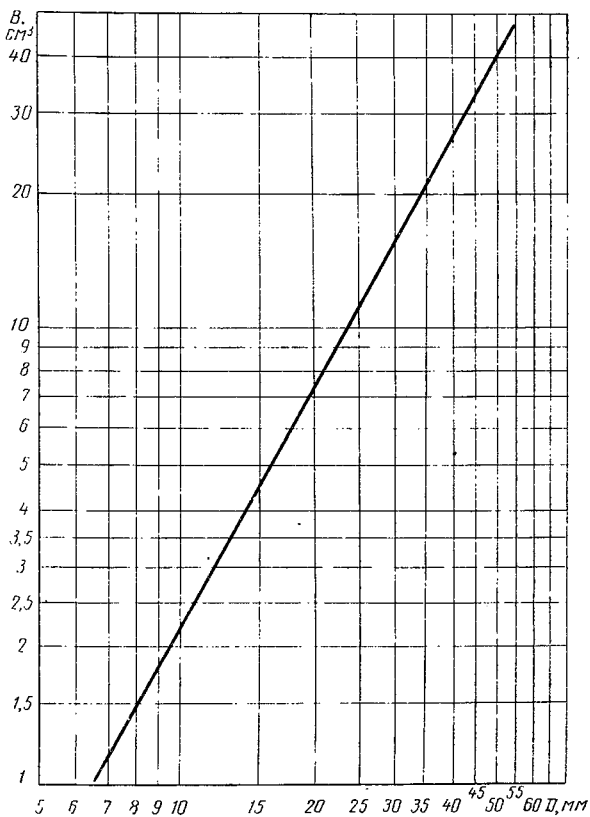


Рис. 8. Зависимость водоотдачи глинистого раствора от диаметра пятна для трубки диаметром 5 мм.

При отсутствии индикаторной бумаги можно пользоваться и обычной фильтровальной бумагой, определив для данного типа бумаги коэффициенты k и n . В частности, для фильтровальной бумаги с синей лентой (зольность при диаметре фильтра 90 мм — 0,00009 г) $k = 0,0341$ и $n = 1,795$. Для данного типа фильтровальной бумаги построена графическая зависимость между водоотдачей и

диаметром пятна (рис. 8). Использование подобного графика значительно облегчает определение водоотдачи.

Измерение водоотдачи с помощью прибора УДН-2 осуществляют в следующем порядке.

1. Проверяют отсутствие влаги в фильтрационной камере и вкладывают в нее индикаторную бумагу.

2. Опускают сухую трубку в глинистый раствор и набирают в нее не менее 3 см глинистого раствора.

3. Закрывают пальцем верхний конец трубки, извлекают ее из глинистого раствора и тщательно вытирают поверхность трубки и торец.

4. Устанавливают трубку на 30 мин в отверстие фильтрационной камеры. Если при установке трубки из нее просочится глинистый раствор, то операцию следует повторить.

5. Через 30 мин закрывают пальцем верхний торец трубки и извлекают ее из прибора. Вынимают индикаторную бумагу и отмечают на ней карандашом границы распространения пятна (в мм) по большой и малой осям эллипса и находят средний диаметр пятна.

6. Зная средний диаметр пятна, по графику определяют величину водоотдачи глинистого раствора. В случае отсутствия графика водоотдачу можно определить по формуле (10).

7. Смывают с поверхности корки оставшийся на фильтре глинистый раствор и измеряют толщину корки.

8. По цвету пятна определяют рН глинистого раствора.

Прибор УДН-2 прошел широкие испытания в лабораторных и промышленных условиях и в настоящее время применяется в трестах Ставропольнефтегазразведка, Крымнефтегазразведка и др.

Определение условной вязкости. Условная вязкость измеряется с помощью полевого стандартного вискозиметра СПВ-5 (рис. 9). Основной частью прибора является измерительная воронка. Кроме воронки в комплект прибора входит двухсторонняя кружка и сетка с отверстиями 1,5—2,0 мм в свету, закрывающая верхнюю часть воронки, и секундомер. Предполагается в дальнейшем включить в комплект СПВ-5 кожух для обогрева воронки, имеющий электрообогревательную обмотку на 100 вт, электромешалку с кружкой емкостью 1 л, снабженную регулируемым электроподогревом до 100° С, и термометр.

Для измерения вязкости промывочную жидкость, очищенную от песка и шлама, нагревают в электромешалке до необходимой температуры, перемешивают ее мешалкой в течение 5 мин и заливают в предварительно подогретую до той же температуры воронку вискозиметра. Воронка предварительно должна быть смочена

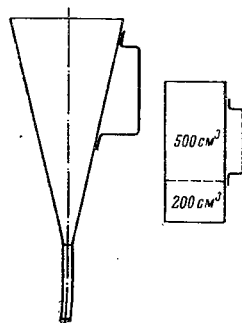


Рис. 9. Полевой стандартный вискозиметр СПВ-5.

пресной водой. Промывочную жидкость в воронку наливают с помощью двухсторонней кружки, причем сначала наливают 200 см³, а затем 500 см³ жидкости. Трубка вискозиметра при этом должна быть закрыта пальцем или пружинной заслонкой. Пустую чистую кружку помещают под трубкой вискозиметра так, чтобы верхняя сторона ее имела объем 500 см³.

Вязкость замеряют сразу после залива промывочной жидкости в воронку. Для этого берут в свободную руку секундомер и включают его в тот момент, когда открывают отверстие трубки вискозиметра (когда убирают палец или снимают заслонку). Как только жидкость заполнит кружку объемом 500 см³ (в момент, когда уровень жидкости достигнет верхнего края кружки), секундомер останавливают и одновременно закрывают трубку вискозиметра.

Практически из-за отсутствия приборов для подогрева и перемешивания замер вязкости обычно начинают после встряхивания промывочной жидкости в закрытом сосуде при комнатной температуре или естественной температуре на буровой.

Условной вязкостью принято считать время (в секундах) истечения 500 см³ глинистого раствора из воронки, заполненной на 700 см³.

Проверка правильности замеров вязкости прибором СПВ-5 осуществляется путем измерения этим прибором вязкости воды. Время истечения 500 см³ воды из вискозиметра СПВ-5 равно 15 с. Эта величина получила название водного числа вискозиметра СПВ-5. Если время истечения 500 см³ воды меньше или больше 15 с, то либо засорена 5-мм трубка, либо вискозиметр деформирован и не может быть использован для измерений.

С теоретической стороны условная вязкость не имеет строго обоснования. Условную вязкость не может характеризовать ни пластическая вязкость, ни динамическое напряжение сдвига, так как величины η и τ_0 измеряются при структурном режиме течения, а определение T идет большей частью при турбулентном течении. Истечение из воронки СПВ-5 происходит при переменном давлении столба жидкости, высота которого уменьшается в процессе опыта. Кроме того, скорость истечения зависит от удельного веса жидкости. Все эти факторы влияют на результаты измерения.

Однако огромный опыт использования СПВ-5 и простота конструкции этого прибора обещивают в настоящее время его широкое распространение. Накопленный опыт позволяет оценивать по данным замеров условной вязкости прибором СПВ-5 технологические свойства промывочных жидкостей. Так, опытами установлено, что если вязкость глинистых растворов находится в пределах 16—19 с, то это свидетельствует, как правило, о недостаточной концентрации глины в растворе. Вязкость неутяжеленных растворов для нормальных условий должна быть 25 ± 5 с. При наличии зон поглощений вязкость повышают до 60—80 с.

Концентрация твердой фазы в утяжеленных глинистых растворах значительно выше, чем в неутяжеленных. Поэтому и вяз-

кость утяжеленных глинистых растворов значительно выше. Минимальное значение вязкости утяжеленных глинистых растворов составляет 28—30 с. Нормальные утяжеленные растворы должны иметь вязкость 30—50 с. В некоторых районах применяют и более вязкие утяжеленные глинистые растворы, но это, как правило, связано с отсутствием хороших понизителей вязкости.

Определение предельного статического напряжения сдвига. В промышленной практике предельное статическое напряжение сдвига для краткости принято называть статическим напряжением сдвига, поэтому мы будем придерживаться этого термина, сохраняя ставшие привычными обозначения (СНС, θ_1 и θ_{10}).

Для определения предельного статического напряжения сдвига используют прибор СНС-2 (рис. 10). Измерительная часть прибора СНС-2 состоит из двух цилиндров, из которых один полый. Измеряемая промывочная жидкость наливается в полый цилиндр. В него же соосно погружается второй цилиндр так, чтобы уровень промывочной жидкости совпадал с верхним обрезом внутреннего цилиндра. После некоторой выдержки (1 или 10 мин), необходимой для упрочнения структуры, внешнему цилиндру сообщается вращательное движение со скоростью 0,2 об/мин. Вместе с внешним цилиндром приходит во вращение и промывочная жидкость. Благодаря силам сцепления между промывочной жидкостью и стенками внешнего цилиндра вращательное движение передается и внутреннему цилиндру. Вследствие того что внутренний цилиндр подвешен на упругой проволоке, закрепленной в кронштейне прибора, возникает усилие, препятствующее вращению внутреннего цилиндра. Это усилие пропорционально углу поворота внутреннего цилиндра по отношению к начальному ненапряженному положению $\Delta\varphi$, длине проволоки l и жесткости проволоки k

$$F_1 = \frac{k}{l} \Delta\varphi. \quad (11)$$

В начальном положении $\Delta\varphi$ равно нулю и $F_1 = 0$.

Усилие F_2 , увлекающее внутренний цилиндр, пропорционально предельному статическому напряжению сдвига θ промывочной жидкости и площади контакта боковой поверхности внутреннего цилиндра с промывочной жидкостью S . Принято измерять θ после выдержки в 1 и 10 мин. Эти величины соответственно обозначают θ_1 и θ_{10} .

Таким образом,

$$F_2 = S\theta = 2\pi r h \theta. \quad (12)$$

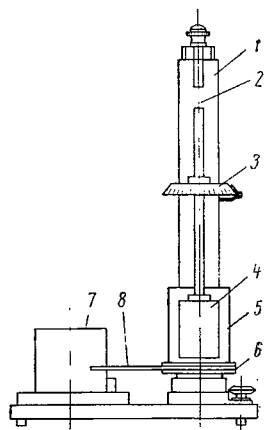


Рис. 10. Схема прибора СНС-2.

1 — стойка; 2 — упругая стальная нить; 3 — лимб; 4 — цилиндр с рифленой поверхностью; 5 — стакан; 6 — вращающийся столик; 7 — электродвигатель; 8 — кольцевая пружина.

В начале опыта, когда $\Delta\varphi$ мало, $F_2 > F_1$, но с увеличением $\Delta\varphi$ величина F_1 растет, и после достижения некоторого значения $\Delta\varphi$ обе силы становятся равными. В этот момент внутренний цилиндр перестает вращаться, так как происходит разрушение связей между стенками внутреннего цилиндра и промывочной жидкостью. Задача исследователя состоит в том, чтобы отметить тот предельный угол, на который повернулся внутренний цилиндр до разрушения структуры промывочной жидкости. Для вычисления СИС приравняем правые части формул (11) и (12)

$$\frac{k}{l} \Delta\varphi = 2\pi r h \theta, \quad (13)$$

отсюда

$$\theta = \frac{k}{2\pi r l h} \Delta\varphi = n_n \Delta\varphi_1 \text{ мгс/см}^2 (9,8 \cdot 10^{-2} \text{ н/м}^2). \quad (14)$$

Величина n_n называется постоянной данной проволоки и указывается в паспорте прибора. Если она не указана, то производят калибровку по инструкции, приведенной в паспорте прибора.

Перед началом измерений приводят шкалу в нулевое положение. Для этого подвешивают внутренний цилиндр в пустом внешнем цилиндре и устанавливают шкалу так, чтобы в свободном состоянии нулевое деление шкалы совпало с указателем. Для измерений θ_1 и θ_{10} пробу глинистого раствора, очищенную от шлама и мелких частиц путем пропускания через сетку, помещают в кружку электромешалки, где подогревают и перемешивают так же, как и при определении условной вязкости. После перемешивания порцию промывочной жидкости около 150 см^3 наливают во внешний полый цилиндр. Затем погружают в промывочную жидкость подвесной цилиндр так, чтобы уровень совпал с верхним краем цилиндра, но не покрывал его. Подвесной цилиндр закрепляют в кронштейне и, взяв двумя пальцами за трубку, вращают подвесной цилиндр влево и вправо по 3 раза на угол $40\text{--}50^\circ$ для разрушения структуры. Затем устанавливают нулевое деление шкалы против указателя так, чтобы подвесной цилиндр при этом находился в центре наружного цилиндра. В момент установки шкалы на нулевое деление включают секундомер. Через 60 сек включают электромотор прибора, который приводит внешний цилиндр во вращательное движение со скоростью $0,2 \text{ об/мин}$. Под воздействием сил сцепления между глинистым раствором и подвесным цилиндром последний также начинает медленно вращаться, закручивая упругую проволоку. Этот процесс хорошо прослеживается по смещению шкалы, соединенной с подвесным цилиндром, по отношению к указателю, неподвижно закрепленному на кронштейне. Предельный угол поворота $\Delta\varphi$ шкалы фиксируется в момент, когда движение шкалы относительно указателя прекращается и даже начинается обратный поворот шкалы. После этого электромотор выключают и снова размешивают промывочную жидкость вращением от руки подвесного цилиндра влево и вправо

по 3 раза на угол 40—50°. Стрелки секундомера к этому моменту должны быть возвращены в исходное положение. После установки шкалы на нулевое деление вновь включают секундомер уже на 10 мин и производят измерение θ_{10} так, как и при измерении θ_1 .

Величины θ_1 и θ_{10} вычисляют по формулам

$$\theta_1 = n_n \Delta \varphi_1; \quad (15)$$

$$\theta_{10} = n_n \Delta \varphi_{10}. \quad (16)$$

ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

Дополнительные методы анализа позволяют более глубоко оценивать отдельные свойства промывочных жидкостей, имеющие важное значение в связи с особенностями бурения тех или иных конкретных скважин. Так, например, при использовании гуматных и известковых глинистых растворов важное значение приобретает рН и его определение производят регулярно. При использовании эмульсионных промывочных растворов появляется необходимость в регулярном определении содержания нефти. Содержание грубодисперсных фракций и песка осуществляется в основном при оценке качества глин новых месторождений, а определение точного отстоя, стабильности и состава твердой фазы приобретает важное значение при использовании утяжеленных промывочных жидкостей и в этом случае производится регулярно.

Определение концентрации водородных ионов (рН). Концентрацию водородных ионов (рН) определяют в промывочных жидкостях на водной основе и в их фильтратах. В лабораторных условиях используют рН-метры различных конструкций, рассчитанные на измерение рН в пределах от 1 до 14. На буровой рН определяют ориентировочно с помощью индикаторной бумаги. Для измерения наносят каплю промывочной жидкости или фильтрата на индикаторную бумагу и, перевернув ее, наблюдают за изменением окраски бумаги с противоположной стороны. Сравнив цвет, приобретенный индикаторной бумагой, с цветной шкалой, определяют рН с точностью до единицы.

Определение содержания нефти производят с помощью прибора Дина и Старка. При содержании нефти выше 10% пользуются центрифугированием.

Определение содержания газа. Содержание газа в промывочной жидкости определяют в случае ожидания газонефтепроявлений, а также при использовании химических реагентов, вызывающих вспенивание.

Во ВНИИБТ разработан объемный метод определения содержания газа, который основан на естественной дегазации промывочной жидкости при пятикратном разбавлении водой. Для определения содержания газа из пробы, взятой в начале циркуляционной системы, отмеряют мензуркой 50 мл промывочной жидкости и вливают в цилиндр на 250 мл с притертой пробкой. Другим

цилиндром отмеряют 200 мл воды и наливают в мерный цилиндр с промывочной жидкостью, предварительно отмыв этой водой мензурку. После этого цилиндр закрывают притертой пробкой, взбалтывают, открывают пробку и оставляют в покое до спадения пены. После выделения газа записывают объем V_1 разбавленной промывочной жидкости. Расчет производят по формуле

$$V_r = (250 - V_1) \cdot 2\% \text{ объемн.} \quad (17)$$

УкрНИИгазом на основе прибора ВМ-6 разработан плунжерный прибор ВГ-1 (рис. 11), позволяющий последовательно опре-

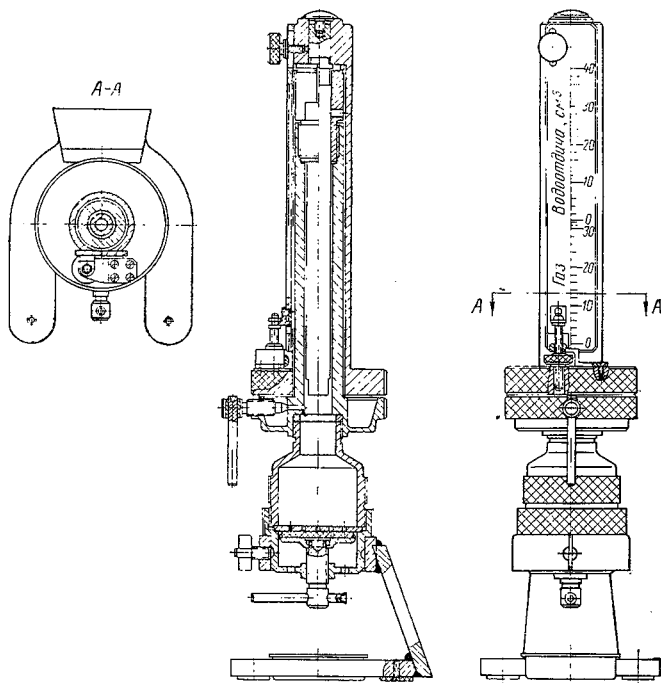


Рис. 11. Прибор ВГ-1.

делять содержание газа и водоотдачу промывочных жидкостей. Прибор имеет удлиненный (по сравнению с ВМ-6) плунжер и цилиндр с отверстием для слива избытка масла перед замером содержания газа. Содержание газа измеряют при закрытом нижнем клапане прибора в момент, когда плунжер перекроет сливное отверстие. При этом в результате сжатия газа плунжер опустится на несколько делений удлиненной шкалы, которая в нижней части имеет градуировку, соответствующую газосодержанию. Шкала прибора ВГ-1 перемещается в вертикальном направлении с помощью винта и гайки, что необходимо для установки на нуль по

шкале «Газ». Установку на нуль производят при заполнении фильтрационной камеры водой. Определив содержание газа, выпускают избыток масла с помощью винта и приводят установку к нулю по водоотдаче; водоотдачу замеряют таким же образом, как и в приборе ВМ-6. Содержание газа определяют по формуле

$$V_r = \frac{\pi d^2}{4} \left(1 + \frac{\pi d^2}{4G} \right) m n^0 /_0 \text{ объемн.}, \quad (18)$$

где d — диаметр плунжера в см; G — вес плунжера в г; n — число делений шкалы; m — расстояние между двумя отметками шкалы в см.

О. К. Ангелопуло и А. Н. Яровым предложен простой способ определения содержания газа в глинистом растворе с помощью прибора ВМ-6. Для определения содержания газа плунжер прибора закрывается изнутри пробкой, отделяющей воздух, находящийся в штоке, от измеряемой промывочной жидкости. Определение содержания газа этим прибором основано на использовании закона Бойля-Мариотта ($PV = \text{const}$).

Процесс измерения заключается в том, что на плунжер прибора, собранного для измерения водоотдачи, накладывается дополнительный груз весом G (примерно 2 кгс). Под действием груза плунжер опускается на определенное число делений n (в результате сжатия газа). А. Н. Яровым предложена формула для определения содержания газа в промывочной жидкости

$$V_r = 1,05 \left(\frac{4}{G} + 1 \right) n^0 /_0 \text{ объемн.} \quad (19)$$

Определение содержания грубодисперсных фракций и песка основано на явлении седиментации грубодисперсных частиц в разбавленном глинистом растворе. Основным прибором для определения грубодисперсных фракций служит стеклянный отстойник (мензурка Лысенко) (рис. 12) или металлический отстойник ОМ-2 (рис. 13). Опыт показывает, что со стеклянным отстойником работать удобнее, но в условиях буровой его быстро разбивают. У металлического отстойника другой недостаток — ступенчатый переход от большого диаметра к малому, из-за чего часто забивается входное отверстие пробирки и искажаются результаты измерений. Кроме отстойников для производства измерений необходимо иметь мерные кружки или цилиндры на 50 и 450 см³, фарфоровую чашку диаметром 120 мм, резиновую пробку № 18—20 и секундомер.

Для измерения содержания грубодисперсных фракций в отстойник наливают сначала 200—300 см³ воды, затем 50 см³ глинистого раствора и доливают водой до 500 см³. Отстойник закрывают колпаком или ладонью и, переворачивая колбу, перемешивают воду с глинистым раствором до тех пор, пока при очередном переворачивании колбы измерительная пробирка окажется свободной от грубодисперсных частиц. После этого возвращают

колбу в вертикальное положение и одновременно включают секундомер. При этом грубодисперсные частицы бурно оседают, и граница между осадком и остальной суспензией хорошо прослеживается по стеклянному градуированному измерительному концу колбы или градуированной пробирке в металлическом отстойнике. Через 3 мин фиксируют объем осадка, выпавшего в измерительную часть за это время. Содержание грубодисперсных фракций определяют по формуле

$$П = 2V_0 \% \text{ объемн.}, \quad (20)$$

где $П$ — содержание грубодисперсных фракций в %; V_0 — объем осадка в см^3 .

В состав грубодисперсных фракций входят песок и нераспутившиеся глинистые частички.

Определение суточного отстоя производят с помощью мерного

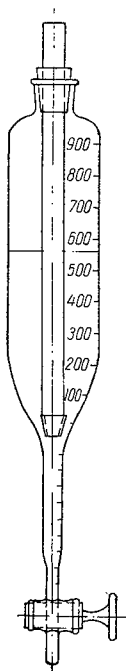


Рис. 12. Отстойник Лысенко.

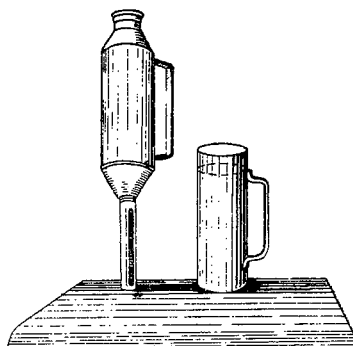


Рис. 13. Отстойник ОМ-2.

цилиндра емкостью 100 см^3 . Пробу промывочной жидкости осторожно, чтобы не загрязнить верхнюю часть цилиндра, наливают в мерный цилиндр до отметки 100 см^3 и оставляют на сутки в покое. Через 24 ч визуально определяют отстой, т. е. количество жидкости, не содержащей твердой фазы, которая выделилась в верхней части цилиндра. Отстой выражают в процентах выделившейся жидкости от объема пробы. Вследствие того, что объем пробы равен 100 см^3 , количество жидкости, выделившейся в верхней части цилиндра, будет соответствовать суточному отстою в процентах.

Определение состава твердой фазы. Твердая фаза глинистых растворов может состоять из глины, выбуренной породы и утяжелителя

Содержание твердой фазы C_T , утяжелителя C_U , карбонатных частиц (известняка, мела) C_K , суммы растворенных веществ C_P , глинистых частиц $C_{ГЛ}$ определяют следующим образом.

1. Определение содержания растворенных веществ. Отбирают 10—20 г фильтрата и высушивают его при 105°C до постоянного веса. Вычисляют содержание растворенных веществ по формуле

$$C_P = \frac{P_1}{P_\Phi} 100, \quad (21)$$

где P_1 — вес сухого остатка в г; P_Φ — вес фильтрата в г; C_P — содержание растворенных веществ в фильтрате в % вес.

2. Определение состава растворенных веществ. Сухой остаток, полученный при выпаривании фильтрата, прокаливают при температуре $500\text{—}600^\circ\text{C}$ для удаления органических веществ. Вычисляют концентрацию неорганических и органических веществ по формулам

$$C_{PH} = \frac{P_{PH}}{P_\Phi} 100, \quad (22)$$

$$C_{PO} = C_P - C_{PH}, \quad (23)$$

где P_{PH} — вес сухого остатка после прокаливания в г; C_{PH} — концентрация неорганических растворенных веществ в % вес.; C_{PO} — концентрация органических растворенных веществ в % вес.

3. Определение концентрации твердой фазы. Высушивают навеску 20—25 г промывочной жидкости при температуре 105°C до постоянного веса. Концентрацию воды и твердой фазы вычисляют по формулам

$$C_B = \frac{P_{Ж} - P_T}{P_{Ж}} 100, \quad (24)$$

$$C_T = \frac{P_T}{P_{Ж}} 100 - \frac{C_B C_P}{100}, \quad (25)$$

где $P_{Ж}$ — навеска промывочной жидкости в г; P_T — вес сухого остатка в г; C_B — концентрация воды в % вес.; C_T — концентрация твердой фазы в % вес.

Если содержание водорастворимых солей C_P не превышает 1—2%, то вторым членом в формуле (25) можно пренебречь из-за его малости (принимая $C_P = 0$). Тогда содержание твердой фазы определяют по упрощенной формуле

$$C_T = \frac{P_T}{P_{Ж}} 100. \quad (26)$$

4. Определение концентрации карбонатных пород (мела и известняка). Сухой остаток после определения концентрации твердой фазы смачивают водой в стакане на 0,5 л и добавляют соляную кислоту (30—35%-ной концентрации) при постоянном взбалтывании до прекращения выделения пузырьков газа. Стакан

доливают водой доверху и дают осадку отстояться. Сливают чистую воду, еще раз промывают осадок и сливают воду. Осадок высушивают до постоянного веса. Вычисляют содержание карбонатных пород по формуле

$$C_k = C_t \cdot \frac{P_{нк}}{P_{ж}} 100, \quad (27)$$

где $P_{нк}$ — вес сухого остатка после удаления карбонатных пород.

5. Определение концентрации глины. Берут навеску 30—50 г промыточной жидкости в химическом стакане емкостью 1 л, доливают стакан водой, перемешивают и оставляют в покое на 3 мин. Осторожно сливают мутную воду и вновь разбавляют водой. Декантацию повторяют 3—5 раз до тех пор, пока сливаемая вода не будет чистой. К осадку добавляют соляную кислоту до прекращения выделения пузырьков, снова промывают осадок водой. Переносят осадок в фарфоровую чашку и помещают в сушильный шкаф, где высушивают при температуре 105°С до постоянного веса. Зная вес высушенного осадка $P_{ос}$, определяют процентное содержание неглинистых частиц и утяжелителя по формуле

$$C_y = \frac{P_{ос}}{P_{ж}} 100. \quad (28)$$

Содержание глины вычисляют как разность

$$C_{гл} = C_t - C_k - C_y. \quad (29)$$

Определение содержания бентонита в глинистом растворе производят с помощью метиленового голубого красителя. Метод основан на способности бентонита адсорбировать из глинистого раствора значительно больше метиленового голубого красителя, чем остальные твердые частицы. Определение концентрации бентонита по этому способу производят путем добавления водного раствора метиленового голубого красителя в глинистый раствор до тех пор, пока не прекратится адсорбция этого красителя и не появится его избыток. Для исключения погрешностей, связанных с адсорбцией метиленового голубого красителя химическими реагентами, пробу глинистого раствора предварительно кипятят с растворами перекиси водорода и серной кислоты.

Испытания производят в следующем порядке.

1. Переносят пипеткой 2 мл исследуемого глинистого раствора в коническую колбу емкостью 250 мл.

2. Добавляют в колбу 15 мл 3%-ной H_2O_2 и 0,5 мл концентрированной H_2SO_4 и кипятят смесь в течение 4 мин.

3. Разбавляют содержимое колбы дистиллированной или питьевой водой до 50 мл.

4. Добавляют раствор метиленового голубого красителя (концентрация 4,5 г/л) порциями по 1 мл. После каждого добавления глинистый раствор встряхивают и берут пробу стеклянной палоч-

кой на фильтровальную бумагу. Следят за началом расплывания краски по бумаге.

5. После обнаружения расплывания краски еще раз встряхивают колбу в течение 2 мин и берут контрольную пробу палочкой. Если окрашивание бумаги продолжается, то испытание закончено.

6. Определяют содержание бентонита (в г/л), которое равно числу добавленных миллилитров раствора метиленового голубого красителя, умноженному на коэффициент 2.

АНАЛИЗ ФИЛЬТРАТОВ ПРОМЫВОЧНЫХ ЖИДКОСТЕЙ НА ВОДНОЙ ОСНОВЕ

Проба глинистого раствора для анализа фильтрата отбирается у устья скважины во время циркуляции и в тот же день доставляется в закрытом сосуде в лабораторию, где производят отбор фильтрата. Фильтрат отбирают под вакуумом через воронку Бюхнера с бумажным фильтром, слегка смоченным дистиллированной водой. При наличии в лаборатории центрифуги фильтрат может быть заменен центрифугатом.

Темноокрашенный фильтрат предварительно прокаливают для удаления органических веществ. Для этого 50—100 мл фильтрата в фарфоровой чашке устанавливают в муфельную печь и нагревают при 600°С до полного выгорания органики. Прокаленный осадок смачивают несколькими каплями HCl ($\gamma=1,19$), чтобы обезводить кремневую кислоту, подсушивают содержимое на песчаной бане и еще раз повторяют обработку сухого остатка соляной кислотой. После этого приливают 2—3 мл дистиллированной воды и отфильтровывают SiO₂ через беззольный фильтр. Осадок на фильтре промывают дистиллированной водой. Фильтрат и промывные воды собирают в стакан и, если необходимо, проводят осаждение полуторных окислов.

Определение щелочности щелочных фильтратов глинистых растворов вызывается присутствием гидратов и карбонатов щелочных и щелочноземельных металлов. Определяется в два этапа.

Определение щелочности, вызываемой гидратами или карбонатами щелочных металлов (Щ₁). Для определения щелочности 10 мл фильтрата переносят пипеткой в колбу емкостью 50 мл и прибавляют 1—2 капли 1%-ного раствора фенолфталеина. Появление розовой окраски свидетельствует о щелочности. Добавляют по каплям 0,02 н. раствора соляной и серной кислоты до перехода от розовой к первоначальной окраске фильтрата.

Определение общей щелочности (Щ₀). После определения Щ₁ к тому же фильтрату добавляют 1—2 капли 0,05%-ного раствора метилоранжа. При проявлении оранжево-желтой окраски титруют 0,02 н. раствора кислоты до перехода оранжево-желтой окраски в розовую. Присутствие свободной углекислоты может снизить интенсивность окраски. В этом случае пробу фильтрата подогревают (но не кипятят) для удаления свободной углекислоты. Если

фильтрат окрашен органическими веществами и невозможно проследить за изменением окраски, титрование производят потенциометрически.

Щелочность выражается в мл 0,02 н. кислоты, затраченной на титрование раздельно для Щ_1 и Щ_0 .

Определение содержания неорганических солей в фильтрах.

Для того чтобы успешно производить химическую обработку промышленных жидкостей, необходимо знать содержание и состав водорастворимых солей, присутствующих в этих жидкостях. К числу мето-

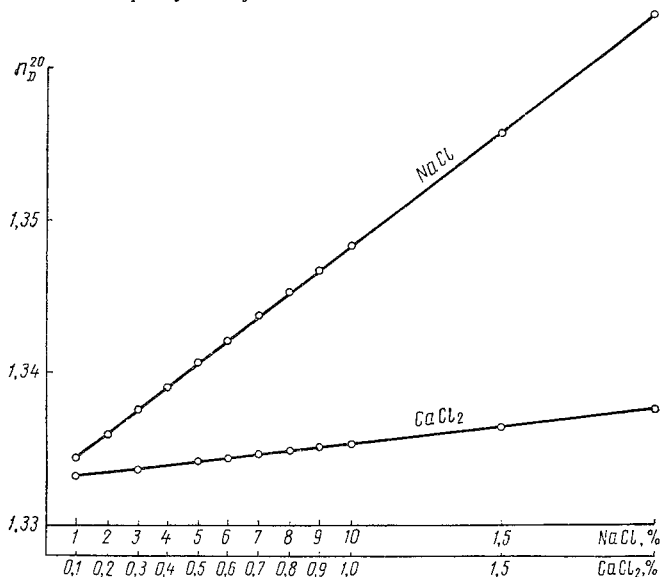


Рис. 14. Зависимость показателя преломления n_D^{20} однокомпонентных растворов от концентрации NaCl и CaCl₂ в воде.

дов, позволяющих быстро и достаточно точно определить солевой состав фильтратов глинистых растворов, относятся рефрактометрические методы, методы, основанные на определении физических свойств растворов (плотности, поверхностного натяжения, вязкости и т. п.), комплексметрические методы анализа. Применение указанных методов для определения концентрации однокомпонентного раствора не вызывает трудностей. Наиболее быстрым и точным из перечисленных методов для определения концентрации однокомпонентного раствора является рефрактометрический. Этот метод может быть использован не только для определения концентрации какой-либо соли, но и для определения концентрации многих химических реагентов. Зависимости показателя преломления n_D^{20} однокомпонентных растворов NaCl и CaCl₂ в воде, а также водных растворов некоторых химических реагентов от их концентрации показаны на рис. 14—17.

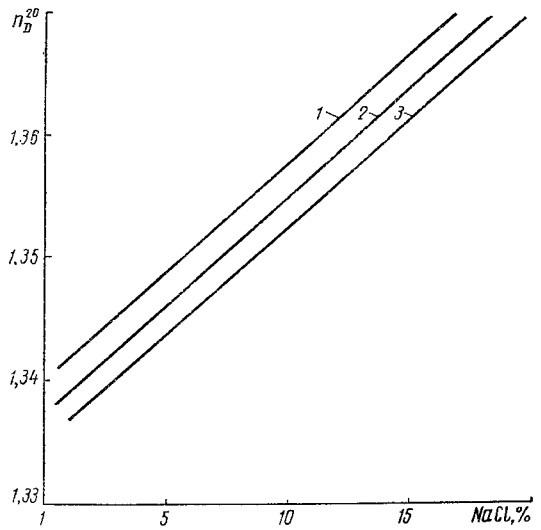


Рис. 15. Зависимость показателя преломления n_D^{20} от концентрации NaCl для смесей NaCl и CaCl₂.

1 — NaCl+3% CaCl₂; 2 — NaCl+2% CaCl₂; 3 — NaCl+1% CaCl₂.

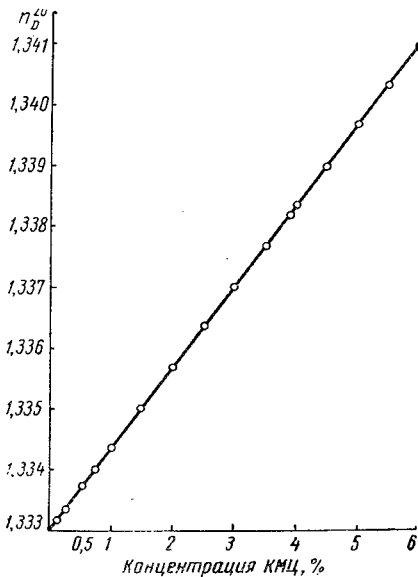


Рис. 16. Зависимость показателя преломления n_D^{20} от концентрации КМЦ-350 в воде.

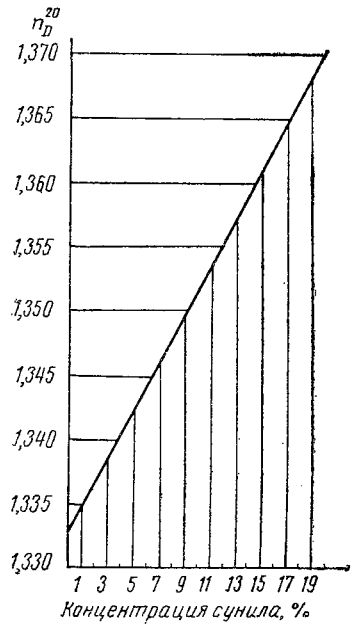


Рис. 17. Зависимость показателя преломления n_D^{20} от концентрации сунила в воде.

При отсутствии рефрактометра сумму солей (считая на NaCl) определяют по удельному весу фильтрата $\gamma_{\text{ф}}$, который измеряют с помощью пикнометра. Для измерения $\gamma_{\text{ф}}$ чистый сухой пикнометр емкостью 10—15 мл с притертой пробкой, оканчивающейся капилляром, заполняют фильтратом и плотно закрывают пробкой. Пикнометр снаружи вытирают чистым полотенцем и взвешивают на техно-химических весах с точностью до 0,01 г. Удельный вес фильтрата вычисляют по формуле

$$\gamma_{\text{ф}} = \frac{P_{\text{п}} - P_0}{V_{\text{п}}} \text{ гс/см}^3, \quad (30)$$

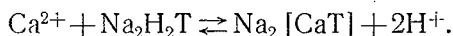
где $P_{\text{п}}$ — вес пикнометра с фильтратом в г; P_0 — вес пустого пикнометра в г; $V_{\text{п}}$ — объем пикнометра в мл.

Зная $\gamma_{\text{ф}}$, определяют концентрацию NaCl в фильтрате по табл. 2.

Т а б л и ц а 2

| | | | | | | | | | | |
|--|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| $\gamma_{\text{ф}}$, гс/см ³ | 1,005 | 1,013 | 1,020 | 1,027 | 1,034 | 1,041 | 1,049 | 1,056 | 1,063 | 1,071 |
| Содержание NaCl, %о вес. | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 |
| $\gamma_{\text{ф}}$, гс/см ³ | 1,086 | 1,101 | 1,116 | 1,132 | 1,148 | 1,164 | 1,180 | 1,189 | 1,197 | 1,2 |
| Содержание NaCl, %о вес. | 12 | 14 | 16 | 18 | 20 | 22 | 24 | 25 | 26 | 26,4 |

Определение катионов Ca²⁺ и Mg²⁺. Определение состава и концентрации фильтратов глинистых растворов усложняется, когда в системе содержится несколько компонентов. В этом случае можно воспользоваться методами, которые позволяют точно определить содержание одного из компонентов. К таким методам относится комплексометрическое определение катионов Ca²⁺ и Mg²⁺. Метод определения содержания Ca²⁺ и Mg²⁺ основан на способности некоторых комплексных соединений связывать определяемые катионы в комплексный ион, переводя их в неактивную форму. О наличии катионов в активной форме судят по цвету присутствующего индикатора, который при полном связывании катионов комплексным соединением меняет окраску. В качестве комплексного соединения используется трилон Б — кислая двунариевая соль этилендиаминотетрауксусной кислоты (Na₂H₂T). Образование комплекса с ионами Ca²⁺ или Mg²⁺ может быть представлено уравнением



Чтобы направить реакцию в сторону образования комплекса, необходимо связать ионы водорода с помощью аммиачного буфера (NH₄OH + NH₄Cl). В качестве индикатора служит хром темно-си-

ний, который с ионами кальция и магния образует интенсивно окрашенные винно-красные комплексы. Раствор хрома темно-синего, не содержащий ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} , окрашен в синий цвет. Перед началом определения в анализируемый водный раствор, содержащий определяемые катионы, добавляют щепотку смеси кислотного хрома темно-синего с NaCl или 7—8 капель его спиртового раствора. После тщательного перемешивания раствор окрашивается в винно-красный цвет. Затем при непрерывном встряхивании добавляют медленно по каплям раствор трилона Б, тщательно перемешивая после каждого добавления. Титрование считается законченным, если после добавления очередной капли окраска перейдет из вишневой в синюю (с зеленоватым оттенком). Для проверки добавляют еще одну каплю трилона Б и следят, не изменится ли еще окраска раствора.

Нормальность раствора трилона Б выбирают в зависимости от ожидаемого содержания $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$. При отборе проб на титрование руководствуются следующими показателями (табл. 3).

Таблица 3

| Содержание $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$, мг-экв/л | Объем испытуемого раствора, мл | Концентрация трилона Б, н. |
|---|--------------------------------|----------------------------|
| 0,5—5,0 | 100—50 | 0,01 |
| 5,0—10,0 | 50—25 | 0,01 |
| 10,0—20,0 | 25—10 | 0,02 |
| 20,0—40,0 | 10—5 | 0,05 |
| Выше 40 | 5 | 0,1 |

Чаще всего пользуются 0,01 н. раствором трилона Б. Для приготовления 0,01 н. раствора трилона Б берут 1,8615 г сухого трилона Б и растворяют его в дистиллированной воде (в мерной колбе емкостью 1 л).

Для производства определений необходимы следующие реактивы: трилон Б 0,01 н. буферный раствор ($\text{NH}_4\text{OH} + \text{NH}_4\text{Cl}$), индикатор кислотный — хром темно-синий и этиловый спирт.

1 мл фильтрата, анализируемого на Ca^{2+} , разбавляют в мерной колбе до 100 мл водой, прибавляют 5 мл буферного раствора, 7 капель индикатора и титруют до перехода окраски от вишневой до синей. Расчет Ca^{2+} производят по формуле

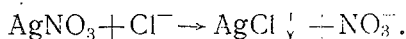
$$X_1 = H_{\text{тр}} V_{\text{тр}} \mathcal{E}_{\text{Ca}} 1000 \text{ мг/л}, \quad (31)$$

где $H_{\text{тр}}$ — нормальность трилона Б (обычно $H_{\text{тр}} = 0,01$); $V_{\text{тр}}$ — количество трилона Б, пошедшего на титрование, в мл; \mathcal{E}_{Ca} — эквивалент кальция ($\mathcal{E}_{\text{Ca}} = 20$).

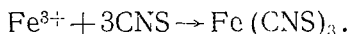
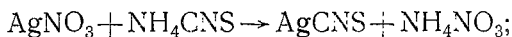
Если содержание Ca^{2+} необходимо выразить в мг-экв/л, то формула имеет вид

$$X_2 = H_{\text{тр}} V_{\text{тр}} 1000 \text{ мг-экв/л}. \quad (32)$$

Определение хлоридов. Хлориды лучше определять роданометрически. Исходный фильтрат, в зависимости от содержания NaCl, необходимо разбавить в P раз (10-100). К 10 мл исходного разбавленного фильтрата прибавляют избыток 0,1 н. AgNO_3



Избыток титруют 0,1 н. NH_4CNS в присутствии 2—3 мл железо-аммонийных квасцов как индикатора до красноватой окраски



Расчет хлоридов производится по формуле

$$X_{\text{Cl}} = \frac{H_{\text{кв}} V_{\text{кв}} \mathcal{E}_{\text{Cl}} P}{1000}, \quad (33)$$

где $H_{\text{кв}}$ — нормальность раствора железо-алюминиевых квасцов ($H_{\text{кв}} = 0,1$); $V_{\text{кв}}$ — количество раствора железо-алюминиевых квасцов в мл; \mathcal{E}_{Cl} — эквивалент хлора ($\mathcal{E}_{\text{Cl}} = 35,46$); P — разбавление (отношение объема разбавленного фильтрата к его исходному объему).

Определение содержания извести в глинистом растворе. Для определения содержания извести [2] берут порцию глинистого раствора объемом 1,5 мл, разбавляют ее дистиллированной водой до 20—25 мл и титруют потенциометрически 0,1 н. раствором HCl или H_2SO_4 с помощью pH-метра. После определения объема V_1 кислоты, пошедшей на титрование глинистой суспензии, берут еще 100—200 мл глинистого раствора и отбирают из него две порции фильтрата объемом a с помощью прибора для определения водороддачи. Первую порцию (1—5 мл) разбавляют дистиллированной водой до 20—25 мл и титруют 0,1 н. раствором кислоты с индикатором фенолфталеином. Во вторую порцию фильтрата добавляют 5 мл буферного раствора, доводят ее до 100 мл водой, добавляют 4—6 капель индикатора и титруют трилоном Б до изменения цвета. Вычисления проводят по формуле

$$X_{\text{CaO}} = \frac{100}{a} \left[H_1 V_1 - \frac{100 - \frac{C_c}{265}}{100} (H_1 V_1 - H_2 V_3) \right], \quad (34)$$

где X_{CaO} — содержание извести в мг-экв; H_1 — нормальность раствора кислоты; H_2 — нормальность раствора трилона Б; V_1 — объем раствора кислоты, затраченной на титрование глинистой суспензии, в мл; V_2 — объем раствора кислоты, затраченной на титрование фильтрата, в мл; V_3 — объем раствора трилона Б, затраченный на

титрование фильтрата, в мл; $\frac{100 - \frac{C_c}{265}}{100}$ — переводный коэффициент для перевода объема фильтрата на объем, который соответствует

объему суспензии; C_0 — концентрация суспензии в % объемн.; 265 — средний удельный вес глины.

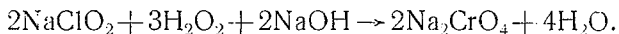
Определение соединений хрома. В промывочную жидкость анионные соединения хрома добавляют в виде хрома-иона CrO_4^{2-} или бихромат иона $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, но в результате взаимодействия с химическими реагентами могут быть получены соединения хрома с гуматами, лигносульфонатами и другими химическими реагентами. Для определения шестивалентного хрома центрифугат (или фильтрат) глинистого раствора разбавляют в 2 раза, отбирают 10 мл, добавляют к нему 10 мл 20%-ного раствора йодистого калия и 5 мл 20%-ной серной кислоты. Стенки колбы споласкивают дистиллированной водой, колбу закрывают часовым стеклом и оставляют в покое на 1—2 мин. После этого приступают к титрованию 0,1—0,01 н. раствором тиосульфита натрия ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$). Вначале добавляют несколько миллилитров тиосульфита до перехода окраски фильтрата в соломенный цвет, затем прибавляют 5 мл 1%-ного раствора лабораторного (растворимого) крахмала (раствор синее) и титруют тиосульфитом до обесцвечивания раствора. Содержание хромат-иона вычисляют по формуле

$$X_{\text{CrO}_4^{2-}} = \frac{H_T V_T \mathcal{E}_{\text{Cr}} P}{1000}, \quad (35)$$

где H_T — нормальность тиосульфита; V_T — объем тиосульфита, пошедший на титрование; \mathcal{E}_{Cr} — эквивалент хромата; P — разбавление (отношение объема разбавленного центрифугата к исходному объему).

При использовании калиевых хроматов $\mathcal{E}_{\text{Cr}}=64$, при использовании натриевых хроматов $\mathcal{E}_{\text{Cr}}=54$.

Для определения трехвалентного хрома вначале производят его окисление перекисью водорода по схеме



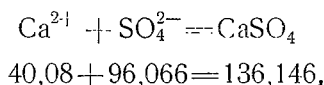
Для окисления к 5—10 мл фильтрата глинистого раствора добавляют 1 н. раствор NaOH до растворения появляющегося осадка и 5 мл 3%-ной перекиси водорода. Смесь кипятят в течение 3 мин, после чего добавляют 5 мл 5%-ного раствора серноникового никеля. Кипятят смесь еще 3 мин и после охлаждения добавляют 20%-ную серную кислоту до полного растворения гидрата окиси никеля. В результате этих операций получают шестивалентный хром, который определяют по вышеуказанной методике.

Для определения хрома, связанного с органическими химическими реагентами, берут 5—10 мл фильтрата, высушивают и прокаливают в платиновом тигле при температуре 1000—1200°С до полного сгорания органических веществ. Тигель охлаждают, осадок растворяют в воде и количественно переносят в колбу. Затем определяют концентрацию хрома тиосульфитным методом.

Выражение состава фильтрата в солевой форме. Анализ фильтратов промывочных жидкостей обычно выражают в мг-экв/л, мг/л или % содержания различных катионов и анионов. Результаты анализа ионного состава фильтратов промывочных жидкостей можно выразить и в форме солей, руководствуясь последовательностью выделения солей при испарении. По этой методике сначала связывают ион бикарбоната с кальцием. Если количество Ca^{2+} меньше, чем необходимо для связывания HCO_3^- , то избыток HCO_3^- связывают с Mg^{2+} , а если и магния недостаточно, то образуется NaHCO_3 . Если в фильтрате содержание Ca^{2+} больше, чем необходимо для связывания HCO_3^- , то избыток Ca^{2+} связывают с SO_4^{2-} . Если Ca^{2+} больше, чем необходимо для связывания HCO_3^- и SO_4^{2-} , то появляется CaCl_2 . Если в избытке SO_4^{2-} , то образуется MgSO_4 , а при недостатке Mg^{2+} образуется Na_2SO_4 . При избытке Mg^{2+} по сравнению с SO_4^{2-} образуется MgCl_2 . Если в фильтрате присутствует K^+ , то его всегда связывают с хлором, а бром с магнием.

Пример. При анализе фильтрата обнаружено 0,05% ионов SO_4^{2-} , 14,466% ионов Cl^- , 0,82% ионов Ca^{2+} , 9,6% ионов Na^+ , 0,04% ионов K^+ . Определить солевой состав.

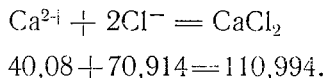
Решение. Вследствие отсутствия ионов HCO_3^- в первую очередь будет образовываться CaSO_4 :



Составим пропорцию:

$$\begin{array}{l} 0,05 - x \\ 96,066 - 40,08 \end{array} \quad x = \frac{40,08 \cdot 0,05}{96,066} = 0,0208\% \text{ Ca}^{2+}.$$

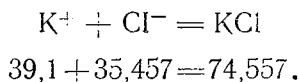
Следовательно, в фильтрате содержится $0,0208 + 0,05 = 0,0708\%$ CaSO_4 . Избыток Ca^{2+} , равный $0,82 - 0,0208\% = 0,792\%$, образует CaCl_2 :



Составим пропорцию:

$$\begin{array}{l} 0,792 - x \\ 40,08 - 70,914 \end{array} \quad x = \frac{70,914 \cdot 0,792}{40,08} = 1,4\% \text{ Cl}^-.$$

Таким образом, 0,792% Ca^{2+} и 1,4% Cl^- образуют 2,192% CaCl_2 . Найдем количество Cl^- , связываемое в KCl :



Составим пропорцию:

$$\begin{array}{l} 39,1 - 35,457 \\ 0,04 - x \end{array} \quad x = \frac{35,457 \cdot 0,04}{39,1} = 0,036\% \text{ Cl}^-.$$

Содержание $\text{KCl} = 0,04 + 0,036 = 0,076\%$.

В избытке остается следующее количество анионов Cl^- :

$$14,466 - 1,4 - 0,036 = 13,03\% \text{ Cl}^-.$$

Весь избыток Cl^- связывается в NaCl . Определим содержание NaCl :

$$\begin{array}{l} \text{Na}^+ + \text{Cl}^- = \text{NaCl} \\ 22,991 + 35,457 = 58,548. \end{array}$$

Составим пропорцию:

$$\begin{array}{l} 22,991 - 35,457 \\ x - 13,03 \end{array} \quad x = \frac{22,991 \cdot 13,03}{35,457} = 8,45\% \text{ Na}^+.$$

Содержание $\text{NaCl} = 8,45 + 13,03 = 21,48\%$. Избыток Na^+ составляет: $9,6 - 8,45 = 1,15\%$ Na^+ . Этот избыток образует NaOH . Определим концентрацию NaOH :

$$\begin{array}{l} \text{Na}^+ + \text{OH}^- = \text{NaOH} \\ 22,991 + 17,008 = 40. \end{array}$$

Составим пропорцию:

$$\begin{array}{l} 22,991 - 40 \\ 1,15 - x \end{array} \quad x = \frac{1,15 \cdot 40}{22,991} = 2\% \text{ NaOH}.$$

Таким образом, солевой состав исследованного фильтрата составляет: $0,0708\%$ CaSO_4 ; $2,192\%$ CaCl_2 ; $0,076\%$ KCl ; $21,48\%$ NaCl и 2% NaOH .

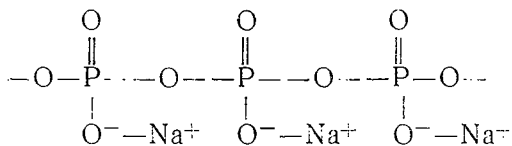
МЕХАНИЗМ ДЕЙСТВИЯ ХИМИЧЕСКИХ РЕАГЕНТОВ

ВОДОРАСТВОРИМЫЕ ПОЛИМЕРЫ КАК ХИМИЧЕСКИЕ РЕАГЕНТЫ

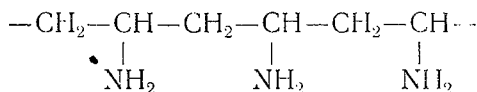
Органические вещества, применяемые для обработки промышленных жидкостей, представляют собой полимеры, свойства которых (и в первую очередь растворимость в воде) зависят от вида и количества функциональных групп, а также от структуры кристаллической решетки полимера. Наибольшее влияние на растворимость и свойства химических реагентов оказывают следующие функциональные группы: $-\text{OH}$ — гидроксильная группа, $-\text{SO}_3\text{H}$ — сульфогруппа, $-\text{NH}_2$ — аминогруппа, $-\text{C}_6\text{H}_5$ — фенильная группа, $-\text{COOH}$ — карбоксильная группа.

Большинство химических реагентов представляет собой полиэлектролиты, что обусловлено наличием ионогенных

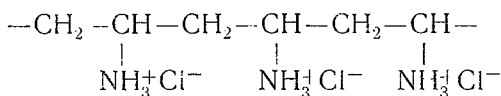
функциональных групп. Полиэлектролиты делятся на поликислоты, полиоснования и полиамфолиты. Примером поликислот могут служить, например, полифосфаты:



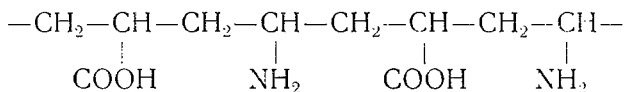
Примером полиоснования является поливиниламин:



ионизация которого осуществляется с захватом протона:

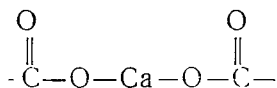


При наличии кислотных и основных групп в одной цепи, например



полимер приобретает свойства полиамфолитов. В кислых растворах происходит ионизация функциональных групп, имеющих свойства основания, в щелочных растворах, наоборот, ионизируются кислотные группы. Для каждого полиамфолита существует определенное, зависящее от состава его функциональных групп значение рН, при котором количество положительных зарядов в цепи равно количеству отрицательных зарядов. Это значение рН соответствует изоэлектрической точке (ИЭТ). Суммарный заряд полиамфолита в ИЭТ равен нулю. Если рН уменьшить ниже ИЭТ, ионизируются положительные функциональные группы, и при достаточно низком рН полиамфолит превращается в полиоснование. При повышении рН над ИЭТ полиамфолит превращается в поликислоту.

Введение «2:1 электролита» (например, CaCl_2) в раствор, содержащий поликислоту или «1:2 электролит» (например, H_2SO_4), приводит к образованию осадка или к «вулканизации» молекул полиэлектролита вследствие образования меж- или внутрицепных мостиков типа:



Водорастворимые полимеры делятся на линейные и глобулярные. Линейные полимеры медленно растворяются в воде. Их одно-

процентные растворы имеют высокую вязкость и пепьютоновский характер. Водные растворы глобулярных полимеров при концентрации 1—5% имеют вязкость, близкую к вязкости воды и ньютоновский характер. Примером линейных полимеров является КМЦ, глобулярных — сунил. В водных растворах отдельные глобулы мало взаимодействуют друг с другом вследствие того, что количество активных групп на поверхности глобул, по которым может осуществляться взаимодействие между глобулами, невелико и электростатические силы отталкивания преобладают.

Молекулы линейных водорастворимых полимеров в растворе могут находиться в двух различных конформациях: развернутой и сжатой. В развернутой конформации молекулы занимают большой гидродинамический объем, что приводит к повышению вязкости их водных растворов. Отдельные молекулы, агрегируясь, образуют пучки, называемые фибриллами. Толщина фибрилл может достигать 100—150 Å. Молекулы и фибриллы, взаимодействуя друг с другом (водородные связи), образуют в водных растворах пространственные сетки. Водородным связям противодействуют силы электростатического отталкивания одноименно заряженных групп.

В водном растворе благодаря ионизации функциональных групп между звеньями полимера возникают силы отталкивания, зависящие от степени ионизации. Ионизация таких функциональных групп, как —ОН и —СООН зависит от рН среды. В кислых растворах гидроксилы и карбоксилы остаются практически неионизированными, вследствие чего реагенты, содержащие группы —ОН и —СООН, не растворяются. В нейтральных и особенно в щелочных растворах происходит ионизация, обуславливающая появление множества одноименно заряженных групп в молекуле реагента. Это приводит к появлению электростатических сил отталкивания, под действием которых происходит разворачивание молекулярных цепей или увеличение размеров клубков реагентов, молекулы которых имеют глобулярную форму.

Функциональные группы не только влияют на растворимость химических реагентов органического происхождения. Они определяют их реакционную способность, способность к адсорбции и образованию структуры в самом реагенте. Так, например, такие полярные функциональные группы, как —SO₃H и —NH₂, не участвуют в полимеризации, что способствует химической устойчивости реагентов.

Исследования влияния некоторых аминокислот и их натриевых солей [56] на тиксотропные и фильтрационные свойства глинистых растворов показали, что натриевые соли аминокислот повышают прочность структуры и снижают водоотдачу глинистых растворов. При этом аминогруппа в большей мере, а карбоксильная группа СООН в меньшей мере увеличивают прочность структуры и водоотдачу.

Большое влияние на результаты химической обработки промышленных жидкостей оказывает адсорбция. Химические реагенты

могут адсорбироваться на поверхности твердых частиц и особенно глинистых минералов благодаря действию молекулярных сил притяжения. Так, например, изучение структурообразования в бентонитовых глинах методами инфракрасной спектроскопии [104] показало, что между гидроксильными группами макромолекул полимера К-4 возникают водородные связи.

Весьма вероятно, что при адсорбции коллоидных электролитов на глинистых частицах в силу их полярности первая стадия адсорбции отвечает такой ориентации длинноцепочных ионов, когда их полярные группы закрепляются на полярных участках поверхности адсорбента силами электростатического притяжения или силами химической связи. После того как формирование первого адсорбционного слоя закончится, на нем может формироваться второй слой за счет сил межмолекулярного притяжения.

Исследовав изотермы адсорбции коллоидных ПАВ на поверхности полярных адсорбентов [11], установили, что насыщение адсорбционного слоя достигается при равновесной концентрации, совпадающей с критической концентрацией мицеллообразования (ККМ). Это доказывает, что на поверхности твердой фазы существует мицеллярная структура, находящаяся в равновесии с мицеллами в растворе.

Адсорбция полимера может снижать катионообменную способность глины из-за экранирования катионообменных мест большими органическими катионами, в результате чего доступ к катионообменным местам может быть закрыт даже для подвижных катионов одновалентных металлов.

Адсорбция химических реагентов глиной зависит от следующих факторов.

1. Поверхностного натяжения водного раствора химического реагента на границе с воздухом. Чем ниже поверхностное натяжение водного раствора химического реагента на границе с воздухом, тем лучше адсорбируется данное вещество.

2. Смачиваемости поверхности глинистых частиц водой и химическим реагентом. Смачиваемость поверхности твердых частиц характеризуется углом смачивания или теплотой смачивания. Чем выше теплота смачивания, тем сильнее взаимодействует поверхность глины с данным растворителем и тем хуже адсорбируются на ней растворенные в воде химические вещества. Теплота смачивания природных глин может изменяться от 0,3—0,5 до 22—24 кал/г [60]. Так, например, аскангель имеет теплоту смачивания 11—12 кал/г, а часовъярская глина (минерал группы каолина) всего 5,6 кал/г [60]. В соответствии с этим часовъярская глина способна адсорбировать химические реагенты в больших количествах (на единицу площади поверхности), чем аскангель.

3. Полярности химического реагента. Между способностью к адсорбции и полярностью химического реагента существует определенная зависимость. Чем более полярны молекулы, тем лучше они адсорбируются. Мерой полярности вещества до некоторой сте-

пени может служить диэлектрическая проницаемость. Согласно П. А. Ребиндеру, применительно к глинистым растворам химический реагент может полностью адсорбироваться на глинистых частицах, если в результате разность полярностей молекул воды и глинистых частиц будет уравниваться, т. е. будет выполняться условие

$$\epsilon_{г.л} > \epsilon_{хр} > \epsilon_{в},$$

где $\epsilon_{г.л}$, $\epsilon_{хр}$, $\epsilon_{в}$ — диэлектрические проницаемости глинистой частицы, химического реагента и воды.

4. Температуры. Согласно положениям термодинамики адсорбция из раствора на твердом теле с повышением температуры уменьшается. Это значит также, что с повышением температуры будет происходить десорбция, т. е. уменьшение количества адсорбированного вещества.

ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ, ПРОИСХОДЯЩИХ В ГЛИНИСТЫХ РАСТВОРАХ

С целью изучения физико-химических процессов, происходящих в промысловых жидкостях при химической обработке и при повышении температуры, нами совместно с В. Г. Довжуком [71] были проведены исследования влияния указанных факторов на электрокинетический потенциал ζ и количество связанной воды A , а также взаимосвязи этих величин с технологическими параметрами глинистых растворов: вязкостью T , предельным статическим напряжением сдвига θ_{1-10} и водоотдачей B . Исследованию подвергались химически необработанные глинистые растворы с различной концентрацией глины.

Изменение физико-химических и технологических свойств глинистых растворов, приготовленных из краснодарского глинопопашка, при введении сушила показано на рис. 18.

Из рис. 18 видно, что введение сушила приводит к уменьшению количества связанной воды с 8,5% до значений, близких к нулю (0,4%), т. е. при введении сушила происходит гидрофобизация частиц глины.

С увеличением концентрации сушила не только уменьшается количество связанной воды, но одновременно уменьшаются вязкость и СНС глинистых растворов. После введения 0,4% сушила дальнейшее уменьшение величин A , T , θ_1 и θ_{10} прекращается. Кривые, показывающие изменение количества связанной воды и вязкости, симбатны до концентрации 0,4% сушила, а при дальнейшем повышении концентрации сушила переходят в прямые, параллельные оси абсцисс. Это показывает, что увеличение концентрации сушила выше 0,4% не вызывает дальнейшего снижения вязкости, хотя водоотдача продолжает снижаться. Следовательно, из рис. 18 можно сделать вывод о том, что водоотдача либо совсем не зависит от количества связанной воды, либо эта зависимость не имеет существенного значения.

По данным рис. 18 можно проследить изменение электрокинетического потенциала и технологических параметров глинистого раствора. Как видно из рисунка, при введении сунила повышается электрокинетический потенциал глинистых частиц с 6 до 21 мв. Повышение ζ -потенциала сопровождается уменьшением водоотдачи глинистого раствора. Таким образом, между ζ -потенциалом

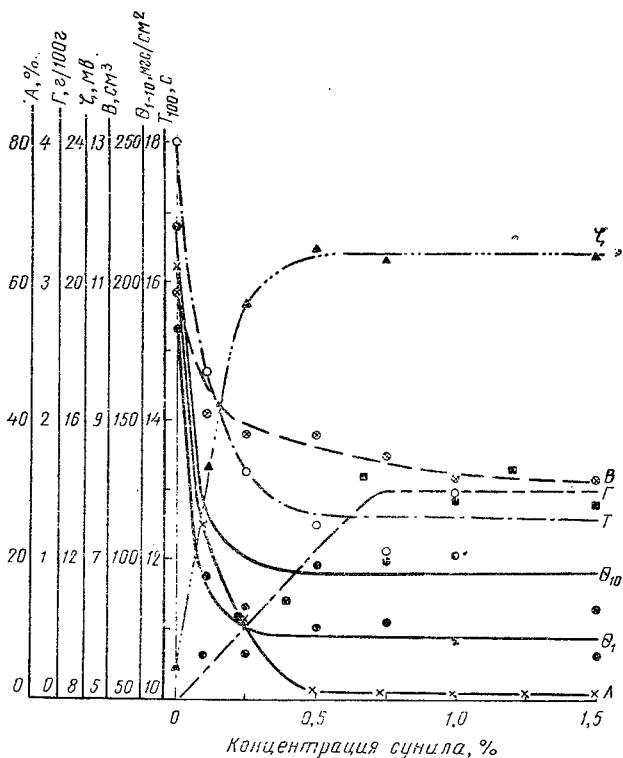


Рис. 18. Изотерма адсорбции сунила. Влияние сунила на ζ -потенциал, количество воды, связываемое глиной, и технологические параметры глинистого раствора.

и водоотдачей также можно установить зависимость: чем больше ζ -потенциал, тем меньше водоотдача, и наоборот.

Изменение величин A, ζ , T, B, θ_1 , θ_{10} при возрастании концентрации УЩР показано на рис. 19. Так же, как и при введении сунила, происходит уменьшение количества связанной воды с 8,6 до 2%, что показывает несколько меньшую способность УЩР к снижению количества связанной воды. Известно также, что УЩР является менее эффективным понизителем вязкости, чем сунил. Это является результатом его более слабого гидрофобизирующего действия. С повышением концентрации УЩР ζ -потенциал также возрастает, но в этом случае УЩР повышает ζ с 11 до 28 мв, что ука-

зывает на более высокую активность УЩР, чем сунила в повышении ζ -потенциала. Это явление свидетельствует о том, что УЩР может более эффективно снижать водоотдачу, что подтверждается не только данными экспериментов, но и практикой использования химических реагентов.

На рис. 20 показано влияние концентрации КМЦ на количество связанной воды, ζ -потенциал, водоотдачу, вязкость и статическое напряжение сдвига глинистых растворов, приготовленных из гли-

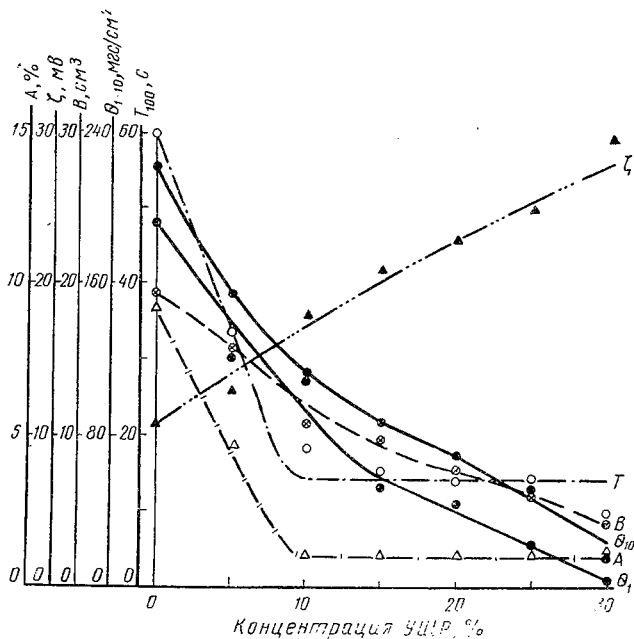


Рис. 19. Влияние концентрации УЩР на физико-химические и технологические свойства глинистого раствора.

нопорошка Ильского завода «Утяжелитель». Из рис. 20 видно, что при увеличении концентрации КМЦ возрастает количество связанной воды (с 10 до 64%), ζ -потенциал (с 9 до 24 мВ), вязкость и статическое напряжение сдвига и уменьшается водоотдача.

На рис. 20 показана адсорбция КМЦ с отрицательным знаком, что характеризует так называемую отрицательную адсорбцию, т. е. повышение концентрации КМЦ в результате адсорбции растворителя. Это происходит вследствие того, что КМЦ по отношению к глине является менее поверхностно-активным веществом, чем вода, молекулы КМЦ почти не адсорбируются глинистыми частицами.

Повышение ζ -потенциала глинистых частиц при введении КМЦ связано в первую очередь с десорбцией катионов с поверхности глинистых частиц и адсорбцией их молекулами КМЦ. Однако при

введении КМЦ водоотдача пресных глинистых растворов снижается не только благодаря росту ζ -потенциала, но и главным образом вследствие того, что данные цепеобразные молекулы КМЦ

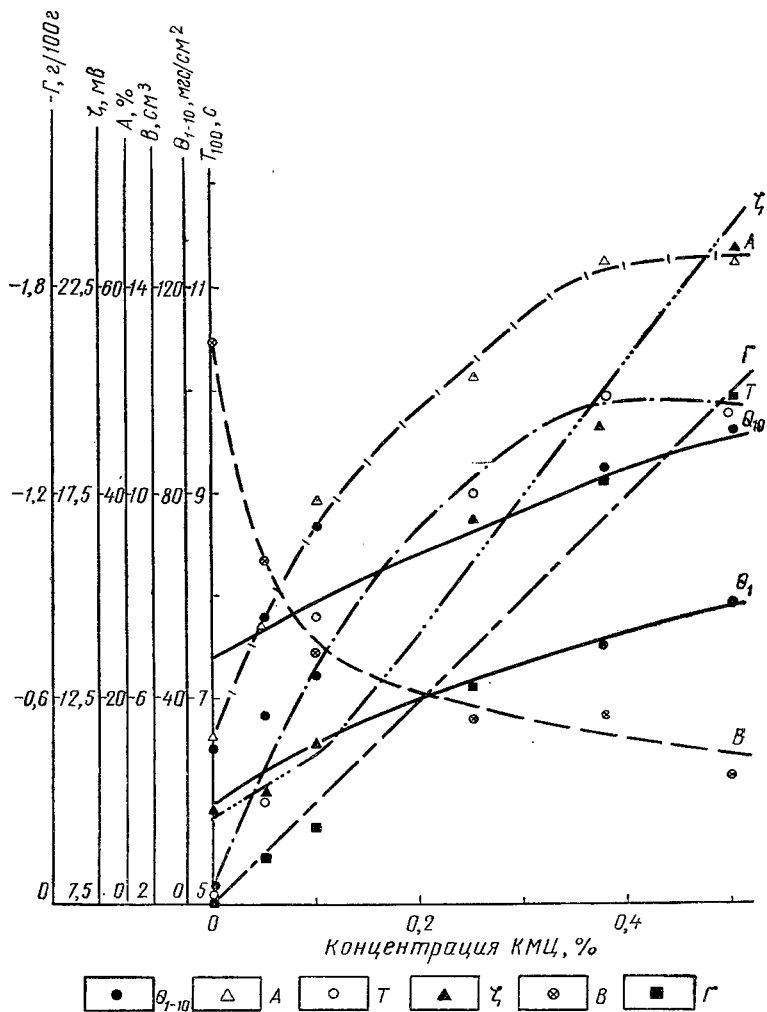


Рис. 20. Влияние концентрации КМЦ-350 на физико-химические и технологические свойства глинистого раствора из бентонита.

вместе с глинистыми частицами закупоривают поровые каналы и препятствуют фильтрации жидкости из системы.

Зависимость водоотдачи химически обработанных глинистых растворов от электрокинетического потенциала глинистых частиц показана на рис. 21. Для сушила и УЩР экспериментальные точки

со сравнительно небольшим разбросом ложатся на прямую линию, а для КМЦ наиболее приемлемой оказалась параболическая форма кривой. Это различие указывает на особенности снижения водоотдачи КМЦ по сравнению с сунилом и УЩР. Если эффект снижения водоотдачи при введении сунила и УЩР достигается в основном за счет повышения ζ -потенциала, то снижение водоотдачи при введении КМЦ достигается за счет суммарного эффекта: повышения ζ -потенциала, связывания воды молекулами КМЦ и закупорки мелких поровых каналов в глинистой корке крупными молекулами КМЦ.

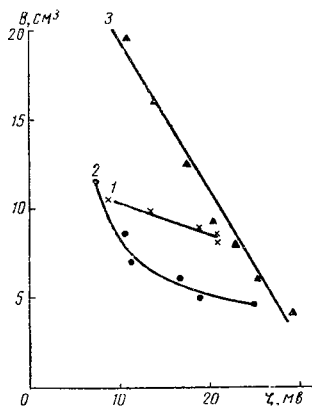


Рис. 21. Зависимость водоотдачи химически обработанных глинистых растворов от ζ -потенциала глинистых частиц.

1 — глинистый раствор, обработанный сунилом; 2 — глинистый раствор, обработанный КМЦ; 3 — глинистый раствор, обработанный УЩР.

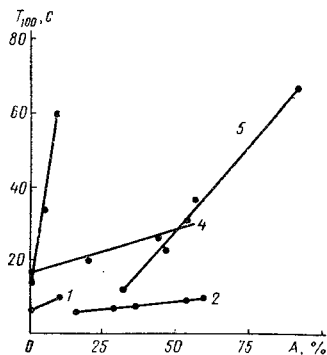


Рис. 22. Зависимость вязкости от количества связанной воды для глинистых растворов, обработанных различными реагентами.

1 — сунилом; 2 — КМЦ и сунилом; 3 — УЩР; 4 — крахмальным реагентом и сунилом; 5 — крахмальным реагентом и УЩР.

Зависимость вязкости химически обработанных глинистых растворов от количества связанной воды показана на рис. 22. Как видно из рис. 22, зависимость $T_{100} = f(A)$ имеет линейный характер: угол наклона прямых 3 и 5 (обработка УЩР) к оси абсцисс (ось A) значительно больше, чем прямых 1, 2, 4 (обработка сунилом). Угол наклона прямых на рис. 22 характеризует эффективность реагентов-понижителей вязкости. Из данных, приведенных на этом рисунке, можно сделать вывод о том, что эффективность понижителей вязкости зависит от их способности гидрофобизировать поверхность глинистых частиц.

Таким образом, проведенные нами исследования показали, что управление фильтрационными характеристиками неминерализованных промысловых жидкостей осуществляется в основном путем изменения электрокинетического потенциала глинистых частиц.

Высокомолекулярные линейные полимеры типа КМЦ также способствуют образованию малопроницаемой фильтрационной корки в силу своих размеров и формы. Следует также учитывать, что растворенные высокомолекулярные вещества обладают большим ζ -потенциалом, что способствует снижению проницаемости фильтрационных корок. Изменение реологических характеристик может осуществляться за счет гидрофобизации глинистых частиц — уменьшения количества связанной воды.

В табл. 4 в качестве примера приведены физико-химические и технологические характеристики двух глинистых растворов, используемых для прогрева.

Таблица 4

| Глина | Концентрация глины, % | A, % | ζ , мВ | $S_{уд}$, м ² /г | $T_{ог}$, с | θ_1 , мгс/см ² | $\theta_{ог}$, мгс/см ² | B , см ³ |
|--|-----------------------|------|--------------|------------------------------|--------------|----------------------------------|-------------------------------------|-----------------------|
| Глинопорошок Ильского завода «Утяжелитель» | 25,2 | 7,5 | 6,94 | 210 | 8,6 | 82 | 130 | 15,0 |
| Черкасский бентонит | 10,2 | 18,4 | 11,5 | 613 | 11 | 37 | 62 | 9,2 |

Проведение большого количества опытов с глинистыми растворами, приготовленными из различных глин, позволило прийти к выводу об отсутствии качественных отличий в результатах опытов.

Влияние температуры на физико-химические и технологические параметры глинистого раствора, приготовленного из глинопорошка Ильского завода, показано на рис. 23.

Как видно из рис. 23, по мере повышения температуры прогрева увеличивается качество связанной воды. В химически необработанных глинистых растворах изменение количества связанной воды свидетельствует об изменении дисперсности глинистых частиц.

Между количеством связанной воды и дисперсностью глинистых частиц, исходя из представления о мономолекулярном слое, установлена следующая зависимость [60]:

$$S_{уд} = \frac{A}{100hd}, \quad (36)$$

где $S_{уд}$ — удельная поверхность в см²/г; A — количество связанной воды в % от веса глины; h — толщина слоя воды, равная $2,76 \times 10^{-8}$ см; d — плотность связанной воды, равная 1,3 г/см³.

При повышении температуры до 140°С в результате термодиспергирования происходит уменьшение средних размеров глинистых частиц, что приводит к увеличению количества связанной воды, вязкости и предельного статического напряжения сдвига. Нашими исследованиями не обнаружена взаимосвязь между количеством

связанной воды и водоотдачей глинистых растворов. При повышении температуры прогрева свыше 140°C не наблюдается дальнейшего увеличения количества связанной воды, вязкости и СНС глинистых растворов, что свидетельствует об окончании процесса термодиспергирования при этой температуре.

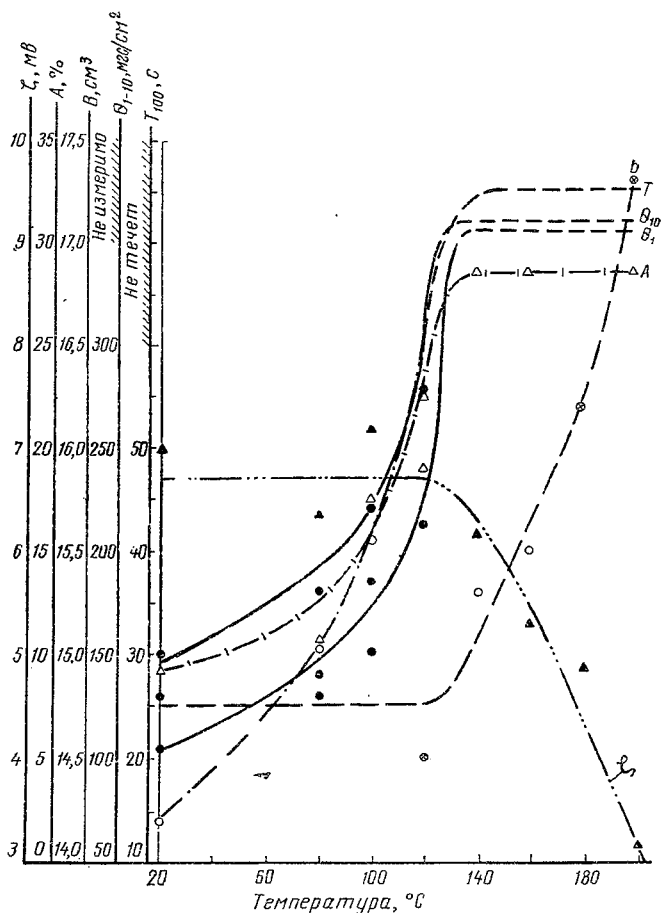


Рис. 23. Влияние температуры на физико-химические и технологические характеристики глинистого раствора, приготовленного из глинопорошка Ильского завода.

Повышение температуры прогрева до 120°C не оказывает влияния на электрокинетический потенциал глинистых частиц и водоотдачу глинистых растворов. При дальнейшем повышении температуры происходит падение ζ -потенциала с 6,8 до 3,2 мВ, сопровождающееся повышением водоотдачи с 14,7 до 17,2 см³. Причиной падения ζ -потенциала при нагревании до температуры выше 120°C

является уменьшение термодинамического потенциала, что обусловлено общим уменьшением заряда глинистых частиц в результате адсорбции катионов из раствора, перераспределения зарядов и стабилизации кристаллической решетки глинистых минералов под действием температуры.

Приведенные данные позволяют считать, что для исследованных глинистых растворов между дисперсностью и вязкостью существует определенная зависимость. Чем выше концентрация глины и ее исходная дисперсность, тем в большей степени изменения дисперсности в результате прогрева сказываются на изменении вязкости.

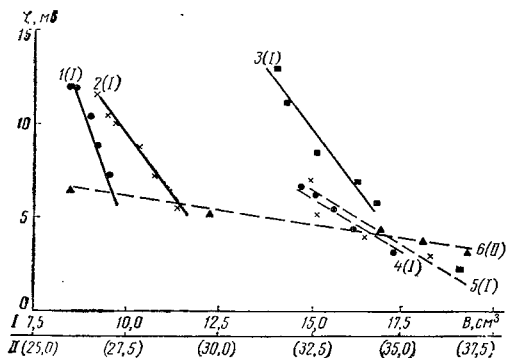


Рис. 24. Зависимость между водоотдачей и ζ -потенциалом глинистых растворов, приготовленных из различных глин.

Сплошная линия — для растворов, приготовленных из бентонита: 1 — содержание бентонита 17,0%; 2 — 10,2%; 3 — 8,3%. Пунктирная линия — для растворов, приготовленных из глинопорошка Ильского завода «Утяжелитель»: 4 — содержание глинопорошка 25,8%; 5 — 25,2%; 6 — 16,4%.

На рис. 24 показана зависимость между электрокинетическим потенциалом глинистых частиц и водоотдачей глинистых растворов. Из этого рисунка видно, что обе величины связаны линейной зависимостью. Чем выше концентрация глины и ее дисперсность, тем меньше изменение ζ -потенциала сказывается на водоотдаче глинистых растворов. Угол наклона прямых характеризует термическую устойчивость глинистых растворов к изменению водоотдачи.

Для изучения влияния температур на химически обработанные глинистые растворы их подвергали прогреву до 200° С. Результаты прогрева глинистого раствора, обработанного сунилом (рис. 25), показали, что этот химический реагент предотвращает термодиспергирование глинистой фазы до температуры прогрева 140° С, так как в этом интервале температур не происходит заметных изменений физико-химических величин и технологических параметров. Физико-химические процессы, происходящие при дальнейшем нагревании обработанного сунилом глинистого раствора, можно объяснить десорбцией химического реагента с поверхности глинистых частиц при повышении температуры. Причиной необратимой десорбции, по нашему мнению, можно считать уменьшение термодинамического потенциала глин, которое влечет за собой уменьшение электрокинетического потенциала, являющегося причиной увеличения водоотдачи глинистого раствора. Увеличение количества связанной воды в интервале 160—180° С, очевидно, связано с термодиспергированием глинистой фазы, что приводит к загустеванию.

Рис. 25. Влияние температуры на физико-химические и технологические характеристики глинистого раствора, обработанного сунилом.

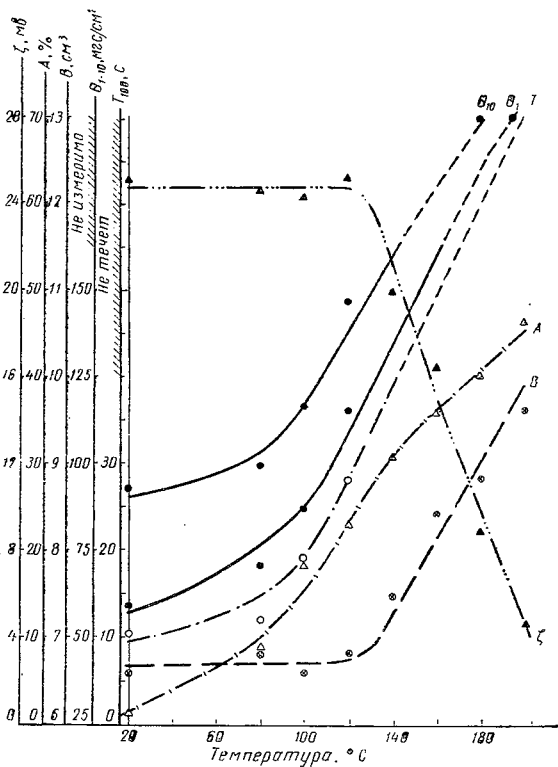
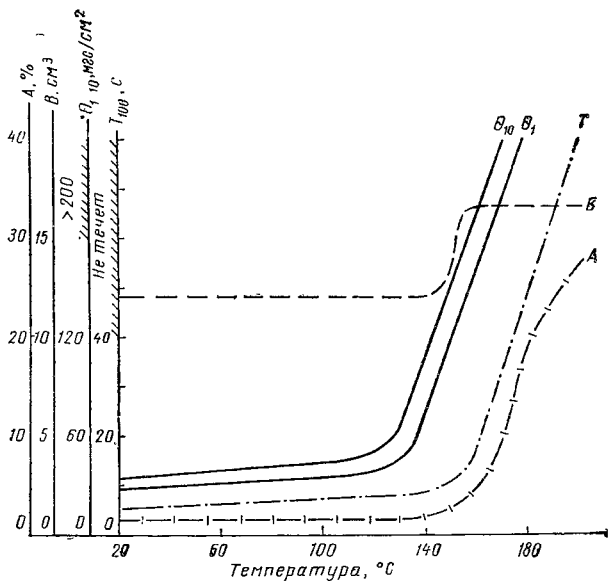


Рис. 26. Влияние температуры на физико-химические и технологические характеристики глинистого раствора, обработанного УИЦР.

Изменения свойств глинистого раствора, обработанного УЩР, в результате прогрева (рис. 26) во многом аналогичны изменениям, происходящим при прогреве глинистого раствора, обработанного сунилом. УЩР предотвращает термодиспергирование до тем-

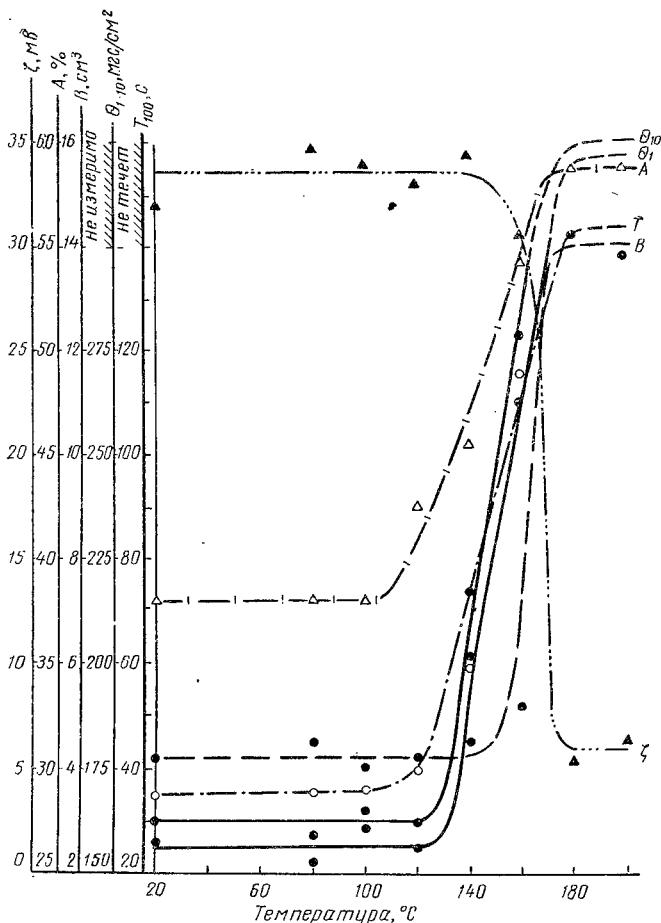


Рис. 27. Влияние температуры на физико-химические и технологические характеристики глинистого раствора, обработанного КМЦ-350.

пературы 120° С, следовательно, эта способность у УЩР значительно ниже, чем у сунила. В остальном характер процессов, происходящих при прогреве глинистых растворов, обработанных сунилом и УЩР, одинаков и объясняется десорбцией молекул химического реагента по мере повышения температуры.

При прогреве глинистого раствора, обработанного КМЦ (рис. 27), также происходит увеличение количества связанной

воды, что служит причиной роста вязкости и статического напряжения сдвига, а также падение электрокинетического потенциала, приводящее к увеличению водоотдачи. Но механизм процессов в данном случае совершенно иной, чем при прогреве глинистых растворов, обработанных сунилом и УЩР. Для анализа этих процессов остановимся сначала на влиянии температур на свойства химических реагентов.

Об изменении свойств химических реагентов в результате прогрева кроме результатов обработки ими глинистых растворов, судили также по изменению рН и кинематической вязкости водных растворов исследуемых химических реагентов, которая является критерием изменения молекулярного веса. Было установлено, что прогрев до 200°С принципиально не меняет свойств сунила и даже несколько улучшает свойства УЩР. Эти реагенты в результате прогрева не подвергаются деструкции или полимеризации.

Исследования показали, что нельзя связывать термостойкость глинистых растворов, обработанных сунилом и УЩР с изменениями, происходящими в этих реагентах в результате прогрева. При прогреве глинистых растворов, обработанных сунилом и УЩР, изменение технологических параметров является следствием изменения физико-химических характеристик в результате десорбции реагентов, тогда как при прогреве глинистого раствора, обработанного КМЦ, в силу вступает третий фактор — деструкция реагентов, вследствие чего глинистый раствор, обработанный КМЦ, по своим свойствам постепенно приближается к необработанному глинистому раствору. Если сравнить результаты прогрева глинистого раствора, обработанного КМЦ, и результаты обработки глинистого раствора прогретым КМЦ, то станет ясно, что в данном случае термостойкость глинистого раствора определяется термостойкостью самого реагента.

Из числа наиболее распространенных химических реагентов более других подвержены деструкции полимеры, имеющие эфирные связи между звеньями: крахмальный реагент, водорослевый реагент и карбоксиметилцеллюлоза. Крахмальный и водорослевый реагенты деструктируются при температуре 100—120°С. Из рис. 27 видно, что изменение свойств исследованного образца КМЦ-350 начинается уже при 100—120°С, а при 160—180°С процесс деструкции заканчивается. При повышенных температурах окисление КМЦ происходит по радикально-цепному процессу. Авторы [84] установили возможность замедления термоокислительной деструкции фенолом, фенолформальдегидными и фенололигниновыми смолами, дубильными веществами, аминами и др. Указанные ингибиторы термоокислительной деструкции, по данным [84], защищают КМЦ от деструкции при 180—200°С. Реагенты УЩР, ССБ, КССБ, нитролигнины, ПФЛХ, сунил относятся к числу ограниченно термостойких, но их действие в малоагрессивной среде проявляется при температурах до 120—180°С. Однако снижение эффективности понизителей вязкости при повышении температуры до 200°С

обычно не связано с деструкцией или полимеризацией самих реагентов. Так, например, качество УЩР после прогрева до 200° С даже несколько улучшается.

В агрессивных средах (минерализация, высокий рН) термостойкость всех реагентов и особенно щелочных резко снижается и зависит от индивидуальных свойств каждого реагента и среды. Термостойкость УЩР, НЛ, ПФЛХ и ССБ резко снижается при небольшой (до 1,5%) минерализации. В глинистых растворах на пресной воде и при слабой минерализации КССБ снижает водоотдачу при температурах до 150—180° С, но не препятствует высокотемпературному загустеванию. Глинистые растворы, обработанные УЩР, загустевают при температурах свыше 100° С, причем с увеличением температуры загустевание усиливается. Наиболее термостойкими являются акриловые полимеры: гипан, К-4 и РС-2, что обуславливается углерод — углеродной связью в главной цепи полимера. Для акриловых полимеров характерна способность поддерживать низкую водоотдачу при высокой температуре, но они не только не препятствуют высокотемпературному загустеванию, но и, наоборот, повышают вязкость глинистых растворов. В отличие от химических реагентов, обладающих эфирной связью, акрилаты с повышением температуры до 250° С не деструктируются, а наоборот, полимеризуются, что приводит к еще большему загустеванию глинистых растворов. Изучение свойств акриловых полимеров показывает, что в интервале температур 200—250° С должна происходить их пространственная полимеризация с образованием волокнообразного эластичного продукта.

Исследования термостойкости глинистых растворов, проведенные О. К. Ангелопуло [5], показали, что водоотдача глинистых растворов, обработанных различными химическими реагентами, при повышенной температуре увеличивается во времени. Через некоторое время после введения вследствие деструкции эффективно снижает водоотдачу только часть введенного химического реагента. Количество реагента в 1 м³ или в 1 т глинистого раствора, сохранившего эффективность, названо эффективной концентрацией.

Таким образом, на основании приведенных выше опытов, можно сделать следующие выводы.

1. Вязкость глинистых суспензий зависит от количества связанной воды. С увеличением количества связанной воды вязкость увеличивается.

2. Водоотдача глинистых суспензий зависит от электрокинетического потенциала глинистых частиц. С увеличением ζ -потенциала водоотдача уменьшается.

3. Повышение водоотдачи глинистых суспензий в результате термообработки связано с уменьшением электрокинетического потенциала глинистых частиц.

4. Повышение вязкости необработанных глинистых растворов в результате действия высоких температур происходит вследствие термодиспергирования глинистых частиц.

5. При введении сунила и УЩР в глинистые растворы уменьшается количество связанной воды и увеличивается электрокинетический потенциал. Первое способствует снижению вязкости, второе — понижению водоотдачи.

6. В результате термообработки глинистых растворов происходит необратимая десорбция понизителей вязкости, что приводит к росту вязкости и водоотдачи.

7. Свойства водных растворов сунила и УЩР при прогреве до 180—200° С почти не изменяются, а эффективность несколько повышается.

8. При введении в глинистую суспензию крахмального реагента и КМЦ увеличивается общее количество связанной воды в системе, возрастает электрокинетический потенциал. Первое способствует повышению вязкости, второе — снижению водоотдачи.

9. Одна из функций химических реагентов в промывочных жидкостях заключается в предотвращении термодиспергирования глинистых частиц при невысоких температурах (до 120—140° С).

Химические реагенты, вводимые в глинистые суспензии, обычно увеличивают ζ -потенциал глинистых частиц. Адсорбирующиеся химические реагенты вытесняют с поверхности глинистых частиц молекулы воды, гидрофобизируют эту поверхность, в результате чего уменьшается толщина адсорбционного слоя и увеличивается ζ -потенциал. Механизм подобного явления исследован нами на примере сунила и УЩР. При введении химических реагентов, не адсорбирующихся на поверхности раздела глина—вода, макромолекула полимера связывает противоионы и в первую очередь катионы двух- и трехвалентных металлов, что приводит к увеличению электрокинетического потенциала. Изменение ζ -потенциала оказывает влияние на технологические свойства глинистых растворов.

Представления о механизме действия химических реагентов, возникшие на основе результатов приведенных выше исследований, несколько отличаются от существовавших прежде (например [42]), но имеются также работы, в той или иной мере подтверждающие приведенную нами схему. К их числу относятся работы А. К. Мискарли и А. М. Байрамова [56], Ф. Д. Овчаренко [60], В. П. Руди [81, 82], Е. Т. Усковой [101] и др.

ПОНИЗИТЕЛИ ВЯЗКОСТИ И ПОНИЗИТЕЛИ ВОДООТДАЧИ

Водорастворимые полимеры, применяемые для регулирования свойств промывочных жидкостей, делятся на понизители вязкости и понизители водоотдачи. Их основное отличие заключается в следующем. Понизители вязкости эффективно снижают вязкость и в меньшей мере водоотдачу. Понизители водоотдачи улучшают фильтрационные свойства промывочных жидкостей, но увеличивают вязкость. Рассмотрим особенности типичного понизителя вязкости сунила и понизителя водоотдачи неминерализованных глинистых растворов — КМЦ.

Если рассматривать сунил и КМЦ с позиции химии высокомолекулярных соединений, то можно обнаружить между ними существенную разницу (табл. 5).

Таблица 5

| Свойства | Сунил, УЩР | КМЦ, крахмал |
|----------------------------|---------------|------------------------------|
| Растворение | Без набухания | С предварительным набуханием |
| Характер раствора реагента | Ньютоновский | Неньютоновский |
| Вязкость 1%-ного раствора | Низкая | Высокая |

Сопоставление свойств химических реагентов, перечисленных в табл. 5, с классификацией химических веществ по Штаудингеру позволяет сунил, УЩР и другие понизители вязкости отнести к числу высокомолекулярных соединений с глобулярной формой молекул, а КМЦ, крахмальный реагент и другие понизители водоотдачи — к линейным высокомолекулярным соединениям. Понизители водоотдачи в промывочных жидкостях образуют пространственную сетчатую структуру, состоящую из центров стяжения и нитособразных связей между ними. Их молекулы могут закрепляться на отдельных участках поверхности частиц твердой фазы, не образуя структурированной оболочки вокруг последних, что согласуется с исследованиями П. А. Ребиндера и его сотрудников [13].

Таким образом, специфическими особенностями понизителей вязкости являются их растворение без набухания, низкая вязкость и ньютоновский характер их 1%-ных водных растворов. При введении в глинистый раствор понизители вязкости адсорбируются на поверхности глинистых частиц, в результате чего снижается количество связанной воды и повышается электрокинетический потенциал. Снижение количества связанной воды приводит к уменьшению вязкости, а повышение ζ -потенциала — к уменьшению водоотдачи.

Специфическими особенностями понизителей водоотдачи является растворение с предварительным набуханием, высокая вязкость и неньютоновский характер их водных растворов. При введении в глинистый раствор понизители водоотдачи связывают часть обменных катионов, вызывая увеличение ζ -потенциала глинистых частиц, связывают свободную воду или ее часть, вызывая увеличение общего количества воды в системе. Увеличение общего количества воды, связанной глинистыми частицами и молекулами понизителя водоотдачи, приводит к росту вязкости промывочной жидкости, а повышение ζ -потенциала — к уменьшению водоотдачи. Кроме того, снижение водоотдачи достигается за счет уплотнения фильтрационной поверхности крупными молекулами реагента. Длинные цепи молекул понизителя водоотдачи под давлением за-

полняют промежутки между глинистыми частицами, в результате чего создается фильтрационная корка, непроницаемая для глинистых частиц и молекул понизителя водоотдачи и лишь слабо проницаемая для молекул воды и низкомолекулярных веществ, растворенных в промывочной жидкости. Уменьшению проницаемости фильтрационной корки также способствует ее уплотнение, происходящее под действием перепада давлений на фильтре. Поэтому фильтрация через такую плотную корку, состоящую из частиц глины, молекул полимера и связанной воды, представляет собой диализ под давлением или так называемую ультрафильтрацию.

Таким образом, способность снижать вязкость или водоотдачу глинистых растворов зависит от формы химических реагентов. Основываясь на определяющем значении формы макромолекул, можно заранее предугадать возможности использования различных химических веществ в качестве понизителей вязкости и понизителей водоотдачи. Из табл. 5 также следует, что физико-химические процессы в глинистых растворах могут вызывать только вещества, растворимые в дисперсионной среде промывочных жидкостей. Нерастворимые вещества не могут служить понизителями вязкости, но будучи тонко диспергированы могут улучшать фильтрационную характеристику промывочных жидкостей.

Рассмотрев наиболее важный вопрос о влиянии формы макромолекул на способность химических реагентов вызывать изменение вязкости и водоотдачи промывочных жидкостей, перейдем к анализу фактов, влияющих на эффективность химических реагентов, их солевой устойчивости и термостойкости.

Рассмотрим значение молекулярного веса и степени полимеризации полимеров. Авторы [84] установили, что с повышением степени полимеризации карбоксиметилцеллюлозы улучшается способность этого реагента снижать водоотдачу. Сравнение эффективности КМЦ-500 с КМЦ-350 показало, что расход КМЦ-350 в период 36 суток составил 0,015 кг/т-ч, а расход КМЦ-500 в период 124 суток — 0,009 кг/т-ч.

К: С. Сканлей [117] исследовал девять различных образцов гидролизованного полиакриламида (ГПАА), имеющих молекулярные веса 180 000, 250 000, 390 000, каждый из которых имел три различных соотношения карбоксильных и амидных групп (58 : 42, 68 : 32, 72 : 28). Исследования показали, что увеличение молекулярного веса полимера способствует снижению водоотдачи, повышению вязкости и СНС. Если в промывочной жидкости содержится NaCl, то большее содержание — COONa способствует лучшему снижению водоотдачи без значительного увеличения вязкости и СНС. В известковых растворах большое содержание карбоксильных групп приводит к росту вязкости. Существует оптимальное соотношение карбоксильных и амидных групп для каждого из многочисленных акриловых полимеров и сополимеров. Так, для одного из таких соединений [117] эта величина оказалась равной 23 : 77.

| Химический реагент | Связь между атомами главной цепи | Функциональные группы | Возможность использования без комбинации с другими реагентами | |
|-----------------------|---|--|--|--------------------------------|
| | | | при минерализации NaCl | при тем- пературе до, °С |
| КМЦ-500 | $\begin{array}{c} \\ -\text{C}-\text{O}-\text{C}- \\ \end{array}$ | $-\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{COONa}$ | До 10% | 140 |
| Целлолон | $\begin{array}{c} \\ -\text{C}-\text{O}-\text{C}- \\ \end{array}$ | $-(\text{CH}_2)_n\text{SO}_3\text{Na}$ | До насыщения | 200 |
| Крахмал | $\begin{array}{c} \\ -\text{C}-\text{O}-\text{C}- \\ \end{array}$ | $-\text{CH}_2\text{ONa}$ | То же | 100 |
| ГПАА | $\begin{array}{c} \\ -\text{C}-\text{C}- \\ \end{array}$ | $-\text{COONa}-\text{NiI}_2$ | | 200 |
| Гипан | $\begin{array}{c} \\ -\text{C}-\text{C}- \\ \end{array}$ | $-\text{COONa}-\text{CN}$ | | 200 |
| Альгинат | $\begin{array}{c} \\ -\text{C}-\text{O}-\text{C}- \\ \end{array}$ | $-\text{COONa}-\text{ONa}$ | | 100 |
| Гумагы | Смешанная | $-\text{ONa}-\text{COONa}$ | До 30% | 120 |
| Сунил | " | $-\text{SO}_3\text{Na}$ | До насыщения | 160 |
| Нитролигнин | " | $-\text{ONa}$ | До 30% | 160 |
| ССБ | $\begin{array}{c} \\ -\text{C}-\text{C}- \\ \end{array}$ | $-\text{SO}_3\text{Na}$ | До 50% | 180 |

А. К. Мискарли, Т. А. Салимова и А. М. Байрамов установили, что по способности снижать водоотдачу глинистых суспензий натриевые соли жирных кислот можно расположить в следующий ряд: Na-олеат > Na-лаурат > Na-капринат > Na-каприлат > Na-капро-нат > Na-ацетат, т. е. способность натриевых солей одноосновных органических кислот алифатического ряда снижать водоотдачу улучшается с увеличением длины цепи.

Из приведенных выше результатов исследований видна вполне определенная зависимость эффективности понизителей водоотдачи от их молекулярного веса: чем выше молекулярный вес, тем эффективнее данный понизитель водоотдачи.

Чтобы оценить влияние особенностей химического строения реагентов на их свойства, рассмотрим данные о характере связи в главной цепи полимера и наличии функциональных групп, а также термостойкость и солестойкость некоторых известных понизителей водоотдачи, представленных в табл. 6.

Из анализа табл. 6 можно сделать следующие выводы.

1. Термостойкость химических реагентов, главная цепь которых образована углерод—углеродными связями (гипан), выше, чем термостойкость реагентов со смешанной связью (гуматы). Полимеры с эфирной связью в главной цепи (крахмал) имеют меньшую термостойкость.

2. Химические реагенты, содержащие функциональные группы —SO₃Na (сунил), —NH₂ (ГПАА), —CN (гипан), более солеустойчивы, чем —COONa (альгинат) и особенно —ONa (УЩР).

3. Солестойкость и термостойкость повышаются с увеличением степени полимеризации. Например, крахмальный реагент более солеустойчив, чем КМЦ-350, а КМЦ-500 более термо- и солеустойчива, чем КМЦ-350.

4. Устойчивость химических реагентов к действию катионов поливалентных металлов зависит от содержания гидроксильных и карбоксильных групп. С увеличением процентного содержания таких групп увеличивается переход химических реагентов в нерастворимое состояние при взаимодействии с катионами кальция и магния.

ХИМИЧЕСКИЕ РЕАГЕНТЫ И ИХ СВОЙСТВА

КЛАССИФИКАЦИЯ ХИМИЧЕСКИХ РЕАГЕНТОВ

Действие химических реагентов зависит от их химических свойств: строения молекул, молекулярного веса, степени полимеризации, вида и количества функциональных групп. За основу классификации химических реагентов приняты их химические свойства.

1. Классификация по химическому составу и строению молекул:

а) низкомолекулярные неорганические соединения;

б) высокомолекулярные органические соединения с глобулярной формой макромолекулы — понизители вязкости;

в) высокомолекулярные органические соединения с волокнистой (цепеобразной) формой макромолекулы — понизители водоотдачи;

г) низкомолекулярные органические соединения с гидрофильной и органотфильной частями — поверхностно-активные вещества.

К низкомолекулярным неорганическим химическим реагентам относятся: каустическая сода NaOH , кальцинированная сода Na_2CO_3 , известь $\text{Ca}(\text{OH})_2$, поваренная соль NaCl , хлористый кальций CaCl_2 , хромпик $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, соляная кислота HCl и некоторые другие.

Неорганические низкомолекулярные химические реагенты могут вызывать понижение или повышение водоотдачи, вязкости и предельного статического напряжения сдвига глинистых растворов в зависимости от количества добавляемых реагентов, состава и свойств глинистых растворов и внешних условий (температура, давление, скорость циркуляции). Однако в основном они применяются в качестве вспомогательных реагентов при комплексной химической обработке промывочных жидкостей.

Низкомолекулярные неорганические соединения применяются для регулирования растворимости высокомолекулярных соединений, регулирования электрокинетического потенциала глинистых частиц, изменения ионного состава электролитов в промывочном растворе. Все неорганические низкомолекулярные вещества при достаточной их концентрации являются коагуляторами. В то же время при небольшой концентрации каустическая и кальцинированная сода являются диспергаторами, понижают вязкость и водоотдачу. Действие хромпика как понизителя вязкости проявляется при высокой температуре и в сочетании с другими реагентами.

Глобулярная форма высокомолекулярных химических реагентов характерна для углещелочного реагента, нитролигнина, сунила, феррохромлигносульфоната и др., т. е. для понизителей вязкости.

Понизители вязкости оказывают следующее специфическое действие на вязкость и водоотдачу промывочных жидкостей: с увеличением концентрации понизителя вязкости в глинистом растворе резко уменьшается вязкость, снижается водоотдача и предельное статическое напряжение сдвига.

Линейные высокомолекулярные органические соединения, используемые в качестве химических реагентов для обработки промывочных растворов, представлены простыми и сложными эфирами целлюлозы (карбоксиметилцеллюлоза и сульфат целлюлозы), крахмалом, акриловыми полимерами, альгиновыми кислотами и некоторыми другими соединениями.

Понизители водоотдачи в отличие от понизителей вязкости оказывают следующие действия: с увеличением концентрации понизителей водоотдачи растет вязкость глинистых растворов, резко снижается водоотдача и уменьшается предельное статическое на-

пращение сдвига. Следовательно, основное отличие понизителей вязкости от понизителей водоотдачи заключается в их действии на вязкость промывочных растворов: понизители вязкости снижают ее, а понизители водоотдачи повышают.

К числу низкомолекулярных органических соединений с гидрофильной и органотильной частями относятся такие поверхностно-активные вещества (ПАВ), как сульфанол, НЧК, оксиэтилированные фенолы, спирты, катапин и др. Следует отметить, что определенной поверхностной активностью обладает большинство понизителей водоотдачи и понизителей вязкости. Однако их основным достоинством является способность понижать водоотдачу или вязкость, а способность понижать поверхностное натяжение является в данном случае второстепенной функцией. Кроме того, многие органические полимеры являются слабыми поверхностно-активными веществами.

2. Классификация по солестойкости.

В основу классификации по солестойкости положена эффективность химических реагентов при различной минерализации промывочных жидкостей: несолестойкие — до 3% NaCl, ограниченно солестойкие — 3—10% NaCl, солестойкие — больше 10% NaCl, несолестойкие к действию поливалентных катионов — меньше 0,2% CaCl₂.

К числу несолестойких химических реагентов относятся УЩР, нитролигнин, ПФЛХ и др. Ограниченно солестойкими являются КМЦ, сунил, КССБ, ФХЛС.

При концентрации NaCl до 10% эффективность этих реагентов достаточна для того, чтобы обеспечить получение растворов с необходимыми свойствами. При увеличении концентрации NaCl эффективность химических реагентов резко падает. Для того чтобы обеспечить необходимые свойства промывочных растворов при высокой минерализации, необходимо использовать комбинации реагентов и увеличивать их расход.

Все реагенты, растворимые в щелочной среде, можно также отнести к числу несолестойких к действию поливалентных катионов. Несолестойкими к действию поливалентных катионов являются УЩР, нитролигнин, ПФЛХ, КМЦ, гипан, К-4.

3. Классификация по термостойкости.

Под действием температуры в химических реагентах, введенных в состав промывочных растворов, ускоряются реакции функциональных групп [95], происходит термическая деструкция, или сшивание, в результате чего понижается эффективность этих реагентов. В некоторых случаях ухудшение качества промывочных растворов при увеличении температуры не связано с необратимыми изменениями свойств самих реагентов, а происходит в результате десорбции реагентов с поверхности глинистых частиц. В основу классификации химических реагентов по термостойкости положена эффективность действия этих реагентов при различных температурах: нетермостойкие — до 130°С, ограниченно термостойкие — до 160°С, термостойкие — выше 160°С.

| | | | |
|----------------------------------|--------|--------|---|
| | ++++++ | ++ | + |
| | ++++ | ++ | + |
| | +++++ | | + |
| | ++++++ | | + |
| ++++++ | | | |
| | ++++++ | | |
| | | ++++++ | |
| ++++++ | | | |
| +++ | | | |
| | ++++++ | ++ | |
| + | ++++++ | ++ | |
| | | | |
| | | +++ | + |
| ФХДС | | | |
| Сулькор | | | |
| Хвойный реагент | | | |
| КССБ | | | |
| КМЦ | | | |
| Целлотон | | | |
| Гипан | | | |
| К-4 | | | |
| РС-2 | | | |
| Крахмальный реагент | | | |
| Водорослевый | | | |
| ОП-7; ОП-4 | | | |
| ОП-10 | | | |
| УФЭ ₈ | | | |
| С ₁₀ Э _{8,3} | | | |
| ОЖК | | | |
| Катапин А | | | |
| Катамин А | | | |
| Карбозолил О | | | |
| Сульфанол | | | |
| Азоляг | | | |
| Формалин | | | |
| ДС | | | |
| Алкилсульфонат | | | |
| Суспензия резины | | | |
| Суспензия полиэтилена | | | |
| Мылонафт | | | |
| Соапсток | | | |
| НЧК | | | |
| Альфанол-79 | | | |
| ПМС | | | |
| Окисленный парафин | | | |
| Стеарат алюминия | | | |
| Петель | | | |

К числу нетермостойких относятся крахмал, альгиновые кислоты и другие полимеры, имеющие углерод-кислородные связи $-C-O-C \leq$ в основной цепи макромолекулы и небольшую длину боковых ответвлений.

Ограниченно термостойкими являются химические реагенты, у которых также имеются связи $\geq C-O-C \leq$, но более длинные боковые цепи, такие как УЩР, сунил, синтаны и др.

Термостойкими являются все реагенты, у которых главная цепь представлена углерод-углеродными или более прочными связями, например, бор-углерод $-B-C \leq$, или бор-азот $-B-N =$.

Таблица 8

| Группа химических реагентов | Солестойкость | | | |
|-----------------------------|---|---|---|--------------------------------------|
| | несолестойкие | ограниченно солестойкие | солестойкие | солестойкие к поливалентным катионам |
| Понизители водоотдачи | | КМЦ СЦ КССБ ХССБ | Крахмал Гипан К-4 РС-2 Водорослевый Целлотон | КССБ ХССБ СЦ Целлотон |
| Понизители вязкости | Нитролигнин ПФЛХ Квебрахо Хлорлигнин Фосфаты Хвойный УЩР ТЩР | Сунил ФХЛС ССБ | КМЦ | Сунил ФХЛС ССБ |
| Группа химических реагентов | Термостойкость | | | |
| | нетермостойкие | ограниченно термостойкие | термостойкие | |
| Понизители водоотдачи | Крахмал Водорослевый | КМЦ СЦ | Гипан К-4 РС-2 КССБ ХССБ Целлотон | |
| Понизители вязкости | Фосфаты | Сунил Нитролигнин ПФЛХ Хлорлигнин Квебрахо Хвойный | ФХЛС | |

Назначение химических реагентов показано в табл. 7. В табл. 8 приведены свойства высокомолекулярных химических реагентов.

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МОНОМЕРЫ И ПОЛИМЕРЫ

Каустическая сода NaOH получается путем электролиза растворов NaCl. Вызывает повышение щелочности воды и глинистых растворов (табл. 9).

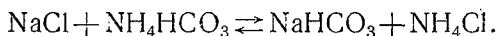
Таблица 9

| | | | | | | | | | |
|-------------------------|------|---|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|----|
| Концентрация нормальная | NaOH | 0 | 1·10 ⁻⁶ | 1·10 ⁻⁵ | 1·10 ⁻⁴ | 1·10 ⁻³ | 1·10 ⁻² | 1·10 ⁻¹ | 1 |
| Концентрация весовая, % | NaOH | 0 | 4·10 ⁻⁶ | 4·10 ⁻⁵ | 4·10 ⁻⁴ | 4·10 ⁻³ | 4·10 ⁻² | 4·10 ⁻¹ | 4 |
| pH раствора | | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 |

Каустическую соду применяют для приготовления щелочных реагентов (крахмального, УЩР, ССБ, нитролигнина, ПФЛХ и др.). Добавки NaOH в глинистые растворы в небольших количествах вызывают временное диспергирование глинистых частиц и, как следствие этого, снижение вязкости и водоотдачи. Но в процессе циркуляции глинистого раствора в скважине Na⁺ быстро адсорбируется стенками скважин и выбуренной породой, в результате чего ухудшается качество глинистого раствора и снижается устойчивость стенок скважины.

Добавки NaOH в больших количествах (больше 0,5—0,8%) вызывают коагуляцию глинистого раствора, что приводит к резкому загустеванию, повышению водоотдачи и потере стабильности. Поэтому применять NaOH в качестве непосредственной добавки к глинистому раствору нецелесообразно. При пользовании каустической содой необходимо соблюдать осторожность, так как попадание концентрированной щелочи на кожу человека может привести к ожогам или к порче одежды.

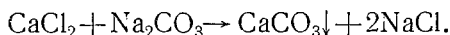
Кальцинированная сода Na₂CO₃. Кальцинированную соду получают из CaCO₃ аммиачным способом при обжиге известняка с последующим образованием NH₄HCO₃ и переводом его в NaHCO₃



Затем NaHCO₃ отфильтровывают и путем нагревания переводят в Na₂CO₃, которая хорошо растворяется в воде. Кальцинированную соду применяют в следующих случаях.

1) Для перевода кальциевой глины в натриевую по схеме Ca — глина + Na₂CO₃ → Na — глина + CaCO₃↓. При этом кальцинированную соду вводят либо в состав глинопорошка при его заводском помоле, либо непосредственно в глиномешалку или смеситель при затворении глинистого раствора.

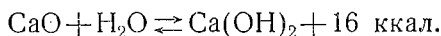
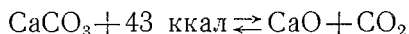
2) Для перевода в неактивную форму катионов поливалентных металлов (Ca^{2+} ; Mg^{2+} ; Al^{3+} и т. д.), например



3) Для приготовления некоторых химических реагентов (водорослевый реагент, УЩР).

Кальцинированная сода с большим успехом может быть заменена бикарбонатом натрия NaHCO_3 .

Гашеная известь $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Известь получают при обжиге известняка с последующим гашением водой по схеме



В водных растворах известь увеличивает pH (табл. 10).

Таблица 10

| | | | | | | | | |
|-------------------------|--------------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|-------|------|-------|
| Концентрация нормальная | $\text{Ca}(\text{OH})_2$ | $2,7 \cdot 10^{-5}$ | $2,7 \cdot 10^{-4}$ | $2,7 \cdot 10^{-3}$ | $2,7 \cdot 10^{-2}$ | 0,13 | 0,27 | 0,45 |
| Концентрация весовая, % | $\text{Ca}(\text{OH})_2$ | 10^{-5} | 10^{-4} | 10^{-3} | 10^{-2} | 0,05 | 0,1 | 0,16 |
| pH раствора | | 8,39 | 9,39 | 10,39 | 11,39 | 12,14 | 12,4 | 12,66 |

Растворимость извести в воде невелика и понижается с повышением температуры, что видно из данных табл. 11.

Таблица 11

| Температура, °C | 0 | 20 | 50 | 100 |
|--|-------|-------|------|------|
| Растворимость $\text{Ca}(\text{OH})_2$, % | 0,173 | 0,166 | 0,13 | 0,08 |

Известь применяют для известкования глинистых растворов и резкого их загущения при борьбе с поглощениями.

Известь обычно применяют в виде известкового молока, представляющего собой водный раствор $\text{Ca}(\text{OH})_2$, в котором содержатся нерастворившиеся частицы $\text{Ca}(\text{OH})_2$, придающие белый цвет известковому молоку.

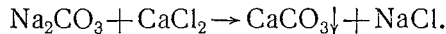
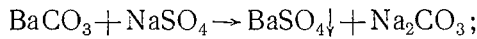
Известковое молоко готовится из негашеной извести («кипелки») путем перемешивания с водой. Реакция идет с бурным выделением тепла. Для определения концентрации и других практических расчетов удобно пользоваться данными табл. 12, в которой приведены данные об удельном весе известкового молока γ_m в зависимости от концентрации CaO и $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Карбонат бария (витерит) растворим в воде. При взаимодействии с сульфат-ионами переходит в нерастворимое состояние. При добавлении витерита в глинистый раствор, содержащий

Таблица 12

| γ_M при 20° С, гс/см ³ | Содержание, % вес. | | γ_M при 20° С, гс/см ³ | Содержание, % вес. | |
|--|--------------------|----------------------|--|--------------------|----------------------|
| | CaO | Ca (OH) ₂ | | CaO | Ca (OH) ₂ |
| 1,009 | 0,99 | 1,31 | 1,061 | 7,54 | 9,96 |
| 1,017 | 1,96 | 2,59 | 1,068 | 8,43 | 11,14 |
| 1,025 | 2,93 | 3,87 | 1,075 | 9,30 | 12,29 |
| 1,032 | 3,88 | 5,13 | 1,083 | 19,16 | 13,43 |
| 1,039 | 4,81 | 6,36 | 1,090 | 11,01 | 14,55 |
| 1,046 | 5,74 | 7,58 | 1,097 | 11,86 | 15,67 |
| 1,054 | 6,65 | 8,79 | | | |

анионы SO_4^{2-} , Cl^- и катионы Ca^{2+} , Na^+ , происходят реакции, в результате которых в осадок выпадают агрессивные ионы



Хлористый кальций $CaCl_2$ получается в виде отхода при производстве соды по аммиачному способу. Выпускается в жидком виде (29%-ной концентрации) или в сухом (порошкообразный, гранулированный, камень). Очень гигроскопичен, поэтому хранение сухого $CaCl_2$ в незапечатанной таре не допускается. Хорошо растворим в воде, причем растворимость повышается с увеличением температуры (табл. 13).

Таблица 13

| Температура, °С | 0 | 20 | 40 | 60 | 80 | 100 |
|--|------|------|------|------|------|------|
| Растворимость $CaCl_2$, вес. % | 37,3 | 42,7 | 53,5 | 57,8 | 59,5 | 61,4 |

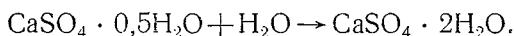
Хлористый кальций применяется для приготовления кальциевых глинистых растворов. Естественным путем хлористый кальций может попадать в глинистые растворы вместе с пластовыми водами, а также при разбуривании соляных толщ.

Гипс $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ добывается из естественных залежей, имеющих обычно большую мощность. Труднорастворим в воде. С увеличением температуры растворимость гипса вначале немного повышается, а затем падает. При температуре 55—60° С гипс выпадает из раствора. При температуре 66° С полностью нерастворим (табл. 14).

Таблица 14

| Температура, °С | 0 | 10 | 20 | 30 | 40 | 60 | 70 |
|--|-------|-------|-------|-------|-------|-------|----|
| Растворимость гипса, вес. % | 0,176 | 0,193 | 0,202 | 0,210 | 0,211 | 0,201 | 0 |

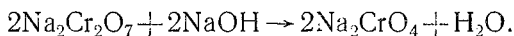
Гипс применяется для приготовления гипсовых растворов. При нагревании гипса до 150°С образуется алебастр $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$. Алебастр можно применять вместо гипса для приготовления гипсовых растворов, но предварительно его необходимо гидратировать путем перемешивания алебастра-порошка в воде. При этом вода присоединяется по схеме



Естественным путем гипс попадает в промывочную жидкость при разбурировании гипсов и ангидритов, а также гипсосодержащих пород.

Поваренная соль NaCl добывается из природных залежей каменной соли (галита). Хорошо растворима в воде. Зависимость между концентрацией соли и удельным весом раствора при 20°С приведена в табл. 2. С увеличением температуры растворимость NaCl незначительно увеличивается. Поваренную соль применяют для насыщения промывочных жидкостей перед вскрытием соленосных отложений для предупреждения образования каверн в скважинах, а также как антиферментатор крахмала при достаточной естественной минерализации.

Хроматы натрия и калия Na_2CrO_4 , K_2CrO_4 получают из природного хромистого железняка ($\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$) путем окислительного обжига в смеси с содой и известняком. При этом образуется хромат натрия Na_2CrO_4 , который переводят в бихромат добавкой серной кислоты. Эта реакция обратима, и в щелочной среде происходит обратное превращение бихроматов в хроматы с изменением цвета раствора. Одновременно меняется и растворимость.

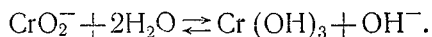


Зависимость растворимости хроматов от температуры приведена в табл. 15.

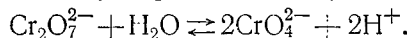
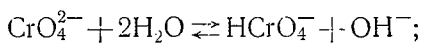
Таблица 15.

| Температура, °С | 0 | 20 | 40 | 60 | 80 | 100 |
|------------------------------------|------|------|------|------|------|------|
| K_2CrO_4 | 36,4 | 38,9 | 40,1 | 41,1 | 44,5 | 46,5 |
| $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ | 4,4 | 11,1 | 20,6 | 32,2 | 41,1 | 50,5 |
| Na_2CrO_4 | 24,0 | 45,2 | 49,0 | 53,5 | — | — |
| $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ | 62,0 | 64,2 | 68,0 | 73,9 | 74,9 | — |

Хром может образовать ионы разной величины: хром-ион Cr^{2+} , хром-ион Cr^{3+} , хромат-ион CrO_4^{2-} , бихромат-ион $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$. Растворы солей двухвалентного хрома (голубого цвета) легко окисляются на воздухе и переходят в соединения трехвалентного хрома. Гидроокись $\text{Cr}(\text{OH})_3$ обладает амфотерным характером. Хроматы щелочных металлов отличаются от соответствующих алюминатов тем, что при нагревании они сильно гидролизуются.



Хроматы и бихроматы в водном растворе подвергаются гидролизу по уравнениям:



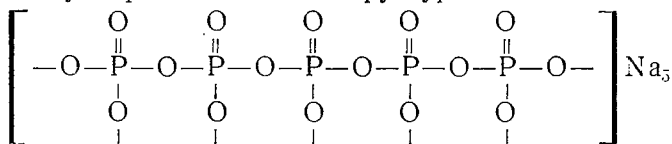
Большинство хроматов и бихроматов хорошо растворяется в воде. Нормальный окислительный потенциал системы $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$ в кислой среде равен +1,36 в, а системы $\text{CrO}_4^{2-}/\text{CrO}_2$ в щелочной среде при pH 14 равен 0,12 в. Следовательно, бихромат-ион в кислой среде — сильный окислитель, а хромат-ион в щелочной среде — слабый окислитель.

Бихроматы применяют для термической стабилизации глинистых растворов. Соединения трехвалентного хрома, в частности сернистый хром $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$, применяют для приготовления феррохромлигносульфонатов.

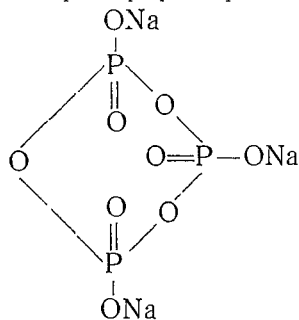
Бихроматы и хроматы весьма ядовиты. При попадании на кожу или слизистые оболочки хроматы и бихроматы вызывают раздражение, а иногда и язвы. Проникновение этих соединений в человеческий организм может привести к тяжелому отравлению.

Конденсированные фосфаты. Конденсированными фосфатами называют соли полифосфорных кислот, получающиеся из обычной фосфорной кислоты удалением воды при прокаливании в интервале температур 300—1200° С. Конденсированные фосфаты иногда называют молекулярно обезвоженными фосфатами [80]. К их числу относятся пиро-, мета-, поли- и ультрафосфаты. Этот термин охватывает все фосфаты, кислоты которых содержат меньшее количество воды, чем ортофосфорная кислота $3\text{H}_2\text{O} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$.

В зависимости от соотношения Na_2O и P_2O_5 при медленном охлаждении могут быть получены полифосфаты, имеющие цепочную или кольцевую кристаллические структуры.



триполифосфат натрия



триметафосфат натрия

При быстром охлаждении получают аморфные формы фосфатов. Продолжительное время в качестве понизителей вязкости использовались аморфные стекловидные фосфаты натрия, ошибочно называемые гексаметафосфатами натрия. В настоящее время доказано, что термин гексаметафосфат натрия широко использовался для обозначения стекловидных фосфатов натрия в интервале от мета- до триполифосфата.

Аморфные фосфаты характеризуются отношением $\text{Na}_2\text{O}/\text{P}_2\text{O}_5$, которое имеет величины от 0,9 до 2,0. Фосфаты с меньшим соотношением $\text{Na}_2\text{O}/\text{P}_2\text{O}_5$ весьма гигроскопичны и их необходимо хранить в герметически закрытых сосудах. Наиболее распространенные фосфаты имеют следующие величины $\text{Na}_2\text{O}/\text{P}_2\text{O}_5$:

| Фосфат натрия | Отношение $\text{Na}_2\text{O}/\text{P}_2\text{O}_5$ |
|---------------------------|---|
| Метафосфат | 1 |
| Тетраполифосфат | 1,5 |
| Триполифосфат | 1,6—1,7 |
| Ультрафосфат | 2,0 |

С увеличением отношения $\text{Na}_2\text{O}/\text{P}_2\text{O}_5$ повышается активность фосфатов как понизителей вязкости, что подтверждается результатами изучения действия различных фосфатов на глинистые растворы. Согласно этим исследованиям, активность фосфатов как понизителей вязкости повышается в следующей последовательности: кислый пирофосфат < тетраполифосфат < гексаметафосфат < триполифосфат.

В водных растворах конденсированные фосфаты гидролизуются до неконденсированных форм. Однако скорость гидролиза в нормальных условиях при низкой температуре и высоком pH чрезвычайно низка. Период полураспада связей P—O—P при нейтральном pH и комнатной температуре равен нескольким годам. С увеличением температуры до 80—100°С скорость гидролиза возрастает почти в миллион раз. Скорость гидролиза фосфатов в глинистых растворах и других коллоидных гелях также значительно возрастает, что, очевидно, связано с химическим взаимодействием между минералами и фосфатами. Ионы водорода являются катализаторами, ускоряющими гидролиз фосфатов. Поэтому фосфаты целесообразно применять в щелочных растворах.

Фосфаты характеризуются способностью связывать металлы и поэтому используются как осадители. Обычно растворимы только натриевые фосфаты. Кальциевые фосфаты практически нерастворимы. Еще менее растворимы фосфаты других металлов. Атомы многовалентных металлов связывают их в макроанионы. Снижение вязкости глинистых растворов при введении фосфатов, очевидно, связано с тремя процессами: осаждением катионов поливалентных металлов; блокированием активных участков поверхности глинистых частиц; повышением ζ -потенциала глинистых частиц.

Жидкое стекло (силикат натрия $\text{Na}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_2$) получают при плавке кварцевого песка с кальцинированной содой с последую-

щим развариванием в автоклаве. Жидкое стекло характеризуется отношением $\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}$ (модуль), концентрацией и вязкостью. По мере увеличения модуля жидкое стекло становится более вязким и менее растворимым в воде. При модуле, равном 1 (чистый метасиликат), жидкое стекло наиболее растворимо, при увеличении модуля до 4,5—5 растворимость резко снижается. Наиболее часто применяют жидкое стекло с модулем от 2 до 4. Б. А. Ржаницыным для закрепления грунтов рекомендовано жидкое стекло с модулем 2,8—3,0. Содержание SiO_2 в жидком стекле 100%-ной концентрации (по данным Б. А. Ржаницына) показано в табл. 16.

Таблица 16

| Модуль жидкого стекла | 2,0 | 2,2 | 2,4 | 2,6 | 2,8 | 3,0 | 3,2 |
|---------------------------------|-------|-------|------|-------|-------|-------|-------|
| Содержание SiO_2 . . . | 66,05 | 68,16 | 70,0 | 71,66 | 73,14 | 74,48 | 75,69 |

Для определения концентрации жидкого стекла в воде по удельному весу можно воспользоваться данными табл. 17.

Таблица 17

| Модуль жидкого стекла | Концентрация $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ (%) при удельном весе водного раствора жидкого стекла | | | | | |
|-----------------------|---|-------|-------|-------|-------|-------|
| | 1,036 | 1,075 | 1,160 | 1,260 | 1,380 | 1,525 |
| 2,0 | 4,2 | 8,5 | 16,9 | 25,4 | 33,8 | 42,3 |
| 2,5 | 4,4 | 8,8 | 17,5 | 26,3 | 35,0 | 43,8 |
| 3,0 | 4,6 | 9,2 | 18,2 | 27,4 | 37,5 | 46,7 |

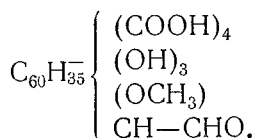
Жидкое стекло применяют в качестве добавки, ускоряющей схватывание цементов и быстросхватывающихся смесей, а также для приготовления силикатных растворов.

ХИМИЧЕСКИЕ РЕАГЕНТЫ НА ОСНОВЕ ГУМИНОВЫХ КИСЛОТ

Реагенты на основе гуминовых кислот были предложены В. С. Барановым и З. П. Букс в 1938 г. Вследствие низкой стоимости и доступности материалов реагенты на основе гуминовых кислот быстро получили широкое распространение. К числу химических реагентов на основе гуминовых кислот относятся углекислотный реагент (УЦР) и торфощелочной реагент (ТЦР). Основным действующим веществом УЦР и ТЦР являются соли гуминовых кислот.

Гуминовые кислоты представляют собой смесь органических коллоидных веществ с концентрированными ароматическими ядрами, имеющими боковые цепи и различные функциональные

группы (карбоксильные, карбонильные, фенольные, метоксильные и др.). Их состав может быть приближенно описан формулой



В природе гуминовые вещества образуются из растительных материалов путем медленного обуглеоживания лигнина. Таким образом, гуминовые вещества можно рассматривать как промежуточные продукты обуглеоживания лигнина при замене метоксильных групп карбоксильными под действием тепла и давления и в результате окисления, гидролиза и микробиологических процессов.

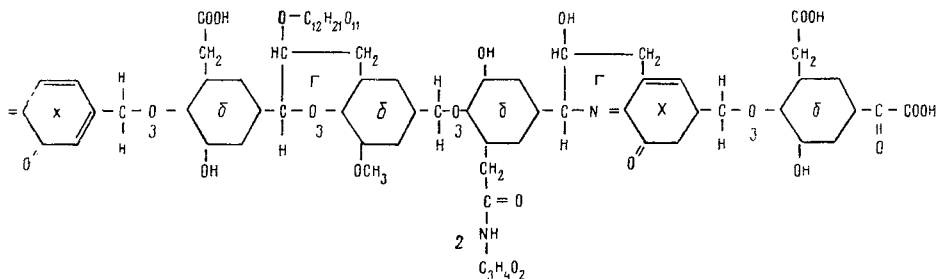


Рис. 28. Структурная формула гуминовой кислоты.

На рис. 28 показана схема молекулы гуминовых веществ преобладающего типа (по С. С. Драгунову). В молекулу гуминовой кислоты входят бензольные ядра (б), циклы, являющиеся хинонами (х), и конденсированные гетероциклы (з): кислород- и азотсодержащие. В боковой цепи глюкозидной связью присоединен углеводородный комплекс 1 и амидной связью — аминокислотный комплекс 2. Основные структурные единицы молекулы гуминовых кислот соединены между собой простыми эфирными связями 3, которые могут быть гидролизованы.

Гуминовые кислоты являются высокомолекулярными соединениями с молекулярным весом 4000—8500. Молекулы гуминовых кислот склонны к ассоциации за счет образования водородных связей (мостиков) и взаимодействия их ароматических колец с увеличением молекулярного веса до 30 000—40 000. Ассоциация гуминовых кислот возрастает с повышением концентрации электролитов в растворе. Наличие ионогенных функциональных групп (COOH⁻, OH⁻) ограничивает их ассоциацию таким образом, что для каждой концентрации солей устанавливается свое равновесие.

Гуминовые кислоты способны к обменным реакциям катионов. Величина обменной емкости гуминовых кислот составляет 300—

400 мг-экв/100 г, причем обменная емкость гуматов (натриевых солей гуминовых кислот) растет с увеличением рН. При низких рН гуминовые кислоты ассоциированы в крупные мицеллы, имеющие симметричное строение с гидрофильной наружной оболочкой. Поэтому вязкость водных растворов гуматов уменьшается с уменьшением рН, а поверхностное натяжение при этом повышается.

В. Ю. Третинник и др. [100], исследуя влияние степени замещения водорода карбоксильных групп гуминовых кислот катионами Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} на адсорбционные свойства по отношению к воде, установили, что с увеличением степени замещения растет и количество поглощенной воды. Установлено также, что наибольшее количество воды адсорбируется гуматами магния.

В щелочной среде медленная диффузия ионов OH^- внутрь мицеллы приводит к последовательному разрушению мицелл гумата до отдельных ионов. С помощью электронномикроскопических исследований было установлено, что при повышении рН до 10 происходит полное диспергирование гуминовых кислот. Следовательно, при значениях рН меньших 10 в растворах существуют мицеллы гуматов, величина которых при данном рН постоянна, но уменьшается с увеличением рН. Количество щелочи, необходимое для насыщения обменного комплекса гуминовых кислот катионами Na^+ , по данным [30], составляет 0,12 г NaOH на 1 г гуминовых веществ.

Опыт использования гуматов для обработки глинистых растворов показывает, что лучшие результаты получаются при соотношении между бурым углем и щелочью 10:2,12:3. Считая, что в одной весовой части бурого угля содержится 40% гуминовых кислот, получаем соотношение между гуминовыми кислотами и щелочью 4:2 и 5:3. При растворении 2—3 г щелочи в 100 мл воды рН повышается до 13—14. Такая высокая щелочность вызывает диспергирование гуматов до отдельных ионов. С уменьшением щелочности при адсорбции катионов Na^+ глинистыми породами происходит укрупнение молекул гуматов с образованием цепеобразных мицелл, каждое звено которых состоит из четырех молекулярных листочков, ассоциированных параллельно своей длинной оси. Увеличение длины цепи мицелл гуминовых кислот происходит путем присоединения к мицелле двоянных или четверенных молекул кислот.

Адсорбция гуминовых кислот при всех концентрациях электролитов осуществляется мономицеллярно. Очевидно, укрупнение молекул гуминовых кислот является причиной снижения их активности в малощелочных или минерализованных глинистых растворах.

При попадании в раствор гуматов поливалентных катионов происходит уменьшение растворимости гуматов и выпадение их в осадок с образованием твердообразных структурированных волокон.

В глинистых растворах гуматы натрия адсорбируются на поверхности глинистых частиц. Адсорбция вызывается водородными связями, а также электростатическими силами взаимодействия

с адсорбированными катионами и анионами, входящими в состав кристаллической решетки глинистых минералов.

На рис. 19 показано влияние УЩР на физико-химические и технологические параметры глинистого раствора. Из этого рисунка видно, что с повышением концентрации УЩР снижается количество связанной воды A и увеличивается электрокинетический потенциал глинистых частиц. Одновременно снижаются вязкость, водоотдача и статическое напряжение сдвига.

Приготовление жидкого УЩР. Жидкий УЩР готовят или непосредственно на буровых, или централизованно — на глинозаводах. Наиболее распространен следующий метод приготовления УЩР. В глиномешалку или другой механизм, в котором возможно перемешивание, загружают половину расчетного количества воды и растворяют в ней всю щелочь. После этого загружают расчетное количество порошкообразного бурого угля, перемешивают в течение 1 ч. При этом благодаря высокой концентрации щелочи происходит быстрое диспергирование частиц бурого угля и образование растворимых гуматов натрия. После перемешивания добавляют воду до верха и откачивают УЩР в запасную емкость, где выдерживают в течение суток. В УЩР кроме растворенных до молекулярного состояния гуматов натрия присутствуют щелочи и различные неорганические ионы, переходящие в раствор в результате обмена, желатинозные вещества, представляющие собой тонкодисперсные углегуминовые комплексы, грубодисперсные углистые остатки и различные примеси (глина, песок).

Качество УЩР зависит от содержания гуминовых и желатинозных веществ. Желатинозные вещества являются носителями вязкости [30]. Если не отделить желатинозные вещества, то УЩР в большей мере снижает водоотдачу, повышает вязкость глинистых растворов. УЩР, не отделенный от желатинозных веществ, целесообразно использовать для обработки неутяжеленных глинистых растворов. Если же УЩР применяется для обработки утяжеленных глинистых растворов, то необходимо удалять желатинозные вещества путем отстаивания.

С повышением концентрации гуминовых веществ улучшается способность УЩР снижать водоотдачу. Однако действие УЩР как понизителя вязкости глинистых растворов при этом снижается [30]. Концентрация гуминовых веществ в глинистом растворе в первую очередь зависит от количества добавленного УЩР и содержания бурого угля в нем. По данным [30], для поддержания низкой водоотдачи необходимо, чтобы в глинистом растворе содержалось 0,4—0,9% гуминовых веществ.

С увеличением содержания гуминовых веществ вязкость глинистого раствора сначала снижается, а затем начинает повышаться. Поэтому для придания УЩР свойств понизителя вязкости необходимо удалять после отстаивания желатинозные вещества и регулировать содержание гуминовых веществ.

Содержание гуминовых веществ в УЩР зависит от исходного

содержания их в буром угле и условий приготовления УЩР: количества и тонкости помола бурого угля, количества щелочи, времени перемешивания, температуры, времени отстоя. Чем выше тонкость помола бурого угля, тем полнее и быстрее происходит выделение гуминовых кислот.

Необходимое количество щелочи для приготовления УЩР, установленное В. С. Барановым и З. П. Букс [9], почти не претерпело изменений. Для обработки глинистых растворов из кальциевых глин рекомендован УЩР с составом 10% бурого угля и 2,5% NaOH, а для обработки глинистых растворов из натриевых глин — 13—15% бурого угля и 1,8—2,0% NaOH.

Влияние концентрации NaOH на содержание гуминовых веществ в реагенте и на выход гуминовых веществ, по данным [30], показано в табл. 18.

Таблица 18

| Концентрация NaOH, % | Концентрация гуминовых веществ в реагенте, % | Выход гуминовых веществ, % от их общего содержания в буром угле |
|----------------------|--|---|
| 1,0 | 0,87 | 24 |
| 1,5 | 1,86 | 51 |
| 2,0 | 2,13 | 54 |
| 2,5 | 2,34 | 64 |

Из табл. 18 видно, что выход гуминовых веществ составляет 24—64%. Неизвлеченные гуминовые кислоты либо входят в состав желатинозных веществ, либо удаляются вместе с кусочками непрореагировавшего угля.

Большое влияние на свойства УЩР оказывает также концентрация бурого угля в реагенте. Наиболее распространена 10%-ная концентрация. Однако в случае, если необходимо чтобы УЩР в большей мере снижал водоотдачу, повышают концентрацию бурого угля до 13—15%. При этом благодаря повышению концентрации бурого угля увеличивается и содержание гуминовых веществ, что способствует снижению водоотдачи глинистых растворов.

Если водоотдача глинистых растворов находится на достаточно низком уровне и необходимо снижать вязкость, то применяют УЩР с 5%-ной концентрацией угля или чередуют обработки 5%-ной и 10%-ной УЩР. Концентрация гуминовых веществ в 5%-ном реагенте не превышает 1%, что способствует в большей мере снижению вязкости глинистых растворов и в меньшей — снижению водоотдачи.

Если УЩР предназначен для обработки утяжеленных глинистых растворов, где особенно важно, чтобы реагент хорошо снижал вязкость, то необходимо отделять осадок, состоящий из желатинозных веществ и примесей. В другом случае, когда УЩР предназначен для обработки неутяжеленных глинистых растворов,

отделять осадок нецелесообразно. В этом случае производят только очистку УЩР от крупных частиц.

Температура также оказывает большое влияние на свойства УЩР. Даже климатические изменения температуры в пределах 15—30°С способствуют значительному изменению содержания гуминовых веществ в реагенте [30]. Так, при 15°С содержание гуминовых веществ составляло 1,31%, а при повышении температуры до 30°С содержание гуминовых веществ при прочих равных условиях повысилось до 2,43%. При более значительном увеличении температуры происходит более полное извлечение гуминовых кислот. Возможность подогреть воду для приготовления УЩР имеется на хорошо оборудованных глинозаводах.

Приготовление порошкообразного УЩР. Для приготовления порошкообразного УЩР разработаны два способа.

Первый способ, предложенный Н. М. Охрименко, предусматривает получение порошкообразного УЩР путем измельчения бурого угля, экстракцию гуминовых веществ с помощью водного раствора щелочи в специальных емкостях и сушку полученного жидкого УЩР до порошкообразного состояния в распылительной сушилке. По этому способу порошкообразный УЩР получают путем смешивания 1 в. ч. бурого угля, 0,15—0,2 в. ч. каустической соды, 5—7 в. ч. воды. Жидкую углещелочную массу подвергают помолу на стержневых или шаровых мельницах при температуре 60°С в течение 0,5—1,0 ч. Количество воды регулируется так, чтобы готовая углещелочная масса имела вязкость 150—200 сек (по СПВ-5). Углещелочную массу сушат в распылительных сушилках (пневматических или дисковых) при температуре не выше 350—400°С. В зависимости от режима сушки получают порошок УЩР с влажностью от 1 до 15%. При хранении влажность его повышается до 12—15%, поэтому целесообразно установить такой режим сушки, чтобы получать УЩР с влажностью 12—15%.

По второму способу порошкообразный УЩР получают путем смешивания бурого угля с концентрированной щелочью в соотношениях от 15:2 до 10:2. Предварительно бурый уголь подсушивается до влажности 10—15% и измельчается. Сухой порошок подается дозатором в смеситель непрерывного действия, где смешивается с концентрированной (42—45%-ной) щелочью, подаваемой из разбрызгивателя. Полученная смесь дополнительно перемешивается в шнековом смесителе длиной 10—15 м и поступает в бункер для готовой продукции. Из бункера готовый сухой УЩР упаковывается в бумажные мешки. Образующаяся в смесителях угольная пыль улавливается с помощью вентиляционного узла, содержащего два последовательно соединенных циклона.

Качество УЩР, получаемого по этому способу, зависит от остаточной влажности, тонкости помола бурого угля, точности дозировки и полноты перемешивания, времени перемешивания и качества бурого угля. Исследованиями УфНИИ было показано, что лучшие результаты достигаются при уменьшении размера зерен до

величины менее 1 мм. Однако такой тонкий помол вызывает снижение производительности помольных агрегатов. Поэтому в настоящее время для получения УЩР используется бурый уголь с размерами частиц менее 3 мм. Спущение остаточной влажности бурого угля до величины менее 10—15% также вызывает резкое увеличение затрат и энергии. Полнота перемешивания зависит от конструкции смесителей и времени перемешивания. Для производства УЩР по сухому способу оптимальное время перемешивания составляет 40—45 мин, из которых 5—8 мин затрачивается на перемешивание в лопастном смесителе непрерывного действия, а остальное время — на перемешивание в шнековом смесителе.

Преимуществами первого способа является более высокое качество порошкообразного УЩР: однородный состав, меньшая влажность (около 15%), отсутствие возможности самовозгорания. Недостатками — некоторое усложнение технологической схемы производства (необходимость установки системы емкостей и отстойников), приводящее к удорожанию себестоимости 1 т порошка на 3—4 руб.

При втором способе упрощается технологическая схема процесса изготовления сухого УЩР за счет ухудшения его качества (неоднородность состава, наличие непрореагировавшего угля, высокая влажность). Особенно серьезным недостатком порошкообразного УЩР, изготавливаемого по «сухому» способу, является его способность к самовозгоранию в местах массового хранения и при транспортировке в железнодорожных вагонах. После упаковки свежеприготовленного порошкообразного УЩР в бумажные мешки в течение первых и вторых суток хранения происходит рост температуры до 80—90°С за счет выделения тепла при реакции между гуматами и щелочью. В течение вторых суток температура достигает максимума, что часто приводит к образованию перегретых участков, где могут произойти реакции окисления кислородом воздуха. Возникшее воспламенение распространяется на соседние участки и может привести к массовому самовозгоранию. Если же самовозгорания не произошло, то температура массы постепенно в течение 4—5 суток понижается до нормальной. Опасность самовозгорания увеличивается при массовом хранении готового продукта штабелями или при транспортировке его в товарных вагонах. Температура массы продукта повышается с увеличением концентрации щелочи. Как правило, порошкообразные УЩР с соотношением бурого угля и щелочи, равным 15:2, не загораются.

Качество сухого УЩР в значительной степени зависит от технологии его производства. Нарушение дозировки компонентов, большая остаточная влажность и комковатость бурого угля приводят к резкому уменьшению эффективности УЩР и даже к получению отрицательных результатов при обработке глинистых растворов.

Торфощелочной реагент (ТЩР). Кроме бурого угля, гуминовые вещества в достаточно больших количествах (от 18,5 до 50%)

содержатся в торфе. Авторами ТЩР являются В. С. Баранов и З. П. Букс. В отличие от бурого угля торф имеет повышенную влажность (80—100%) и значительное количество твердых длиноволокнистых веществ, повышающих вязкость реагента. Поэтому для приготовления ТЩР по жидкому способу необходимо предварительно измельчать торф в бегунковой мельнице или другом агрегате. Качество ТЩР улучшается, если перед приготовлением реагента торф подсушивать.

Большое влияние на свойства ТЩР оказывает концентрация щелочи при изготовлении реагента. Исследования В. С. Баранова и З. П. Букс показали, что оптимальные свойства реагента получаются при концентрации NaOH в воде, равной 1,0%. Для приготовления 1 м³ ТЩР необходимо 100 кг торфа, считая на сухой, и 20 кг каустической соды.

Разработана технологическая схема производства сухого ТЩР. По этой схеме для производства сухого ТЩР может быть использован торф, содержащий не менее 35% гуминовых кислот, подвергнутый гидролизу и обезбитуминированию. Гидролиз торфа осуществляется 2—6%-ным раствором соляной кислоты при кипячении на водяной бане. В результате гидролиза происходит декальцинирование торфа и удаляются легкогидролизуемые и водорастворимые вещества, при этом увеличивается выход гуминовых кислот.

Измельченный и подсушенный торф обрабатывается в смесителе концентрированным раствором щелочи в соотношении 1:0,2 (на сухое), упаковывается в мешки и отправляется на склад. Если использовать менее влажный торф (около 40%), то предварительно его можно не подсушивать. В этом случае выходящая из смесителя рассыпчатая торфощелочная масса с влажностью 40% должна быть подсушена до влажности примерно 15%.

Разработан и другой метод получения сухого ТЩР, который заключается во взаимодействии твердой каустической соды с подсушенным до 15—30% торфом. По этому методу измельчается каустическая сода и смешивается с обезбитуминированным торфом в соотношении 1:14,5 (на абсолютно сухое вещество). При хранении сухого ТЩР возможно самовозгорание.

Сульфированный нитрогуматный реагент (СНГР) [94] получают путем окисления бурого угля 8%-ной азотной кислотой при температуре 50—60°С в течение 4 ч и перемешивании. Соотношение твердой и жидкой фазы равно 1:5, после окисления продукт реакции декантируют и подвергают сульфированию бисульфитом натрия в присутствии щелочи в течение 3 ч при температуре 92—95°С. На 600 кг бурого угля берут 300 л NaHSO₃ (36%-ной концентрации) и 300 л NaOH (10%-ной концентрации). После окончания реакции добавляем щелочи доводят pH до 8—8,2.

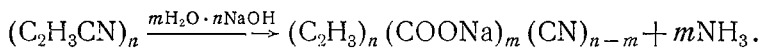
СНГР по сравнению с УЩР более эффективно снижает вязкость и СНС, сочетается с известковой обработкой и имеет повышенную термостойкость.

**ПОНИЗИТЕЛИ ВОДОУДАЧИ
НА ОСНОВЕ АКРИЛОВЫХ ПОЛИМЕРОВ
(ГИПАН, К-4, МЕТАС, ГППА, РС-2)**

Акриловые полимеры (полиакрилонитрил, полиакриламид) отличаются повышенной стойкостью к термической деструкции, что обусловлено углеродной связью в главной цепи полимеров. Однако полиакрилонитрил и полиакриламид не растворяются в воде и поэтому в естественном виде их нельзя применять для обработки глинистых растворов. Чтобы получить водорастворимые продукты, производят гидролиз акриловых полимеров, получая при этом различные препараты, используемые в бурении. Наиболее известным химическим реагентом на основе акриловых полимеров является гидролизованный полиакрилонитрил [80] или, как его сокращенно называют гипан [37]. Другой модификацией гидролизованного полиакрилонитрила является реагент К-4, разработанный С. А. Зайнудиновым и К. С. Ахмедовым. На основе полиакриламида создан реагент РС-2 [89]. Реагенты на основе акриловых полимеров имеют повышенную термостойкость благодаря углерод-углеродной связи в главной цепи и повышенную солестойкость, что связано с наличием функциональных групп —CN и —COOH.

Рассмотрим основные свойства химических реагентов на основе акриловых полимеров.

Гипан получают [37] омылением полиакрилонитрила (полинака) эквимолекулярным количеством каустика при 96—100° С. Оптимальные соотношения между полинаком, щелочью и водой 5,6 : 4 : 90 — 120. Реакция идет по следующей схеме



В результате этой реакции получают 10%-ный раствор гипана со степенью гидролиза 70—75%. По этой методике для получения 1 т сухого гипана расходуется 0,65 т акрилонитрила (НАК) и 0,35 т едкого натра.

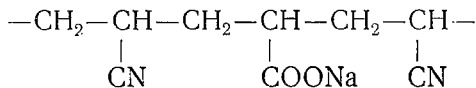
Готовый гипан получают в виде 10%-ного раствора, представляющего собой вязкую жидкость желтоватого цвета. При разбавлении водой до 1%-ной концентрации гипан должен иметь вязкость 7—16 спз. Гипан представляет собой линейный полимер с большой длиной молекулы. Поэтому гипан снижает водоотдачу и повышает вязкость глинистого раствора, из-за чего затруднено его применение для обработки утяжеленных растворов. Солестойкость гипана проявляется в сохранении низкой водоотдачи при попадании NaCl в глинистые растворы, обработанные гипаном. Однако с увеличением минерализации вязкость глинистых растворов еще более возрастает. При повышении концентрации гипана предельное статическое напряжение сдвига глинистых растворов снижается до нуля.

Серьезным недостатком гипана, как и других акриловых полимеров, является нестойкость к действию хлористого кальция и

других водорастворимых солей поливалентных металлов, что в значительной мере ограничивает область применения гипана.

Гипан наиболее целесообразно применять для снижения водоотдачи пресных глинистых растворов при пониженной концентрации твердой фазы в условиях высоких температур (до 180—200° С). Он может быть использован для снижения водоотдачи минерализованных глинистых растворов в комбинации с другими реагентами (КМЦ, сунил).

Реагент К-4 получают путем неполного гидролиза полиакрилонитрила с едким натром при соотношении компонентов 2,5 : 1. Продукт имеет следующую формулу:



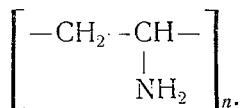
Благодаря неполному гидролизу вместе с функциональными группами —COONa в молекуле реагента К-4 в большой мере сохраняются группы —CN, что улучшает его способность снижать водоотдачу. В то же время К-4 не так сильно повышает вязкость, как гипан [53].

Передвижная установка для приготовления К-4 непосредственно на буровых спроектирована и изготовлена в тресте Бухаранефтегазразведка. Установка состоит из емкости для приготовления водного раствора каустической соды и реактора с водяной рубашкой, изготовленного из глиномешалки МГ2—3, а также вспомогательного оборудования. После приготовления каустической соды водяную рубашку реактора заполняют водой и подогревают ее с помощью эжекторных газовых горелок. Реактор заполняют раствором каустической соды и в него при перемешивании высыплют порошок полинака. Реакция проводится в течение 2—3 ч до получения реагента К-4 однородной консистенции.

Промышленные испытания полимерного препарата К-4 показали, что его можно применять для обработки глинистых растворов обычных и известковых, пресных и высокоминерализованных, нормальных и утяжеленных. Этот реагент быстро и резко снижает водоотдачу, толщину глинистой корки и предельное статическое напряжение сдвига. Методика обработки растворов этим реагентом очень проста (реагент размешивают с водой до получения нормальной текучести и добавляют в циркулирующий раствор). Изменение параметров достигается очень быстро: в течение одного цикла. Добавление реагента К-4 в малых количествах (менее 1%) без понизителя вязкости резко повышает вязкость при сохранении небольшой величины водоотдачи, что особо важно для борьбы с уходами глинистого раствора. Так, например, на скв. 6 Шор-Су потребовалось 6 т реагента К-4, чтобы повысить вязкость с 30 до 80 с (при уменьшении водоотдачи с 25 до 8 см³) благодаря чему было ликвидировано поглощение промывочной жидкости.

Метас. Во ВНИИБТ получен новый химический реагент, являющийся сополимером метакриловой кислоты и метакриламида. Он выпускается в порошкообразном виде с влажностью 40—65%, а применяется в виде 5—10%-ного водно-щелочного раствора при соотношении метаса и щелочи от 10:3,5 до 10:5. Основной недостаток акрилатов — нестойкость к поливалентным катионам — особенно ярко выражен у метаса. Кроме того, необходимость введения в промывочную жидкость большого количества щелочи вместе с метасом также может оказаться нежелательным, особенно при разбурировании глинистых пород. Вследствие указанных недостатков область применения метаса ограничена.

Гидролизированный полиакриламид. Обычно на буровые поступает негидролизированный полиакриламид (ПАА), имеющий формулу



Перед добавлением в промывочный раствор ПАА необходимо гидролизовать.

По первому способу для гидролиза в глиномешалку загружают 600 кг 8—10%-ного раствора ПАА и 90 кг каустической соды. Доливают глиномешалку водой и при перемешивании добавляют 60 кг кальцинированной соды. Перемешивание продолжают до окончания гидролиза, т. е. до получения однородной текучей массы гидролизованного полиакриламида (ГПАА).

По второму способу (реагент РС-2) гидролиз производят водным раствором щелочи в присутствии полифосфатов. Для этого в глиномешалку объемом 4 м³ загружают 600 кг 8%-ного водного раствора полиакриламида, 60 кг каустической соды и 60 кг триполифосфата натрия Na₅P₃O₁₀. Остальной объем глиномешалки заполняют водой. Перемешивание осуществляют до получения однородного реагента. Этот процесс может быть ускорен при использовании горячей воды. Готовый реагент имеет концентрацию полиакриламида 1,5—2%.

Реагент РС-2 применяется для снижения водоотдачи пресных и минерализованных глинистых растворов. По данным [89], он более эффективно снижает водоотдачу, чем крахмальный реагент, гипан, КССБ и КМЦ и способствует повышению устойчивости стенок скважин. На основе РС-2 можно приготовить малоглинистые или безглинистые промывочные жидкости. В некоторых случаях ГПАА комбинируют с КССБ и нефтью при химической обработке минерализованных глинистых растворов, содержащих до 0,1% катионов кальция.

Недостатком РС-2 является высокая вязкость, позволяющая работать только с очень разбавленными растворами реагента (до 1,5—2,0%), и снижение эффективности при увеличении концентрации глины в глинистом растворе.

По данным У. Л. Скальской, оптимальная концентрация высокодисперсных глин в глинистых растворах, обработанных ГПАА составляет 2—7%, грубодисперсных — 7—10%, аргиллитов — 15—20% и мела — 40—60%. Реагент РС-2 не может быть использован для обработки утяжеленных глинистых растворов.

Расход различных реагентов для снижения водоотдачи минерализованных глинистых растворов от 33 до 4 см³, по данным [89], приведен в табл. 19.

Таблица 19

| Реагент | Концентрация реагента, % | Расход | |
|-----------------|--------------------------|------------------------------|-------------------------|
| | | раствора реагента, % объемн. | сухого вещества, % вес. |
| Крахмальный . . | 6 | 17 | 1,08 |
| КМЦ | 8 | 10 | 0,80 |
| РС-2 | 2 | 7 | 0,14 |
| РС-2 | 1 | 20 | 0,20 |

ХИМИЧЕСКИЕ РЕАГЕНТЫ ИЗ МАТЕРИАЛОВ РАСТИТЕЛЬНОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ (КМЦ, СЦ, ЦЕЛЛОТОН, КРАХМАЛЬНЫЙ, ДЕКСТРАН, ВОДОРОСЛЕВЫЙ)

Эфиры целлюлозы. Целлюлоза составляет основу растительных клеток. Содержание целлюлозы в древесине достигает 70—80%. Запасы целлюлозы очень велики. Целлюлоза обладает высокой механической и химической прочностью, она нерастворима в воде и

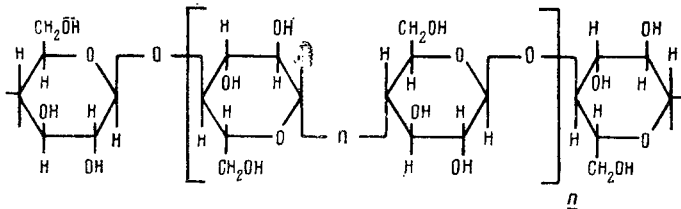


Рис. 29. Структурная формула целлюлозы.

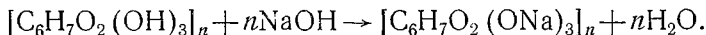
в большинстве растворителей, за исключением концентрированной серной кислоты и некоторых других растворов.

Молекулы целлюлозы образуют чрезвычайно длинные цепи, имеющие формулу, изображенную на рис. 29. Молекулярный вес естественной целлюлозы достигает 10 000 000—20 000 000, но после обработки и очистки уменьшается до 50 000—150 000.

Таким образом, целлюлоза представляет собой естественный полимер с весьма высокой степенью полимеризации, что создает предпосылки для применения целлюлозы в качестве сырья для получения химических реагентов. К числу химических реагентов,

получаемых из целлюлозы, относятся: карбоксиметилцеллюлоза (КМЦ), сульфитцеллюлоза (СЦ), низконитрованная целлюлоза (ННЦ), этансульфонат целлюлозы (ЭСН) и другие.

Целлюлоза обычно трудно поддается химической модификации, поэтому для получения некоторых химических реагентов вначале осуществляют щелочную обработку целлюлозы. При этом атом водорода каждого гидроксила замещается атомом натрия с образованием алкалицеллюлозы



Мерсеризацию (обработку щелочью) целлюлозы производят в водных растворах щелочей. При этом алкалицеллюлоза сильно набухает и имеет вес в несколько раз больший, чем вес исходной целлюлозы.

При взаимодействии щелочной целлюлозы с некоторыми химическими веществами происходит частичное или полное замещение групп OH^- или ONa^- другими функциональными группами, в результате чего полимер приобретает новые, чрезвычайно важные свойства. Одновременно изменяется и длина цепи молекулы целлюлозы.

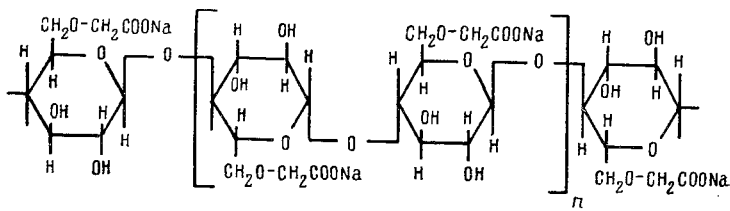
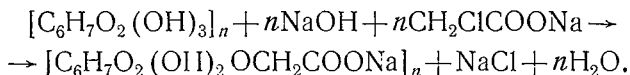
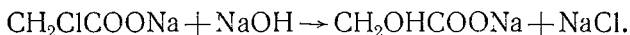


Рис. 30. Структурная формула КМЦ.

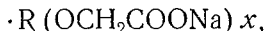
Карбоксиметилцеллюлоза (КМЦ). КМЦ получают путем взаимодействия щелочной целлюлозы с натриевой солью монохлоруксусной кислоты. При этом происходят следующие реакции:



Параллельно происходит омыление натриевой соли монохлоруксусной кислоты щелочью



Структурная формула карбоксиметилцеллюлозы изображена на рис. 30. Формулу КМЦ иногда выражают в таком виде



где R — ангидроглюкозидное звено в молекуле целлюлозы; x — степень замещения, т. е. число натрийкарбоксиметильных групп, приходящихся на одно звено ангидроглюкозы.

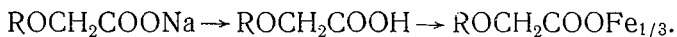
Из приведенных формул видно, что КМЦ является простым эфиром целлюлозы и гликолевой кислоты. Разработку методов получения КМЦ в СССР осуществлял К. Ф. Жигач с сотрудниками [34]. Известны четыре способа промышленного получения КМЦ: традиционный, в одном аппарате, суспензионный и непрерывный.

По традиционному способу вискозную целлюлозу в виде листов замачивают в течение 1—1,5 ч в щелочном растворе, содержащем 225—235 г/л NaOH при 18—20°С, затем отжимают от избытка щелочи до 2,6—2,8-кратного веса и измельчают. Реакционная смесь состоит из 30—32% алкалицеллюлозы, 15—16% NaOH и 52—55% воды. При температуре 15—25°С в нее вводят твердый монохлорацетат натрия, после чего смесь перемешивают в течение 2,5 ч при температуре 40—45°С, затем пересыпают во вращающийся барабан, где в течение 6 ч продолжается реакция этерификации.

При традиционном способе получения КМЦ недостаточно эффективно используется этерифицирующий реагент, что повышает стоимость КМЦ. Более перспективны в этом отношении суспензионный метод и особенно непрерывный метод получения КМЦ.

С химической точки зрения КМЦ характеризуется степенью этерификации СЭ (степенью замещения) и степенью полимеризации СП. Степень этерификации СЭ влияет на растворимость КМЦ в воде. Чем больше значение СЭ, тем лучше растворяется КМЦ. Хорошо растворимыми являются препараты, у которых СЭ > 40.

КМЦ способна к ионообменным реакциям, которые состоят главным образом в процессе обмена карбоксильных групп с катионами металлов. Обмен катионов может происходить по следующей схеме:



При этом поливалентные катионы способны связывать несколько карбоксильных групп, способствуя укрупнению молекул и снижению растворимости КМЦ. КМЦ, выпускаемая промышленностью, обычно имеет СЭ 50—120 и СП 300—3000.

В промышленных условиях трудно получить КМЦ с однородными СЭ и СП. Поэтому в состав промышленной КМЦ входит гелеобразная фракция, отличающаяся низкой степенью этерификации и содержащая некоторое количество непрореагировавшей целлюлозы [96].

Исследование влияния температуры на вязкость и степень полимеризации золеобразной фракции КМЦ [96] показало, что при нагревании до 100°С практически не происходит уменьшения степени полимеризации препарата, что указывает на отсутствие деструкции полимера в этом интервале температур. При нагревании выше 130—140°С происходит значительная деструкция, сопровождающаяся изменением окраски растворов КМЦ, падением степени полимеризации и вязкости. Повышение степени этерификации способствует повышению термостойкости реагента, о чем свидетель-

ствуется уменьшение величины необратимого снижения вязкости и лучшее сохранение степени полимеризации при нагревании образцов с более высокой степенью этерификации.

Обратимое снижение вязкости при нагревании до 80—100°С объясняется диспергированием агрегатов КМЦ. Для некоторых марок КМЦ полное термическое разложение наступает при температуре 150—160°С [96]. При повышенных температурах окисление КМЦ происходит по радикально-цепному процессу. Установлена возможность замедления термоокислительной деструкции фенолами, фенолформальдегидными и фенололигнинными смолами, дубильными веществами, аминами и др. Указанные ингибиторы термоокислительной деструкции защищают КМЦ от деструкции при 180—200°С.

При увеличении концентрации КМЦ (см. рис. 20) возрастают количество связанной воды, ζ -потенциал, вязкость и статическое напряжение сдвига и уменьшаются водоотдача.

Эффективность КМЦ в значительной степени зависит от рН среды. При низком рН (меньше 6) КМЦ выпадает в осадок, при рН больше 9 макромолекулы КМЦ несколько свертываются под действием NaOH. Оптимальные рН для использования КМЦ находятся в пределах 6—9. Для влажного КМЦ содержание эфира должно составлять 30%, а степень этерификации 32%.

Низковязкие марки КМЦ (КМЦ-300, тилоза ВТ, тилоза В77), выпускаемые в СССР и за рубежом, не так сильно увеличивают вязкость глинистых растворов на пресной воде, как обычные КМЦ, при одинаковом снижении водоотдачи. Поэтому низковязкие КМЦ можно использовать для снижения водоотдачи пресных утяжеленных глинистых растворов. Обработка таких глинистых растворов обычными КМЦ вызывает значительное повышение вязкости, что особенно нежелательно при турбинном бурении. В то же время применение низковязких КМЦ для обработки минерализованных глинистых растворов нецелесообразно, так как при этом вязкость и статическое напряжение сдвига резко снижаются и глинистые растворы теряют структуру.

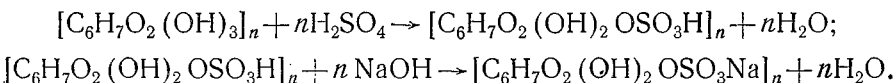
Средневязкая КМЦ со степенью полимеризации 300—360 даже при температурах ниже 100°С эффективно снижает водоотдачу при содержании поваренной соли в глинистом растворе не выше 10%. В насыщенных солью растворах добавки средневязкой КМЦ вызывают снижение T и СНС, но не могут обеспечить снижение водоотдачи. Таким образом, КМЦ-300 наиболее целесообразно использовать для снижения водоотдачи и вязкости минерализованных глинистых растворов, причем при минерализации до 10% NaCl КМЦ-300 успешно выполняет функции понизителя водоотдачи и понизителя вязкости, а при более высокой минерализации — в основном понизителя вязкости. В тех случаях когда необходимо получить низкую водоотдачу, КМЦ используют и для обработки пресных неутяжеленных глинистых растворов, однако это обычно экономически невыгодно. Иногда КМЦ применяют и для химической

обработки пресных глинистых растворов в высокотемпературных скважинах. В этом случае значительно возрастают расходы, так как требуется частое пополнение концентрации КМЦ в глинистом растворе, убывающей вследствие деструкции.

Разработана технология получения новой марки КМЦ-500, имсющей степень полимеризации около 500 и степень замещения 80—85. КМЦ-500 отличается повышенной солестойкостью и термостойкостью по сравнению с КМЦ-350. В одинаковых условиях расход КМЦ-500 в 1,6—2,0 раза меньше, чем КМЦ-350. КМЦ-500 может быть использована при температурах до 140°С, выпускается в мелкозернистом или порошкообразном виде, что облегчает условия ее применения.

Сравнительные испытания на скв. СГ-1 Арал-Сор [84] показали, что КМЦ-500 обладает более высокой термостойкостью, чем КМЦ-350, лучше снижает водоотдачу, хотя несколько повышает вязкость. О преимуществах КМЦ-500 по сравнению с КМЦ-350 можно судить по температурному коэффициенту расхода $K_{рт}$, который для КМЦ-350 составил 0,015 кг/т·ч, а для КМЦ-500 всего 0,009 кг/т·ч, т. е. уменьшился в 1,67 раза.

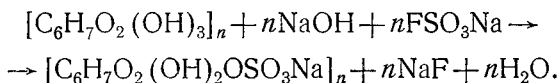
Сульфат целлюлозы (СЦ) получают путем этерификации целлюлозы серной кислотой или газообразным серным ангидритом с последующей нейтрализацией кислого сернокислого эфира едким натром. Реакции идут по следующей схеме:



Следовательно, сульфат целлюлозы представляет собой натриевую соль кислого сернокислого эфира целлюлозы и отличается от КМЦ составом функциональных групп.

При сульфировании целлюлозы серной кислотой происходит нежелательная деструкция полимера, снижающая эффективность реагента. Поэтому для создания условий наиболее полной степени замещения и предупреждения деструкции реакцию проводят в среде алифатических спиртов или в среде жидкого сернистого ангидрида [26]. Получение состоит из следующих этапов: сульфирование целлюлозы серной кислотой в среде дихлорэтана и этилового спирта; отделение дихлорэтана от реакционной массы на нутч-филт্রে; нейтрализация кислой реакционной массы щелочью; отделение сульфата натрия от сульфата целлюлозы в водной среде методом фильтрации; упаривание раствора сульфата целлюлозы.

И. М. Тимохиным и др. [97] предложен метод сульфатирования целлюлозы путем ее обработки фторсульфонатами натрия и аммония в щелочной среде

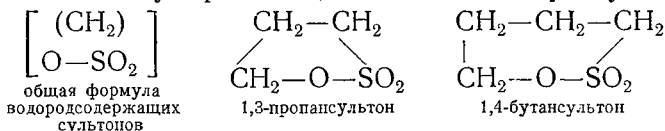


При получении сульфата целлюлозы по методу [97] создается возможность легко регулировать степень этсрификации в пределах от 17 до 84. Отмечается высокое качество СЦ, полученной по данному методу.

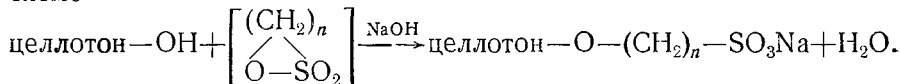
Сульфат целлюлозы должен иметь степень замещения в пределах 50—85, степень полимеризации — не ниже 250 [97], содержание Na_2SO_4 не более 45%.

Сульфат целлюлозы снижает предельное статическое напряжение сдвига и водоотдачу, а также повышает вязкость пресных и минерализованных глинистых растворов. По сравнению с КМЦ сульфат целлюлозы менее эффективно снижает водоотдачу при минерализации NaCl , но превосходит действие КМЦ и крахмала при обработке хлор-кальциевых растворов. При минерализации хлористым кальцием добавка 1—2% СЦ может снизить водоотдачу до 2,5—3 см³. В отличие от крахмального реагента сульфат целлюлозы не так сильно повышает вязкость глинистых растворов.

Целлотон. Целлотонами названа [70] серия химических реагентов, получаемых методом *o*-алкилирования целлюлозы сультонами. Сультоны представляют собой циклические внутренние эфиры оксисалкансульфокислот, имеющие следующую формулу:



В кислых и нейтральных средах сультоны инертны, но в щелочной среде активно взаимодействуют со щелочной целлюлозой по схеме



Получаемый в результате реакции эфир целлюлозы (целлотон) содержит сульфоалкильную группу $-\text{O}-(\text{CH}_2)_n-\text{SO}_3\text{Na}$, которая обеспечивает растворимость продукта в воде в широком интервале рН и обуславливает другие особенности реагента.

Длина боковых алкильных цепочек оказывает большое влияние на свойства водных растворов полимеров. По мере увеличения длины алкильных цепочек водные растворы становятся более вязкими, так как боковые алкильные ответвления отделяют молекулы друг от друга, препятствуя образованию более густой сетки полимеров в растворе. При дальнейшем увеличении длины цепочки снижается растворимость полимеров. Высокий молекулярный вес целлотонов обуславливает их способность эффективно снижать водоотдачу глинистых растворов. Увеличение длины цепочки сульфоалкильной группы, содержащей большое количество звеньев $-\text{CH}_2-$, способствует повышенной термостойкости реагента особенно в присутствии водорастворимых солей поливалентных металлов.

Для изучения влияния молекулярного веса и строения целлононов на их способность изменять свойства глинистых растворов нами были исследованы целлононы, содержащие 5—6% серы, полученные при взаимодействии различных сультонов с целлюлозами, имеющими различный молекулярный вес (со степенью полимеризации от 3600 до 300). При этом образуются продукты с различными свойствами, что дает возможность приготовить гамму продуктов для различных условий бурения.

Лучшие результаты по снижению водоотдачи минерализованных NaCl глинистых растворов дают целлононы, полученные при использовании 1,4-бутансультона. Препараты с изоамилсультоном не так эффективно снижают водоотдачу, но позволяют сохранять оптимальные значения статического напряжения сдвига. Наибольшей термостойкостью обладают реагенты, полученные при взаимодействии изоамилсультона с различными целлюлозами. Это показывает, что для изготовления термостойких реагентов следует пользоваться изоамилсультонами.

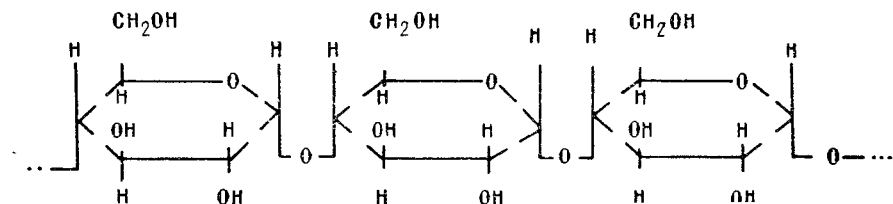
Исследования [70] показали, что целлононы являются высокоэффективными термо- и солеустойчивыми реагентами. Особенностью целлононов является повышение их эффективности с увеличением концентрации хлористого кальция, что позволяет легко регулировать водоотдачу ингибированных глинистых растворов, а также промывочных жидкостей, применяемых при разбуривании соленосных пород, содержащих водорастворимые соли кальция и магния.

Кроме указанных, в качестве химических реагентов могут быть использованы этансульфонат целлюлозы, нитрат целлюлозы, метилцеллюлоза, гидроксипропилцеллюлоза и др.

Эти продукты содержат различные функциональные группы и поэтому отличаются друг от друга и от КМЦ способностью снижать водоотдачу минерализованных глинистых растворов. Некоторые из них, как например, этансульфонат целлюлозы и гидроксипропилцеллюлоза, обладают большой устойчивостью к действию солей кальция и магния.

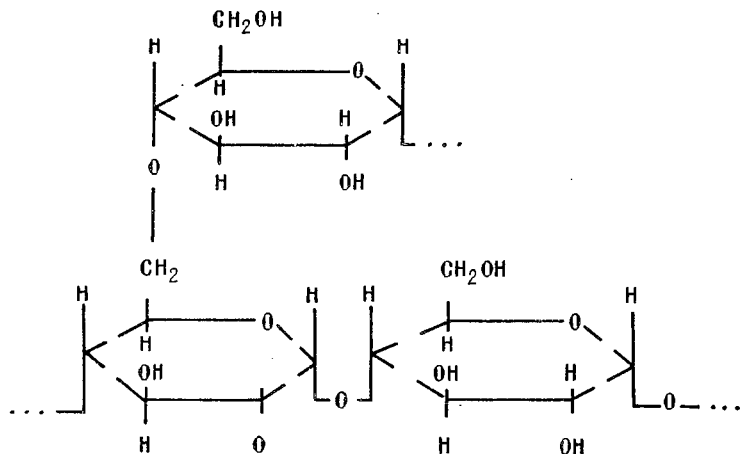
Крахмальный реагент (КР). Крахмал относится к числу естественных полисахаридов. Он выделяется из зерна, например кукурузный (маисовый), пшеничный; из корней и клубней растений, например картофельный, маниока. Большая часть крахмалов состоит из двух типов полимеров: амилозы и амилопектина.

Амилоза представляет собой линейный полимер, состоящий из глюкопиранозных звеньев, соединенных α -1,4-глюкозидными связями



Амилоза имеет молекулярный вес от 10 000 до 400 000.

Амилопектин относится к числу разветвленных полимеров. Он также состоит из глюкопиранозных звеньев, но эти звенья соединены не только α -1,4-глюкозидными связями, но и α -1,6 связями



Амилопектин также имеет очень высокий молекулярный вес, иногда превышающий 100 000.

Крахмалы содержат от 10 до 30% амилозы и 70—90% амилопектина. Обычный крахмал всегда содержит от 10 до 20% воды, которую можно удалить только путем высушивания при температуре 100—110° С. При быстром нагревании крахмала происходит расщепление с образованием более мелких молекул, называемых декстринами. Декстрины имеют такую же общую формулу, что и крахмал $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_x$, но величина x значительно меньше, чем у крахмалов.

Крахмальные реагенты готовят путем клейстеризации крахмала водными растворами NaOH . Непосредственно на буровой клейстеризацию осуществляют следующим образом. Глиномешалка заливается до вала водой, затем при перемешивании засыпают 200—400 кг крахмала (в зависимости от его качества) и, наконец, водный раствор NaOH . Соотношение между крахмалом, щелочью и водой подбирается в зависимости от результатов, полученных при обработке глинистых растворов в лаборатории. Наибольшее распространение получили крахмальные реагенты с концентрацией 5—8% крахмала в воде и соотношением между крахмалом и щелочью от 5:1 до 5:2. Качество крахмального реагента улучшается, если во время его приготовления подогревают воду до 65—70° С, засыпают при перемешивании крахмал и добавляют водный раствор каустической соды. Соотношение (по весу) между водой, крахмалом и каустической содой 89:10:1. Смесь

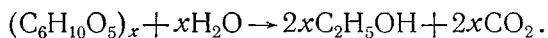
перемешивают при температуре 65—70° С до появления у реагента соломенного цвета.

Клейстеризация крахмала может осуществляться непосредственно в скважинах под действием повышенной температуры, если забойная температура достаточно высока, чтобы обеспечить нагревание промывочной жидкости выше 55—85° С. При этом клейстеризация картофельного крахмала происходит при температурах 55—70° С, а клейстеризация кукурузного крахмала — при более высоких температурах 70—85° С.

Чтобы исключить трудоемкую операцию по клейстеризации крахмала, используют растворимые крахмалы [80]. Для получения растворимого крахмала [26] готовят 33—35%-ную суспензию обычного крахмала, добавляют в нее около 1% алюминиевых квасцов и высушивают на вальцовой сушилке при температуре 130—150° С. После сушки получающийся растворимый крахмал измельчают и упаковывают в бумажные мешки. Растворимый крахмал медленно растворяется в холодной воде. Он может быть добавлен и непосредственно в глинистый раствор в сухом виде.

Растворимый крахмал [45] более эффективен по сравнению с обычным крахмалом, однако это связано с более высоким качеством исходного крахмала, использованного для переработки в растворимый.

Одним из существенных недостатков крахмальных реагентов является их способность к ферментативному разложению, т. е. загниванию. При этом происходит разложение молекул крахмала по следующей реакции:



В результате резко ухудшаются параметры глинистых растворов и появляется пена.

В настоящее время известны три способа предотвращения ферментативного разложения крахмала в промывочных жидкостях.

1. Поддержание высокой минерализации (не ниже 20% NaCl).
2. Добавление антиферментаторов.
3. Поддержание высокой щелочности (pH > 12).

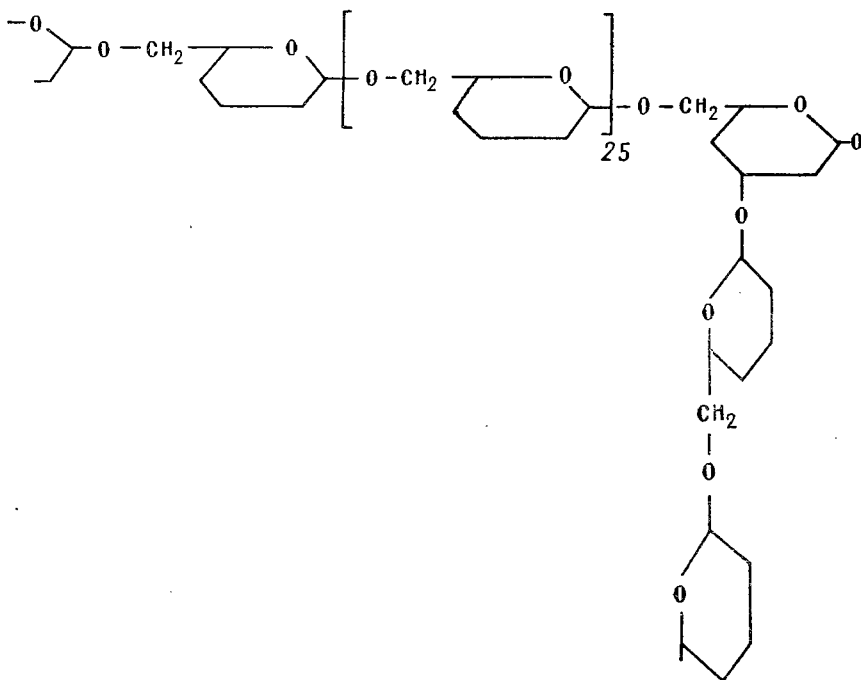
Поддержание высокой минерализации промывочных жидкостей легко осуществимо и необходимо при разбурировании соленосных пород. При разбурировании мощных отложений галита промывочные жидкости насыщаются солью или предварительно, или в самом начале разбуривания солей в течение нескольких циклов циркуляции промывочной жидкости. Поэтому при обработке крахмальным реагентом промывочных жидкостей, насыщенных солью, разложения крахмала, как правило, не происходит. В остальных случаях, когда концентрация NaCl в промывочной жидкости не достигает 20%, требуются добавки антиферментаторов, таких как хлорная известь, формалин, крезолы, фенолы и их производные. Третий способ предупреждения загнивания крахмала вообще

нельзя считать эффективным в условиях бурения, так как поддерживать постоянно высокую концентрацию щелочи в промывочной жидкости затруднительно, а в некоторых случаях недопустимо.

Разработаны методы получения незагнивающих крахмалов путем обработки их антисептиками. В качестве антисептиков использовались цетилпиридиновый хлорид, диоцид, катапин и др. Незагнивающие крахмалы получают таким же образом, что и растворимый крахмал. Сначала готовят крахмальную суспензию в воде, затем в нее добавляют 1% алюминиевых квасцов для снижения ретроградации амилозы при высушивании и 0,2% бактерицидов. Бактериальная устойчивость глинистых растворов, обработанных неферментирующимися крахмалами, сохраняется в течение 20 суток и более, в то время как глинистые растворы с обычным крахмалом разлагаются через 6—8 дней.

Одним из существенных недостатков крахмального реагента является его низкая термостойкость. Крахмал разрушается под действием температуры 100—120°С в течение нескольких часов.

Декстран представляет собой полиглюкозит, образующийся в результате жизнедеятельности микроорганизмов *Leuconostoc mesenterades*. В структурную формулу декстрана входят глюкозидные звенья, связанные в положении 1,6 и дающие ответвления в положении 1,3 в среднем через каждые 25—30 звеньев.

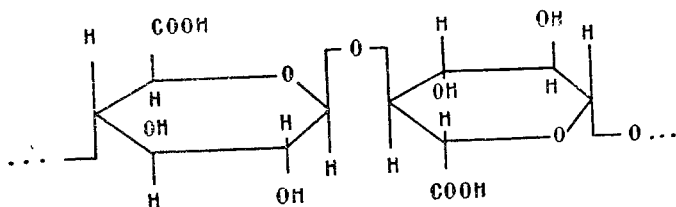


Средний молекулярный вес природных декстранов достигает $1,5-2,0 \cdot 10^6$. При переработке декстран расщепляют, в результате чего его молекулярный вес снижается до 70 000 — 100 000. Декстран хорошо растворяется в воде, и поэтому возможно его применение для снижения водоотдачи глинистых растворов без предварительной клейстеризации.

Химические реагенты из морских водорослей. Из огромного числа различных видов морских водорослей наиболее подходящими для приготовления химических реагентов являются представители красных водорослей, в частности филофора, и некоторые виды бурых водорослей — ламинария, фукус, цистозира, пельвеция. Филофору, как и другие красные водоросли, используют для получения ценных пищевых продуктов агара и агароида. Запасы филофоры в Черном море настолько велики, что могут обеспечить добычу до 50 000 т в год без опасности нарушения воспроизводства. В настоящее время добывают меньше 5000 т в год. Запасы ламинарии (морской капусты) еще более велики и без ущерба для воспроизводства добыча этих водорослей может быть доведена до 16 000 т в год.

Основным действующим веществом филофоры является агароид, представляющий собой полисахарид, полученный одночастовой обработкой филофоры 0,05%-ным раствором едкого калия с последующим длительным экстрагированием кипящей водой и фильтрацией. Из 1 т воздушносухой филофоры получают до 230 кг агароида. Активность агароида как понизителя водоотдачи зависит от степени полимеризации и количества сульфозфирных групп в молекуле, которое может достигать 40%. Реагент из филофоры получают путем экстракции агароида растворами щелочей 3,5—5%-ной концентрации с последующим высушиванием до порошкообразного состояния.

В бурых водорослях и особенно в ламинарии активная роль принадлежит альгиновым кислотам. Альгиновая кислота представляет собой циклодержащий линейный полимер с карбоксильными группами, расположенными по спирали



Растворимость в воде альгиновых кислот определяется соотношением свободных и связанных карбоксильных групп. Карбоксильные группы могут быть связаны катионами двух и более валентных металлов (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{3+} и т. п.). Поэтому растворимыми являются только соли одновалентных металлов. Хорошо раство-

рим в воде альгинат натрия, но при замещении натрия кальцием растворимость снижается. Растворимость снижается при уменьшении рН ниже 11. Следовательно, реагенты из бурых водорослей относятся к сильно щелочным.

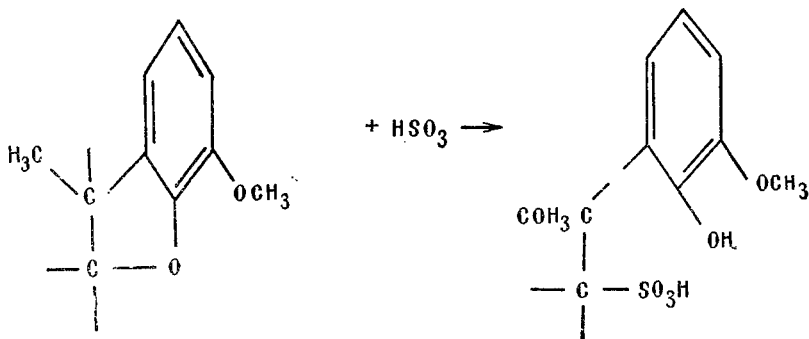
Строение молекулы и свойства альгиновых кислот близки к крахмалу. Так же как и крахмальный реагент, реагенты из бурых водорослей снижают водоотдачу пресных и минерализованных NaCl глинистых растворов, в большей мере, чем КР, повышают вязкость, разлагаются бактериями, и поэтому их необходимо применять вместе с антиферментаторами.

Реагенты из бурых водорослей готовят путем взаимодействия альгиновой кислоты с кальцинированной содой [26], в результате чего получают альгинаты натрия и непрореагировавшие остатки. Практически это осуществляется следующим образом: готовят 5%-ную суспензию порошка бурых водорослей в воде и при перемешивании добавляют к ней от 0,5 до 1% кальцинированной соды в виде порошка или концентрированного водного раствора. При этом происходит быстрая клейстеризация с образованием густой массы, состоящей из альгината натрия и непрореагировавших остатков водорослей.

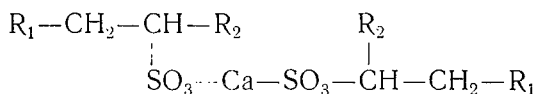
Вследствие загущающего действия реагенты из бурых водорослей наиболее целесообразно использовать для приготовления и химической обработки пресных и минерализованных малоглинистых растворов.

ЛИГНОСУЛЬФОНАТЫ (ССБ, КССБ, ХССБ, ФХЛС)

Сульфит-спиртовая барда (ССБ) предложена в качестве химического реагента для обработки глинистых растворов П. З. Швейцер и Е. А. Яишниковой в 1937 г. Сульфит-спиртовая барда является отходом при получении целлюлозы сульфитным способом. По этому способу варка древесины производится в растворе сернистой кислоты или ее солей (бисульфита натрия или кальция). В результате взаимодействия молекулы лигнина с бисульфитом происходит раскрытие конденсированных кольцевых систем по всей сетке полимера с образованием растворимых лигносульфоновых кислот



Лигносульфоновые кислоты вместе с сахарами и непрореагировавшими серной и сернистой кислотами образуют сульфитный щелок. Путем брожения сахара превращаются в спирты и отгоняются. Остаток, называемый сульфит-спиртовой бардой (ССБ), представляет собой раствор кальциевых солей лигносульфоновых кислот, имеющих такое строение



Отдельные молекулы лигносульфонатов образуют неупорядоченные ветвистые спирали. Их молекулы состоят из ароматических цепей, имеющих в качестве ответвлений полярные функциональные группы, в основном сульфогруппы. Молекулярный вес лигносульфонатов колеблется от 1000 до 200 000 и более.

Эффективность ССБ как понизителя вязкости минерализованных глинистых растворов оказалась недостаточной. По сравнению с ССБ обычная вода является более эффективным понизителем вязкости.

При исследовании ССБ было установлено, что щелочная ССБ, добавленная в небольших количествах, слабо снижает водоотдачу пресных глинистых растворов, но при увеличении добавок ССБ свыше 3—5% происходит увеличение водоотдачи. Если же ССБ добавляют в слабоминерализованные глинистые растворы, то способность реагента снижать водоотдачу повышается. Очевидно, это связано с укрупнением молекул лигносульфонатов под действием соли. ССБ, применяемая без пеногасителей, способствует образованию устойчивой пены в глинистом растворе, причем пенообразование усиливается с увеличением щелочности. Вспенивание глинистых растворов вызывает уменьшение их удельного веса.

Преимуществом ССБ является сохранение растворимости при реакциях с катионами поливалентных металлов. Это свойство позволяет применять ССБ для регулирования свойств известковых и кальциевых глинистых растворов. Другая особенность лигносульфонатов — повышенная термостойкость: молекулы лигносульфонатов не подвергаются деструкции при температурах до 190—200° С.

Причиной повышения эффективности ССБ при использовании их для обработки минерализованных глинистых растворов является укрупнение молекул лигносульфонатов под действием растворенных солей и особенно солей поливалентных металлов. Исследованиями С. А. Сапотницкого [83] установлено, что при увеличении валентности катионов, входящих в состав лигносульфонатов, происходит укрупнение молекул. Указанная особенность ССБ была использована при проведении работ по искусственному укрупнению молекул лигносульфонатов путем конденсации с фенолом и формалином (КССБ), образования солей трехвалентных металлов железа и хрома (ФХЛС) и другими способами.

Конденсированную сульфит-спиртовую барду (КССБ) получают [9] путем конденсации лигносульфонатов. Для проведения реакции в емкость, снабженную мешалкой и подогревом, загружают 1100 л ССБ, 192 л формалина, 48 л фенола, 72 л концентрированной серной кислоты и около 1 м³ воды. Смесь нагревают и перемешивают в течение нескольких часов, после чего нейтрализуют щелочью до рН 7—8 и разбавляют водой до 4 м³. Готовая КССБ содержит 18—20% сухих веществ, имеет вязкость около 100 спз и удельный вес 1,12 гс/см³.

Укрупнение молекулы лигносульфонатов значительно повысило способность реагента снижать водоотдачу. КССБ снижает водоотдачу пресных и минерализованных глинистых растворов. При этом КССБ незначительно снижает вязкость и СНС за счет разбавления, т. е. снижения концентрации твердых веществ. Влияние добавок КССБ на параметры пресных глинистых растворов показано в табл. 20.

Т а б л и ц а 20

| Добавка КССБ, % | Параметры глинистого раствора | | | | | |
|--------------------|-------------------------------|---------|-----------------------|----------|----------------------------------|-------------------------------------|
| | γ , гс/см ³ | T , с | V , см ³ | K , мм | θ_1 , мгс/см ² | θ_{10} , мгс/см ² |
| — | 1,28 | 40 | 20 | 3,0 | 88 | 88 |
| 2 | 1,27 | 25 | 11 | 1,0 | 69 | 73 |
| 4 | 1,27 | 23 | 9 | 0,5 | 51 | 45 |
| 6 | 1,26 | 25 | 7 | 0,5 | 48 | 51 |
| 8 | 1,26 | 24 | 5 | 0,5 | 64 | 67 |

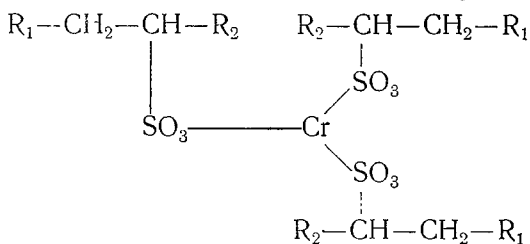
В ГрозНИИ разработаны модификации конденсированной сульфит-спиртовой барды: КССБ-2 и КССБ-3. При получении КССБ-2 добавляют несколько увеличенное количество фенола, а КССБ-3, предназначенная для высокотемпературных скважин, содержит хромпик.

В настоящее время КССБ используют в качестве понизителя водоотдачи пресных и слабоминерализованных глинистых растворов при нормальной и повышенной температуре.

Хлорированная сульфит-спиртовая барда (ХССБ). При окислении ССБ хлором происходит укрупнение молекул лигносульфонового комплекса с образованием соляной кислоты, которая затем нейтрализуется щелочью до рН 7—8. Новый реагент получил наименование ХССБ. ХССБ по своему действию не отличается от КССБ, но стоимость ее ниже. ХССБ может быть изготовлена в виде порошка, который легко растворяется в воде.

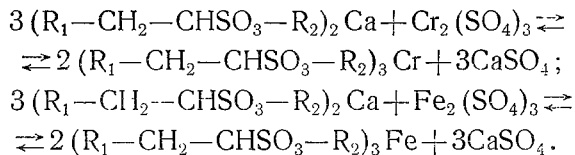
Феррохромлигносульфонат (ФХЛС). Лигносульфоновые кислоты и их соли кальция, железа, хрома и других катионов растворимы в воде. Это замечательное свойство лигносульфонатов позволяет вводить в их состав нужные катионы или комбинации различных катионов, изменяя и регулируя свойства реагента.

Оказалось целесообразным вводить в молекулу лигносульфоната трехвалентные катионы хрома и железа. Введение катионов хрома и железа способствует увеличению молекулярного веса лигносульфоната в результате образования следующих комплексов



Лигносульфонаты трехвалентных катионов железа и хрома более стабильны, чем лигносульфонаты кальция или натрия, что обуславливает стабильность их действия. Кроме того, лигносульфонаты хрома повышают термостойкость глинистых растворов. Изменяя соотношение между количествами катионов хрома и железа, можно изменять свойства реагента [26]. При увеличении количества катионов хрома ФХЛС приобретает в основном свойства понизителя вязкости, а при увеличении катионов железа — понизителя водоотдачи.

Лигносульфонаты хрома и железа получили название феррохромлигносульфонаты, или сокращенно ФХЛС. ФХЛС получают путем обработки сульфит-спиртовой барды сернокислыми солями трехвалентных хрома и железа. Этот процесс наиболее целесообразно организовать непосредственно на заводах, вырабатывающих сульфит-спиртовую барду. После выпаривания сульфит-спиртовой барды до 50%-ной концентрации в горячую ССБ добавляют 7—10% сернокислого хрома $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ и 1,5—2% сернокислого железа $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$. При этом происходят следующие обменные реакции:



Следовательно, в результате реакции образуются лигносульфонаты хрома и железа и гипс. Поэтому сернокислые хром и железо добавляют в горячую сульфит-спиртовую барду при температуре 50—80°С и перемешивают до тех пор, пока весь кальций не выпадет в виде гипса. В последующем гипс можно отделить с помощью центрифугирования или же оставить его в реагенте и использовать для приготовления гипсовых глинистых растворов.

Феррохромлигносульфонаты имеют следующие свойства: растворимы в нейтральной и щелочной среде; устойчивы к действию поливалентных катионов; обладают высокой термостойкостью (по

лабораторным данным до 200° С). Влияние ФХЛС на свойства глинистых растворов зависит от соотношения между катионами хрома и железа. Зависимость вязкости и водоотдачи гипсовых глинистых растворов от состава катионов, входящих в молекулу ФХЛС, по данным Е. Г. Бабуковой, изображена на рис. 31. Согласно этой зависимости, при необходимости придать реагенту в большей мере свойства понизителя вязкости готовят не ФХЛС, а хромлигносульфонат (ХЛС). В некоторых случаях приготовление ХЛС сочетают с окислением лигносульфонатов хромпиком.

Реагент, получивший название ОССБ (разработан в СевКавНИПИнефть), готовят, смешивая с водой ССБ, хромпик и каустическую соду в соотношении 15 : 35 : 1 (ССБ — товарная, хромпик и каустик — кристаллические). Вначале ССБ смешивают с водой (1 : 1), затем загружают хромпик и после перемешивания в течение 45—60 мин вводят каустик и добавляют остальную воду. Авторы [154] отмечают, что добавки ССБ в количестве 1,5% до начала разбуривания цемента и 1% в процессе разбуривания позволяют избежать загустевания гуматного глинистого раствора, хотя водоотдача несколько повышается.

Как и все лигносульфонаты, ФХЛС способствует пенообразованию в глинистых растворах и поэтому его используют вместе с пеногасителями; ФХЛС обладает невысокой солестойкостью (до 5% NaCl).

Другой разновидностью ХЛС (разработан ВНИИБТ) является окзил, который получают обработкой ССБ (30%-ной концентрации) хромпиком в кислой среде при pH=1—1,5. Снижение pH достигается введением серной кислоты. После проведения реакции отделяют сернокислый кальций и производят нейтрализацию ХЛС каустиком. Чапаевский завод выпускает жидкий окзил 23—27%-ной концентрации в воде. Окзил наиболее эффективен при pH=9—10, что вызывает необходимость подщелачивания промышленной жидкости.

Исходя из перечисленных свойств, наиболее целесообразно применять ФХЛС для снижения вязкости, СНС, водоотдачи и

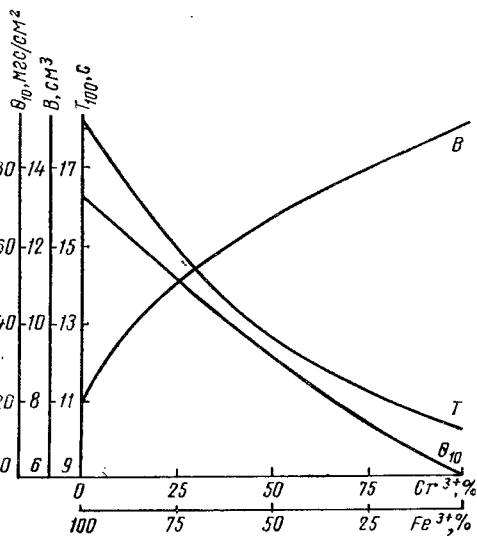


Рис. 31. Влияние катионного состава на свойства феррохромлигносульфоната (ФХЛС).

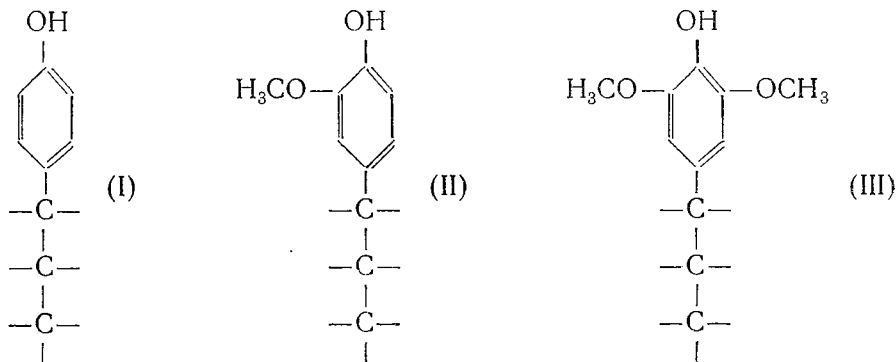
повышения термостойкости пресных или слабоминерализованных глинистых растворов, а также для регулирования свойств гипсовых и хлоркальциевых глинистых растворов. При концентрации ФХЛС до $0,06 \text{ гс/см}^3$ от 70 до 80% реагента адсорбируется глиной, причем адсорбция на кальциевых глинах носит в основном физический характер, а на натриевых — сочетается с катионным обменом Na^+ на Fe^3 и Cr^{3+} . Оптимальные условия применения ФХЛС: $\text{pH}=7-9$ и наличие катионов кальция в фильтрате глинистого раствора.

Основным достоинством ФХЛС является его способность понижать вязкость гипсовых растворов. Ни один из существовавших до него понизителей вязкости не обладал этим свойством. Создание ФХЛС решило проблему применения гипсовых растворов, которые, несмотря на способность повышать устойчивость стенок и термическую стабильность, не могли получить распространения только из-за отсутствия соответствующего понизителя вязкости. Гипсовые растворы выгодно отличаются от других ингибированных растворов, а именно известковых, значительно более низкой щелочностью ($\text{pH} 8-9$) и термической стабильностью, что послужило причиной замены известковых растворов гипсовыми в ряде районов США.

ОКИСЛЕННЫЕ ЛИГНИНЫ (НИТРОЛИГНИН И ХЛОРЛИГНИН)

Лигнин входит в состав древесины и различных веществ растительного происхождения. Содержание лигнина в древесине колеблется от 35 до 90%. Большая часть лигнина в настоящее время не используется из-за его химической инертности. Только в последние годы найдены пути практического применения лигнина, одним из которых является использование его для получения химических реагентов.

Лигнин состоит из смеси различных полимеров, содержащих метаксильные группы OCH_3 и гидроксильные группы OH . Наиболее характерной частью молекулы лигнина являются группировки, подобные следующим:



Приведенные структурные формулы показывают, что группировки, входящие в состав лигнина, являются производными фенола (I), пирокатехина (II) и пирогаллола (III). Хвойные породы древесины содержат в основном группировки, подобные (II), а лиственные породы — группировки, подобные (III).

В зависимости от способа переработки древесины получают различные формы лигнина или его производных, в том числе нитролигнин и хлорлигнин.

Нитролигнин. Сырьем для получения нитролигнина служит гидролизный лигнин, который является отходом при производстве спирта из древесины и различных растительных отходов (кукурузная кочерыжка, хлопковая шелуха, подсолнечная лузга, одубина и т. п.). С химической точки зрения гидролизный лигнин представляет собой сшитый полимер со сложной трехмерной структурой и высоким молекулярным весом. Гидролизный лигнин почти совсем не растворяется в воде и в щелочах и поэтому долгое время ему не находили практического применения.

В 1956 г. группой ученых (Н. Н. Шорыгина, Т. В. Изумрудова, И. Б. Адель и др.) [3] было предложено использовать продукты окисления гидролизного лигнина в качестве понизителей вязкости глинистых растворов. Для получения окисленного лигнина были исследованы различные способы и получены продукты, обладающие высокой активностью как понизители вязкости. К числу таких продуктов относятся нитролигнин и хлорлигнин.

Нитролигнин можно получить двумя способами. По первому способу [3] реакция окисления гидролизного лигнина осуществляется путем его обработки 6—12%-ной азотной кислотой при температуре 40—50° С. Азотная кислота окисляет и нитрует структурные элементы лигнина. При этом в бензольные ядра вводится нитрогруппа. Кроме того, в результате нитрования в молекуле лигнина образуются карбоксильные группы. Вследствие частичной деструкции молекул лигнина образуются 3,5-динитрогваякол и щавелевая кислота. По окончании реакции (6—8 ч) осуществляется отделение и промывка полученного нитролигнина от непрореагировавшей кислоты с помощью декантаторов и фильтров или на центрифуге. После этого отмытый нитролигнин сушится в специальных сушильных установках. В южных районах осуществляется естественная сушка. Получаемый в настоящее время на Андрианском гидролизном заводе нитролигнин имеет влажность около 50%, растворяется только в щелочной среде.

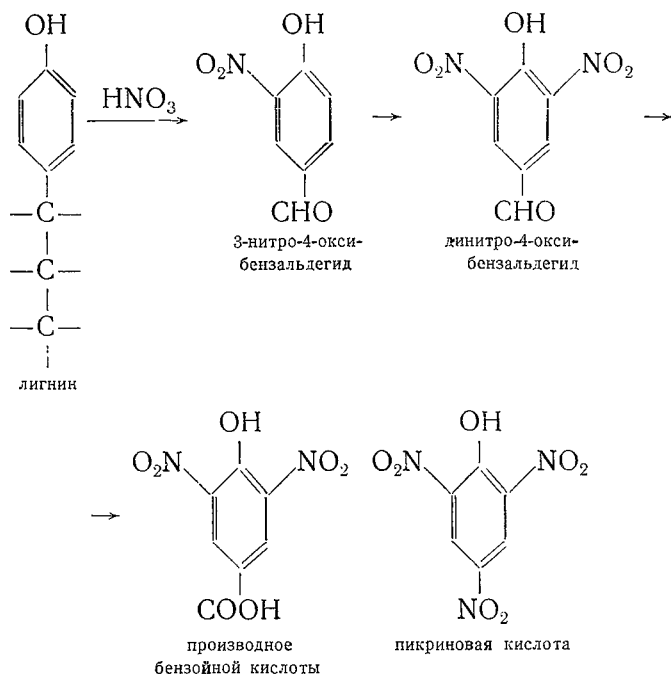
Недостатками первого способа получения нитролигнина являются некоторое усложнение технологической схемы производства, большая продолжительность основной реакции и вспомогательных процессов и связанная с этим низкая производительность установок. Преимуществами — высокое качество и однородность продукта.

По второму способу, разработанному ИОХ АН УзССР, окисление гидролизного лигнина осуществляется орошением концентрированной азотной кислотой. Лигнин предварительно

подсушивается. Преимуществом второго способа является высокая производительность установки. Недостатками — неоднородность продукта, трудности улавливания отходящих вредных газов, включающих окислы азота и цианистые соединения, высокая кислотность получаемого нитролигнина. Вопрос о возможности использования нитролигнина, получаемого по второму способу, для обработки глинистых растворов еще не решен. Поэтому он используется только для переработки на сунил.

Действие нитролигнина как понизителя вязкости основано на наличии в составе его молекулы большого числа функциональных групп: карбоксильных, гидроксильных, в том числе фенольных гидроксильных. Нитролигнин содержит 2,28—3,5% азота и 6—10% карбоксильных групп [3].

Согласно М. И. Чудакову и М. Г. Окунь, действие азотной кислоты на структурное зерно молекулы лигнина вызывает образование нитрогрупп и карбоксильных групп в соответствии со следующей схемой:



Реагент из нитролигнина на буровой приготавливают путем растворения нитролигнина в щелочной воде. Соотношение между нитролигнином и щелочью от 10:2 до 10:5. Зависимость растворимости нитролигнина от концентрации щелочи показана на рис. 32.

По разжижающему действию нитролигнин превосходит синтан ПЛ и приближается к квебрахо. Нитролигнин может применяться

для снижения вязкости и статического напряжения сдвига пресных и слабоминерализованных (до 3% NaCl) утяжеленных глинистых растворов, причем содержание солей кальция не должно превышать 0,1%.

Хлорлигнин можно получать путем хлорирования гидролизного лигнина хлорной водой. Для проведения реакции хлоратор заполняется водой и охлаждается до 10—12°С. Затем осуществляется хлорирование воды с доведением содержания хлора до 10—15%. После этого в хлоратор загружается расчетное количество лигнина. Смесь перемешивается в течение 0,5 ч, затем отделяется от жидкости и промывается до нейтральной реакции. После подсушивания до влажности 30—40% хлорлигнин готов к употреблению. Хлорлигнин по свойствам и области применения близок к нитролигнину, хотя и уступает ему в активности. Поэтому авторы [3] рекомендовали в качестве понизителя вязкости нитролигнин.

Хлорлигнин получают также путем хлорирования гидролизного лигнина газообразным хлором. При этом происходит окисление молекулы лигнина, приводящее к значительному увеличению количества карбоксильных групп.

Хлорлигнин, так же как и нитролигнин, растворяется в щелочной среде, имеет те же особенности, что и нитролигнин, но менее эффективно снижает вязкость. Для использования на буровых приготавливают 5%-ный раствор хлорлигнина в 1—2%-ном растворе щелочи. Следовательно, соотношение между хлорлигнином и щелочью будет от 5 : 1 до 5 : 2.

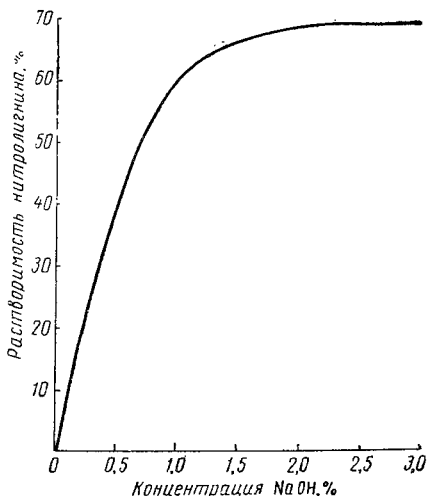


Рис. 32. Зависимость растворимости нитролигнина от концентрации NaOH.

СУНИЛ (СУЛЬФИРОВАННЫЙ НИТРОЛИГНИН)

В марте 1963 г. на Андижанском гидролизном заводе была выпущена первая промышленная партия нового реагента понизителя вязкости глинистых растворов — сунила. Технология промышленного производства этого реагента разработана лабораторией лигнина и целлюлозы Института органической химии АН СССР им. акад. А. Д. Зелинского и кафедрой геологии и разработки месторождений нефти и газа Университета дружбы народов им. Патриса Лумумбы. Сырьем для производства сунила служит нитролигнин, получаемый в результате окисления гидролизного лигнина азотной

кислотой. Принципиальная схема установки для получения сунила представлена на рис. 33.

Сунил получают путем сульфирования нитролигнина солями сернистой кислоты (бисульфит или пиросульфит натрия и др.) в нейтральной среде. Нейтрализация нитролигнина осуществляется 20%-ным раствором щелочи. Реакция происходит в реакторе 3, куда транспортером 2 подается нитролигнин. Туда же с помощью мерных баков 1 подается NaOH и NaHSO₃ (40%-ной концентрации) и вода. Бисульфит натрия в виде 40%-ного раствора добавляется в количестве 25% от веса абсолютно сухого нитролигнина.

Количество щелочи в зависимости от кислотности среды колеблется от 7 до 12%. Отношение твердой фазы к жидкой во время проведения реакции 1:5. Сульфирование нитролигнина осуществляется при температуре 90—95°С в течение 6—8 ч при перемешивании. За 1—2 ч до окончания реакции проводят контрольный замер pH реагента. Если pH < 7, добавляют дополнительное количество NaOH. В результате реакции получают жидкий сунил, который можно сушить в распылительной сушилке. В настоящее время сунил выпускается в жидком и пастообразном состоянии. В 1968 г. выпуск сунила в расчете на сухой превысил 900 т. Намечается увеличение выпуска пастообразного и порошкообразного сунила.

Сунил представляет собой полимер, имеющий глобулярную форму, что подтверждается его способностью к растворению без набухания, а также электронной фотографией, показанной на рис. 34. Сунил предупреждает набухание глинистых пород. Адсорбция сунила на нефтеабадской глине, как показано на рис. 35, при увеличении концентрации сунила в воде свыше 1% достигает максимума. Предельная адсорбция составляет около 0,8%, или 0,8 г сунила на 100 г глины.

Сунил снижает поверхностное натяжение воды на границе с воздухом. Зависимость поверхностного натяжения от концентрации сунила показана на рис. 36. Сунил хорошо растворяется в воде. Водорастворимость сунила объясняется наличием сульфогрупп, вводимых при сульфировании.

На рис. 18 показано влияние сунила на электрокинетический потенциал, количество связанной воды и основные параметры неминерализованного глинистого раствора. Из рис. 18 видно, что при введении сунила резко уменьшается количество связанной воды и повышается ζ -потенциал. Одновременно уменьшаются водоотдача, вязкость и статическое напряжение сдвига глинистых растворов. Это происходит потому, что молекулы сунила вытесняют моле-

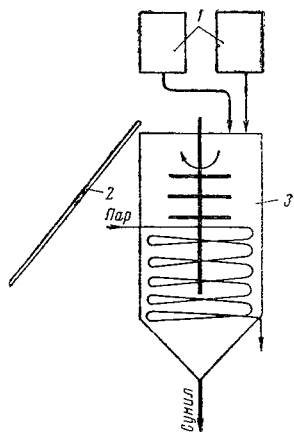


Рис. 33. Схема установки для получения сунила.

кулы воды с поверхности глинистых частиц, в результате чего уменьшается толщина адсорбционного слоя и повышается электрокинетический потенциал. С увеличением концентрации сунила от 0 до 0,5% резко снижается количество связанной воды, вязкость и статическое напряжение сдвига. Количество связанной воды уменьшается с 8,5 до 0,4%. Из полученных данных можно определить эквивалент адсорбции сунила по отношению к воде, т. е. количество



Рис. 34. Электронная фотография сунила.

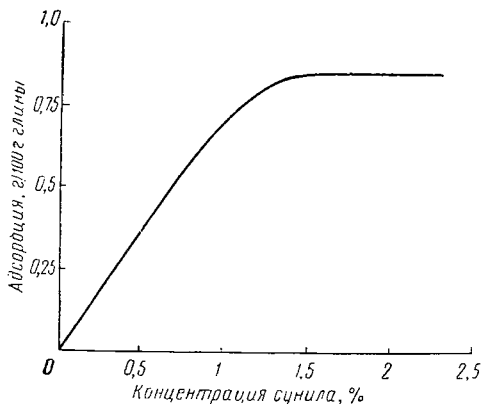


Рис. 35. Изотерма адсорбции сунила в глинистой суспензии из нефтеабадского глинопорошка.

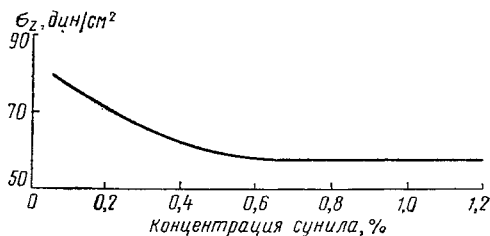


Рис. 36. Влияние концентрации сунила на поверхностное натяжение его водных растворов.

граммов воды, вытесняемое с поверхности глинистых частиц, одним граммом сунила в данных условиях:

$$\mathcal{E} = \frac{A_1 - A_2}{A_c} = \frac{8,5 - 0,4}{0,5} = 16,2,$$

где A_1 — количество связанной воды до введения сунила в %; A_2 — количество связанной воды после адсорбции сунила; A_c — количество адсорбированного сунила в %.

Сунил является одним из наиболее эффективных понизителей вязкости пресных и слабоминерализованных утяжеленных глинистых растворов (рис. 37). В качестве понизителя вязкости его применяют в виде 10%-ного раствора. Обычно для снижения вязкости с неизмеримых значений до 25—30 с требуется добавка водного

раствора сунила (0,1— 0,2% в пересчете на сухой сунил). Если необходимо снизить вязкость и предельное статическое напряжение сдвига при меньших добавках жидкости, то применяют (как следует из рис. 38) более концентрированный раствор сунила в воде.

Сунил снижает и водоотдачу, но более медленно, чем вязкость. Поэтому в некоторых районах перед применением сунила обрабатывают глинистый раствор

понижителем водоотдачи. Однако это неправильно. При использовании сунила для химической обработки пресных и слабоминерализованных глинистых растворов нет необходимости в использовании других понизителей вязкости и понизителей водоотдачи. Низкая водоотдача, как показывает

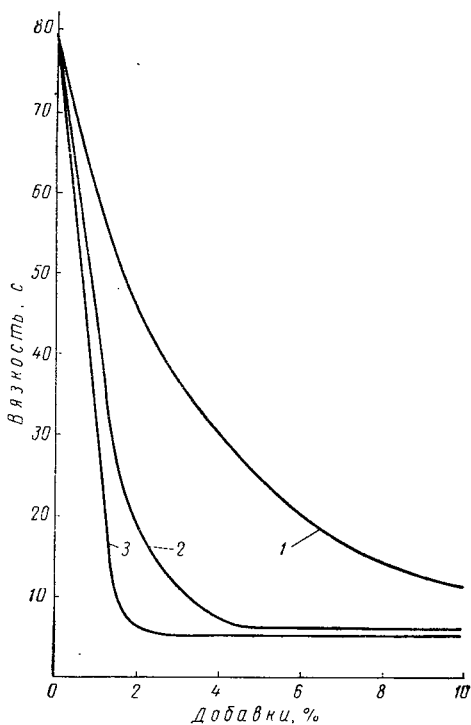


Рис. 37. Сравнение эффективности воды, нитроглингина и сунила как понизителей вязкости.

1 — вода; 2 — 5%-ный раствор нитроглингина; 3 — 5%-ный раствор сунила.

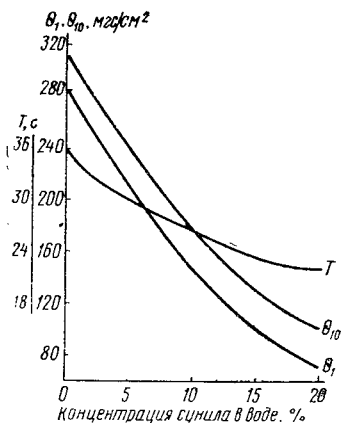


Рис. 38. Влияние концентрации сунила в воде на его эффективность как понизителя вязкости. Параметры исходного глинистого раствора: $T=35$ с; $\theta_1=228$ мгс/см²; $\theta_{10}=312$ мгс/см².

опыт, достигается при использовании только одного сунила. Водные растворы сунила и глинистые растворы, обработанные сунилом, имеют значение рН близкое к 7. Вследствие этого параметры глинистых растворов, обработанных сунилом, не подвергаются таким быстрым изменениям, как параметры растворов, обработанных щелочными реагентами.

Устойчивость действия сунила во времени проверялась на глинистых растворах, приготовленных из глинопорошка Краснодарского завода. Параметры замерялись в течение 8 дней. Для иссле-

дования были приготовлены следующие растворы: 0 — исходный, необработанный, глинистый раствор, состоящий из 23,1% глино-порошка и 76,9% воды; 1 — исходный глинистый раствор, обработанный водным раствором сунила 20%-ной концентрации в количестве 5% (1% в пересчете на сухое вещество); 2 — исходный глинистый раствор, обработанный водным раствором сунила 20%-ной концентрации в количестве 10% (2% в пересчете на сухое вещество); 3 — исходный глинистый раствор, обработанный БКИ (ССБ—каустик—известь в соотношении соответственно 2:1:1) в количестве 1,5%; 4 — исходный глинистый раствор, об-

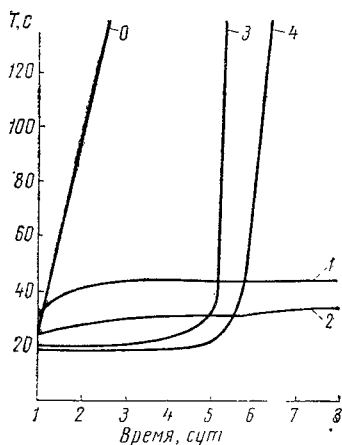


Рис. 39. Изменение вязкости глинистых растворов, обработанных различными реагентами, во времени.

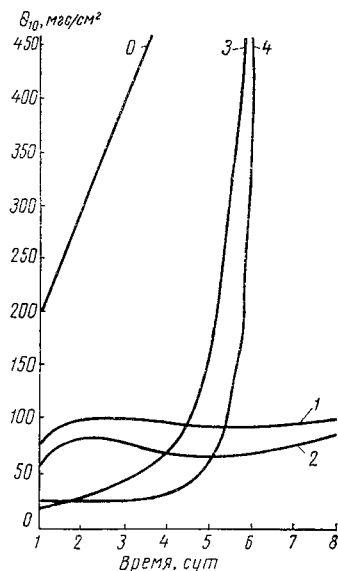


Рис. 40. Изменение предельного статического напряжения сдвига глинистых растворов, обработанных различными реагентами.

работанный БКИ (в том же соотношении) в количестве 2,0%. Последние две пробы были взяты для сравнения с пробами, обработанными сунилом. Определялось изменение вязкости (рис. 39) и предельного статического напряжения сдвига (рис. 40) во времени. Как видно из рис. 39, вязкость исходного необработанного раствора уже на третий день изменялась с 26,6 с до нетекучей. При известковании различным количеством БКИ вязкость изменялась с 19,4 с также до нетекучей на пятый день опыта. Вязкость глинистых растворов, обработанных сунилом, осталась почти без изменения или изменялась незначительно (см. кривые 1 и 2 на рис. 39). Аналогичное действие во времени оказывают указанные реагенты и на предельное статическое напряжение сдвига за 1 мин (не показано) и за 10 мин (см. рис. 40). Результаты этих опытов

свидетельствуют о том, что в глинистых растворах, обработанных сунилом, стабильность параметров сохраняется в течение длительного времени.

Сунил является ограниченно термостойким химическим реагентом. Для изучения термостойкости 10%-ные водные растворы сунила прогревались до 200°С. После охлаждения производилась химическая обработка глинистых растворов этими реагентами при комнатной температуре.

Как показывают опыты, после прогрева до 160°С способность сунила снижать вязкость улучшается, а при дальнейшем повышении температуры — несколько ухудшается. Прогрев при 180°С и выше приводит к ухудшению способности снижать θ_1 и θ_{10} . Кинематическая вязкость 10%-ного раствора сунила после прогрева до 200°С не изменяется (1,262 сст), что свидетельствует об отсутствии процессов полимеризации или деструкции реагента.

Сунил может быть использован и для химической обработки минерализованных глинистых растворов. Опыт промышленного применения сунила в разных районах СССР (Средняя Азия, Казахстан, Краснодарский край) позволил выявить его достоинства и недостатки. Наиболее важным преимуществом сунила является его влияние на устойчивость стенок скважин, сложенных глинистыми породами. Сунил повышает устойчивость стенок скважин. Кавернограммы скважин, при бурении которых применялся сунил, свидетельствуют об отсутствии сужений, а диаметр ствола скважины близок к диаметру долота.

Преимуществом сунила является его химическая нейтральность: для растворения не требуется щелочи, что имеет важное значение при бурении в обваливающихся глинах и при использовании бурильных труб из алюминиевых сплавов.

Лабораторные и промышленные испытания в скв. СГ-1 Арал-Сор свидетельствуют о том, что сунил активно действует при температурах около 150°С. Применение сунила в объединении Фергананефтегаз показало, что сунил является активным понизителем вязкости, предельного статического напряжения сдвига и поддерживает низкую водоотдачу в условиях повышенной минерализации гипсом. Действие сунила значительно более стабильно во времени, чем нитролигнина, УЩР или КМЦ. Сунил недостаточно эффективно снижает СНС высокоуглежелезных глинистых растворов ($\gamma = 2,2 - 2,3$ гс/см³), что вызывает трудности при необходимости снизить СНС до величин, близких к нулю. Сунил является хорошим замедлителем сроков схватывания цементных растворов при температуре до 150°С.

Экономический эффект от применения сунила складывается из сокращения следующих показателей: количества обвалов и прихватов инструмента; расхода утяжелителя и химических реагентов; времени на приготовление реагентов; транспортных расходов на подвоз утяжелителя и химических реагентов.

Общая экономия в результате применения сунила по Наманганской конторе бурения за 1964 г. по сравнению с УЩР составила 16 руб. на 1 м проходки.

Применяется сунил в виде водного раствора. Если на буровую доставляется сухой или пастообразный сунил, то его необходимо разбавить водой до требуемой концентрации. На первичную обработку обычно расходуется 0,1—0,5% сунила (в пересчете на сухое), а при повторных 0,1—0,2% (на сухое) в зависимости от минерализации. Сунил безопасен для обслуживающего персонала.

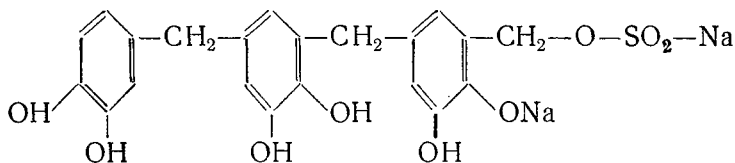
Расход сунила на 1 м проходки при отсутствии минерализации на Мирненской площади (Ставропольнефтегаз) составил 4,5 кг/м (неутяжеленные глинистые растворы), на Ахтырско-Бугундырской площади (утяжеленные глинистые растворы) — 12 кг/м, а при наличии гипсовых пропластков на Наманганской площади достиг 14,4 кг/м (утяжеленные глинистые растворы).

В последнее время сунил применяют в качестве понизителя водоотдачи (взамен крахмала) при разбуривании соленосных отложений [69]. В минерализованных глинистых растворах сунил способствует сохранению и даже некоторому повышению вязкости и предельного статического напряжения сдвига, снижает водоотдачу и толщину корки. Расходы сунила для химической обработки минерализованных глинистых растворов, так же как и других химических реагентов, возрастают и могут превысить 27 кг/м (фактический расход по скв. 7 Урта-Булак).

В минерализованных средах происходит укрупнение макромолекул сунила благодаря их ассоциации, что приводит к усилению способности сунила снижать водоотдачу.

ПОНИЗИТЕЛИ ВЯЗКОСТИ ФЕНОЛЬНОГО И РАСТИТЕЛЬНОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ

Полифенол лесохимический (ПФЛХ) представляет собой метансульфонированный трехкольчатый новولاк, состоящий в основном из пирокатехина. Он имеет следующую структурную формулу



Сырьем для получения ПФЛХ служит экстракт кислой воды, являющейся отходом при очистке продуктов газификации древесины. Экстракт, упаренный до удельного веса 1,18—1,20 г/см³, содержит 55—60% фенолов, из которых более половины составляют пирокатехин и метилпирокатехин. Для получения ПФЛХ экстракт подвергают конденсации с формальдегидом с последующим

формальсульфитированием (обработкой формалином и сульфитом) и сушкой до влажности 10—20%.

В готовом виде ПФЛХ — твердое вещество темно-коричневого цвета, весьма гигроскопичное, в результате чего расплывается при хранении на воздухе. ПФЛХ представляет собой щелочной реагент с соотношением между твердыми ПФЛХ и каустической содой от 10:1 до 10:5 в зависимости от состояния глинистого раствора и качества ПФЛХ. Оптимальная концентрация ПФЛХ в реагенте составляет 5—6% (остальное вода). Реагент из ПФЛХ для обработки глинистого раствора готовят непосредственно на буровой в глиномешалке или металлической емкости, удобной для перемешивания.

На приготовление 1 м³ реагента расходуется 50 кг ПФЛХ и от 5 до 25 кг каустической соды. Для приготовления реагента ПФЛХ и каустическую соду загружают в глиномешалку и перемешивают до полного растворения (1ч — 1ч 30 мин). Рецептуры приготовления реагента ПФЛХ и нормы химической обработки определяют опытным путем в лаборатории конторы бурения или непосредственно на буровой.

По действию на глинистые растворы ПФЛХ похож на нитроглин и имеет те же преимущества и недостатки. ПФЛХ значительно более эффективно снижает вязкость и предельное статическое напряжение сдвига, чем УЩР, хотя и не является наиболее активным понизителем вязкости. ПФЛХ, как и все щелочные реагенты, выпадает в осадок с катионами поливалентных металлов (Ca²⁺, Mg²⁺, Fe³⁺, Al³⁺). Он относится к несолеустойким реагентам, и его можно применять для обработки утяжеленных глинистых растворов на морской воде, хотя эффективность его при этом снижается. Исследования [28] показали, что при использовании ПФЛХ как понизителя вязкости в 2 раза сокращаются расходы реагента по сравнению с УЩР. Это в свою очередь способствует сокращению расходов утяжелителя. Расход ПФЛХ на обработку глинистого раствора удельным весом 1,90—2,05 гс/см³, по данным объединения Туркменнефть, составляют 20 кг на 1 м проходки. ПФЛХ относится к числу нетермостойких химических реагентов.

Квебрахо получают путем экстракции растворами щелочи измельченного дерева, имеющего местное название квебрахо. Такие деревья растут в Южной Америке. Они содержат от 20 до 28% таниновых веществ. Экстракт упаривается до остаточной влажности 14—16%. В таком состоянии он представляет собой твердую или порошкообразную массу, содержащую 60—80% таниновых веществ. Квебрахо растворяется в щелочной среде, т. е. является щелочным реагентом.

Квебрахо является в основном понизителем вязкости пресных глинистых растворов, незначительно снижает водоотдачу и статическое напряжение сдвига. Поэтому квебрахо применяется для снижения вязкости пресных или слабоминерализованных (до 3%

NaCl) утяжеленных глинистых растворов. Обычно применяют не чистый квебрахо, а смешивают его с 10—40% бурого угля.

Синтаны получают путем конденсации различных оксибензолов (фенола, крезола и др.) с формальдегидом с последующим сульфированием продуктов конденсации. Синтаны содержат около 40% танинов. Их действие на глинистые растворы аналогично действию квебрахо, но вследствие меньшего содержания танинов синтаны менее активны. Так же, как и квебрахо, синтаны могут применяться для снижения вязкости пресных и слабоминерализованных (до 3—5% NaCl) утяжеленных глинистых растворов. Синтаны слабо снижают водоотдачу и статическое напряжение сдвига глинистых растворов.

Приготовление реагентов из синтанов производится путем их растворения в щелочной среде. Соотношение между синтаном и каустической содой равно 1 : (0,25—0,5). Следовательно, синтан относится к числу щелочных реагентов. Исследования синтанов на термостойкость не производились, но по аналогии с квебрахо можно предположить, что их активность при температурах 160—180°С будет резко снижаться. Ориентировочная стоимость синтана ПЛ составляет 500—700 руб. за 1 т.

В бурении испытаны синтан ПЛ, дубитель ПС и некоторые другие. В качестве сырья для получения дубителя ПС используются фенолы, представляющие собой смесь фенольной, крезольной, ксиленольной, пирокатехиновой фракций при содержании до 18% пирокатехина.

Испытания в бурении дубителя ПС дали положительный результат, но вследствие дефицитности этого продукта дальнейшее использование его прекратили.

Понизители вязкости из дикорастущих танидоносов. Некоторые растения, распространенные в южных районах СССР, содержат в среднем 21—25% таниновых веществ. К числу таких растений относятся скумпия (*Cotinus corgigria*), сумах (*Rhue coriaria*) и кермек (*Atatia latifolia*). Растения скумпия и сумах содержат эфиробразное соединение одной молекулы глюкозы с пятью молекулами диагалловой кислоты $5(C_{14}O_3H_9) \cdot C_6H_7O$. Кермек содержит смесь дубильных веществ, состоящую из гидролизующих и конденсированных соединений.

Понизители вязкости, полученные из танинодержущих растений, исследовались в АзНИИбурнефть. Результаты исследований показали, что эти реагенты по своей активности не уступают квебрахо и нитролигнину. Их термостойкость и термостойкость глинистых растворов, обработанных ими, при температурах до 160—180°С оказались удовлетворительными. Так же как и квебрахо, понизители вязкости извлекаются из дикорастущих танидоносов путем жидкостной экстракции щелочной водой при повышенной температуре (от 60 до 120°С). Для обработки глинистых растворов применялись реагенты 3—4%-ной концентрации. В США в качестве источников танинов служат дугласова сосна, кондори, со-

сна-хемлок, каштан и пекано. В других странах используют австралийский эвкалипт, мангровое дерево, латеху (индийскую акацию), вику, австралийскую акацию и мираболан. Соотношение кастика и танина 1 : 1 — 1 : 5.

Реагент на основе лигроино-керосиновой фракции сырых фенолов — сульфоксилаль. В АзНИИбурнефть разработан [40] химический реагент сульфоксилаль, который можно получить путем сульфирования сырых технических фенолов лигроино-керосиновой фракции концентрированной серной кислотой ($\gamma = 1,84$ гс/см³) при весовых соотношениях продуктов 1 : 1 и температуре 75° С в течение 2 ч. Полученный сульфопродукт подвергают конденсации с формалином (0,36 вес. ч. от веса сырых фенолов) с повышением температуры от 20—30° до 50—60° С при перемешивании до образования смолообразной массы. После этого продукт нейтрализуют концентрированной щелочью, охлаждают и высушивают.

Сульфоксилаль может применяться в сухом порошкообразном виде или в виде водных растворов 5—20%-ной концентрации. Он является одновременно понизителем водоотдачи и понизителем вязкости пресных и слабоминерализованных глинистых растворов. Расход на одну обработку составляет 2—3% сульфоксилала (на сухое вещество).

Недостатком сульфоксилала является его способность к вспениванию глинистого раствора. По свойствам сульфоксилаль близок к румынскому фсальдину и крезальдину.

Хвойный реагент получают из отходов древесины хвойных пород путем экстракции ветвей ели водным раствором щелочи [103].

На приготовление 1 м³ реагента расходуется 80—100 кг хвои и 2 кг каустика. Готовый реагент имеет темно-бурый цвет, удельный вес 1,04 гс/см³ и рН 9,8. При добавке 2—3% реагент позволяет удовлетворительно снижать вязкость и СНС пресных глинистых растворов.

Сульфок получают из коры хвойных деревьев, а также из одурины ели и ивы путем экстракции корового сырья водным раствором едкого натра со смесью сульфита и бисульфита натрия или аммония, отделения и концентрирования экстракта [36]. Действие сульфокора на глинистые растворы аналогично сунилу, но сульфокор уступает в эффективности. Расход сульфокора на 1 м проходки при отсутствии минерализации составляет 34,1 кг, в то время как расход сунила не превышает 14,4 кг.

ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫЕ ВЕЩЕСТВА

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПАВ В БУРЕНИИ

В настоящее время поверхностно-активные вещества в бурении применяют для следующих целей: уменьшения вредного влияния фильтратов промывочных жидкостей на проницаемость призабойной зоны продуктивных пластов; понижения прочности гор-

ных пород при бурении; гидрофобизации глинистых пород, слагающих стенки скважин; повышения смазочных свойств промывочных жидкостей; повышения термостойкости промывочных жидкостей; эмульгирования нефти в глинистых растворах; аэрирования промывочных жидкостей; дегазации промывочных жидкостей; предупреждения подземных взрывов при использовании воздуха для вскрытия продуктивных пластов.

Столь разнообразные задачи не могут быть выполнены с помощью ПАВ одного и того же вида. Поэтому в зависимости от поставленных целей производят выбор вида ПАВ, определяют с помощью лабораторных опытов дозировку и разрабатывают технологию применения ПАВ. Одним из наиболее важных требований при выборе ПАВ является их совместимость с применяемыми химическими реагентами.

При выборе ПАВ руководствуются теоретическими положениями, основанными на закономерностях, разработанных П. А. Ребиндером. Применительно к задачам бурения эти положения рассматриваются ниже.

Выбор ПАВ для добавок к промывочным жидкостям при вскрытии продуктивных пластов. Задача ПАВ, добавляемых к промывочным жидкостям на водной основе, при вскрытии горизонтов заключается в снижении поверхностного натяжения на границе с нефтью и уменьшении сил молекулярного взаимодействия поверхности порового пространства с фильтрами промывочных жидкостей. Благодаря снижению поверхностного натяжения вода, поступающая в продуктивные пласты в качестве фильтра промывочной жидкости, диспергируется на мелкие капли, что приводит к более легкому ее вытеснению нефтью из призабойной зоны. Гидрофобизация гидрофильных участков порового пространства (особенно сложных глинистыми минералами) способствует предупреждению взаимодействия этих участков с водой, образованию пленок воды и набуханию.

Поверхностно-активные вещества могут оказывать и отрицательное воздействие на продуктивные пласты в том случае, если они взаимодействуют с нефтью или солями, содержащимися в пластовой воде, с образованием нерастворимых осадков. Гидрофилизация порового пространства также приводит к уменьшению проницаемости призабойной зоны.

Таким образом, ПАВ, применяемые в качестве добавок к промывочным жидкостям при вскрытии продуктивных пластов, должны эффективно снижать поверхностное натяжение фильтра, растворяться в пресной и пластовой воде, иметь сравнительно небольшую гидрофильную часть, а также не вызывать ухудшения свойств промывочных жидкостей.

Большинство анионоактивных ПАВ нерастворимы в нефти и нефтепродуктах и дают хлопьевидные осадки в пластовой воде. Поэтому их применение при вскрытии продуктивных пластов нецелесообразно. Анализ результатов применения сульфонола (одного

из анионоактивных ПАВ) при вскрытии продуктивных пластов показал, что применение воды с добавками сульфопола при вскрытии приводит к значительному снижению продуктивности скважин. Об этом же свидетельствуют лабораторные исследования.

Больше всех соответствуют перечисленным выше требованиям неионогенные ПАВ. Оксигилированные алкилфенолы ОП-7 и ОП-10 хорошо растворимы в пресной и пластовой воде, эффективно снижают поверхностное натяжение и в небольших количествах совместимы с промысловыми жидкостями на водной основе. Такими же свойствами обладают оксигилированные фенолы УФЭ₈ и КАУФЭ₁₄ и оксигилированные спирты С₁₀Э_{8,3} и др.

Указанные ПАВ могут вызвать вспенивание промысловых жидкостей. Поэтому дозировка их должна быть небольшой, чтобы обеспечить предупреждение пенообразования в промысловой жидкости.

Промышленные испытания бурения с промывкой водой, в которую добавлены неионогенные ПАВ типа ОП-10, показали, что они способствуют значительному уменьшению вредного влияния воды на продуктивность скважин. Попытка использования ПАВ УФЭ₈ для обработки глинистых растворов при вскрытии продуктивных пластов на Туймазинской площади в Башкирии не увенчалась успехом из-за чрезмерно высокой дозировки ПАВ (1,5%), что привело к интенсивному вспениванию. Для предупреждения подобных случаев определяют в лабораторных условиях максимальную величину добавки ПАВ, которая не вызывает пенообразования. Для большинства ПАВ эта величина находится в пределах 0,2—0,5%, обычно не превышая 1%. В процессе бурения концентрация ПАВ в глинистом растворе уменьшается вследствие адсорбции на частицах выбуренной породы, фильтрации и других процессов, приводящих к уменьшению содержания ПАВ. Контроль за концентрацией ПАВ в промысловой жидкости осуществляют с помощью измерения поверхностного натяжения фильтрата σ на границе с воздухом или керосином с помощью прибора Ребиндера.

Выбор ПАВ в качестве понизителей твердости горных пород. ПАВ, используемые в качестве понизителей твердости, должны достаточно быстро адсорбироваться на вновь образующихся поверхностях в зоне предразрушения под забоем в процессе развития этих поверхностей. Такими свойствами обладают ПАВ второй группы. Кроме того, ПАВ должны быть совместимы с применяемой промысловой жидкостью. Проще всего совместимость достигается при использовании в качестве промысловой жидкости воды. В этом случае необходимо выбирать такие ПАВ, которые не выпадают в осадок при взаимодействии с солями, присутствующими в промысловой жидкости. Исходя из изложенного можно сделать вывод, что в качестве понизителей твердости также можно рекомендовать неионогенные ПАВ типа ОП-10 или УФЭ₈. Применение этих ПАВ в качестве добавок к воде в Башкирии способствовало повышению скорости бурения в среднем на 16% и проходки на до-

лото на 30%. Однако этот эффект следует отнести также и за счет смазывающего действия ПАВ.

Использование окисленного петролатума для обработки промывочных жидкостей в Пермской области позволило увеличить проходку на долото на 28—37%, а механическую скорость бурения почти в 2 раза. На Арланском месторождении добавки ОП-10 к воде позволили увеличить проходку на долото на 18—60% [4]. Авторы [4] экспериментально показали, что прочность образцов, пропитанных водным раствором сульфанола, уменьшается на 3—26%, а объем зоны разрушения — на 22—39%.

Применение ПАВ в качестве полизителей твердости в других типах промывочных жидкостей более сложно. Оно должно сочетаться с улучшением свойств промывочных жидкостей, эмульгированием, поддержанием термической стабильности и т. п.

Выбор ПАВ для гидрофобизации глинистых пород. Гидрофобизация глинистых пород достигается благодаря адсорбции ПАВ на породе. Адсорбировавшиеся молекулы ПАВ экранируют активные участки на поверхности глин, препятствуя их взаимодействию с водой. Так как поверхность глинистых частиц в основном электроотрицательна, то лучшими способностями к адсорбции на глине обладают катионоактивные ПАВ. Однако катионоактивные ПАВ вызывают резкую коагуляцию глинистых и естественных растворов и их применение в этих промывочных жидкостях сопряжено с большими трудностями. Поэтому катионоактивные ПАВ могут применяться в основном при бурении в неустойчивых глинистых породах с промывкой водой. В этом случае могут быть рекомендованы катионные ПАВ: катапин А, катамин А, выравниватель А, карбозалин О и др.

Анионоактивные ПАВ также способствуют гидрофобизации глинистых пород, но в меньшей мере, чем катионоактивные, вследствие того, что они адсорбируются в основном на положительно заряженных участках глинистых частиц, а таких участков на поверхности глины значительно меньше, чем отрицательно заряженных. Однако анионные ПАВ в определенных дозах способствуют снижению вязкости и водоотдачи глинистых растворов, и поэтому они более перспективны при использовании глинистых растворов.

Исследование влияния неионогенных ПАВ на набухаемость глинистых пород показало, что добавки ОП-10 в количестве до 0,05% способствуют снижению набухаемости, но при увеличении концентрации ПАВ этот эффект исчезает. Из этого следует, что неионогенные ПАВ менее других пригодны для гидрофобизации глинистых пород.

Выбор ПАВ для повышения смазочных свойств промывочных жидкостей. Действие ПАВ как смазывающей добавки зависит от их способности адсорбироваться на трущихся поверхностях металлов, удерживаться на этих поверхностях и снижать коэффициент трения стали по стали. По мере износа и обнажения новых поверхностей ПАВ должны снова адсорбироваться на них. Следовательно,

в промывочной жидкости должно постоянно содержаться определенное количество ПАВ, обладающих смазочными свойствами. Задача осложняется тем, что ПАВ, добавляемые в качестве смазывающей добавки, адсорбируются и на частицах твердой фазы, присутствующей в промывочной жидкости, и на стенках скважин. Кроме того, многие ПАВ взаимодействуют с растворенными солями. Таким образом, ПАВ в качестве смазывающей добавки должны проявлять большую склонность к адсорбции на металле, чем на породе, не взаимодействовать с солями и хотя бы не ухудшать качества промывочной жидкости. Эта проблема еще находится в стадии разрешения.

Кроме добавок, понижающих коэффициент трения металла по металлу, что способствует увеличению работоспособности опор долот, большое значение имеет также снижение коэффициента трения между глинистой коркой и бурильными трубами. ПАВ, используемые с этой целью, должны преимущественно адсорбироваться на глинистых частицах и, как и в других случаях, быть совместимыми с данной промывочной жидкостью. Более других соответствуют этому анионоактивные ПАВ типа сульфенол, азолят А, азолят Б, ДС и др. По данным [32], добавки 0,01—0,03% сульфенола в виде 1%-ного раствора способствуют уменьшению коэффициента трения между металлом и глинистой коркой примерно на 15%. Одновременно снижается вязкость и предельное статическое напряжение сдвига.

Выбор ПАВ для повышения термостойкости глинистых растворов. Для того чтобы предупредить высокотемпературное загустевание глинистых растворов, ПАВ должны адсорбироваться на электроположительных участках глинистых частиц и прочно удерживаться на них при повышении температуры. Так как коагуляция глинистых частиц происходит путем соединения электроотрицательных участков глинистых частиц с электроположительными, то экранирование хотя бы части электроположительных участков будет способствовать стабилизации системы.

Наиболее подходящими для этого являются анионоактивные и неионогенные ПАВ с небольшой длиной углеводородной части молекулы. В первую очередь эти ПАВ должны быть сами устойчивы к действию высокой температуры. Из числа известных ПАВ больше других способны повышать термостойкость глинистых растворов оксиэтилированные фенолы типа ОФ или УФЭ₈.

Выбор ПАВ в качестве эмульгаторов нефти в глинистых растворах. Эмульгирующая способность ПАВ зависит от двух факторов: снижения поверхностного натяжения на границе вода—нефть и способности образовывать структурированные защитные пленки на этой поверхности. Эмульгаторы должны быть устойчивыми к действию солей. Более других проявляют эмульгирующие свойства неионогенные ПАВ с большой длиной как гидрофильной, так и гидрофобной частей. В качестве эмульгаторов для эмульсий типа нефть в воде могут быть использованы ОП-7, ОЖК, КС-59 и дру-

гие неионогенные ПАВ, а для эмульсий типа вода в нефти — окисленные парафин и петролатум, стеарокс-6, ОП-4 и др.

Выбор ПАВ для аэрирования промывочных жидкостей. При аэрировании с помощью нагнетания воздуха в нагнетательную линию возникает необходимость более тонкого диспергирования пузырьков воздуха в промывочной жидкости, что достигается снижением поверхностного натяжения промывочной жидкости на границе с воздухом. В то же время пузырьки воздуха не должны быть прочными, чтобы не затруднять дегазацию промывочной жидкости на поверхности. Это достигается благодаря применению ПАВ первой группы, которые не образуют структурированных пленок ни на поверхности раздела фаз, ни в объеме. В качестве пенообразователей воды рекомендованы анионоактивные ПАВ типа ДС и ДС-РАС.

Промысловые данные показывают, что скорости бурения, термостойкость, реологические свойства и стоимость бурения улучшаются при обработке промывочных жидкостей ПАВ, понижающими поверхностное натяжение. Жидкости с меньшим поверхностным натяжением обладают лучшими смачивающими способностями, понижают твердость пород и способствуют лучшему отделению выбуренных частиц от забоя. Забой быстрее очищается от выбуренных частиц, освобождая неразрушенную поверхность для работы долота. Вследствие этого исключается повторное перемалывание частиц. Сокращается переход выбуренной породы в состав промывочной жидкости. Выбуренные частицы медленнее гидратируются и отделяются на виброситах. Некоторые ПАВ незначительно понижают водоотдачу, особенно если в промывочной жидкости содержится нефть.

Резкое снижение поверхностного натяжения, очевидно, вызывает многие положительные явления в бурении, возникающие при добавлении ПАВ, которые более эффективны при использовании в качестве промывочной жидкости чистой воды и растворов с малым содержанием твердой фазы.

Иногда ПАВ используют не для повышения скорости бурения, а для понижения и стабилизации вязкости и напряжения сдвига глинистых растворов. Обычно это осуществляется при разбуhrивании мощных пластов глин или глинистых сланцев, которые склонны к диспергированию в промывочной жидкости.

СВОЙСТВА ПАВ

Вещества, растворенные в жидкости, могут равномерно распределяться в ее объеме, концентрироваться в поверхностном слое жидкости (тогда они называются поверхностно-активными) или, наоборот, располагаться внутри жидкости (поверхностно-инактивные вещества). Такие особенности зависят от молекулярной природы растворенных веществ и их строения, а также от молекулярной природы твердых тел, несмешивающихся жидкостей или газов, составляющих смежную фазу. Поверхностно-активные вещества (ПАВ) отличаются способностью концентрироваться на

поверхности раздела фаз и образовывать тонкие адсорбционные слои, которые оказывают заметное влияние на свойства вещества.

Молекулы ПАВ состоят из гидрофильной и гидрофобной частей. При контакте водных растворов ПАВ с твердыми веществами (например, горными породами), которые имеют небольшое сродство с водой, т. е. являются гидрофобными, молекулы ПАВ адсорбируются на гидрофобных поверхностях своими углеводородными (гидрофобными) частями. После насыщения гидрофобной поверхности горной породы мономолекулярным слоем ПАВ вода уже не соприкасается с твердой поверхностью, а отделена от нее слоем ПАВ. В сторону воды обращены гидрофильные части молекул ПАВ, к которым притягиваются молекулы воды. Таким образом, молекулы ПАВ становятся связывающим звеном между гидрофобными поверхностями частиц горных пород и водой. Если поверхность породы гидрофильна, то ПАВ гидрофобизируют ее, притягиваясь к ней своими гидрофильными участками.

При контакте двух несмешивающихся жидкостей, из которых одна является гидрофильной, а вторая гидрофобной, например вода и керосин, молекула ПАВ своей гидрофобной частью вытягивается в керосин, а гидрофильная часть взаимодействует с водой. В результате появления связывающего звена молекул ПАВ поверхностное натяжение на границе этих двух жидкостей уменьшается. На границе воды с воздухом гидрофобная часть молекулы ПАВ взаимодействует с воздухом, а гидрофильная остается в воде.

Благодаря активному изменению природы поверхностей и характеру взаимодействия между фазами появляется возможность путем сравнительно небольших добавок ПАВ изменять ход физико-химических процессов и управлять технологическими процессами.

Активность ПАВ оценивается величиной адсорбции, т. е. избытка ПАВ на поверхности раздела по сравнению с общей концентрацией в растворе. Адсорбция ПАВ в поверхностном слое вызывает понижение поверхностного натяжения σ . Связь между поверхностным натяжением и адсорбцией Γ для сильно поверхностно-активных ПАВ определяется уравнением Гиббса

$$\Gamma = \frac{c}{RT} \cdot \frac{d\sigma}{dc}, \quad (37)$$

где c — концентрация вещества в одной из фаз, образующих поверхность раздела (молярная); R — газовая постоянная; T — абсолютная температура в $^{\circ}\text{K}$.

Высокоэффективные ПАВ, например олеат натрия, снижают поверхностное натяжение воды на границе с воздухом с 72,8 до 25—35 дин/см², причем концентрация ПАВ в поверхностном слое оказывается в десять тысяч раз больше, чем его концентрация в объеме.

Большинство химических реагентов, применяемых для регулирования свойств промысловых жидкостей, являются в той или иной степени поверхностно-активными веществами. Однако поверхностная активность большинства из них сравнительно невелика, а не-

которые являются поверхностно-инактивными. Мы будем рассматривать только сильно поверхностно-активные вещества, для которых способность резко снижать поверхностное натяжение на границе раздела фаз является основным и специфическим свойством.

Неорганические соли — электролиты (NaCl , KCl , CaCl_2) на границе вода—воздух являются поверхностно-инактивными, т. е. повышают, хотя и незначительно, поверхностное натяжение воды на границе с воздухом. Следовательно, в водных растворах электролитов вода является поверхностно-активным веществом, так как концентрируется в поверхностном слое.

Классификация поверхностно-активных веществ осуществляется по следующим признакам.

1. По химическому состоянию: неионогенные и ионогенные; последние в свою очередь подразделяются на анионоактивные и катионоактивные.

Ионогенные ПАВ в отличие от неионогенных диссоциируют в воде на анионы и катионы. При диссоциации анионоактивных веществ образуются поверхностно-активные анионы, обладающие более высоким молекулярным весом, и обычно неорганические катионы (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} и т. п.). Катионоактивные ПАВ, наоборот, диссоциируют на крупные поверхностно-активные катионы и неорганические анионы (Cl^- , SO_4^{2-}).

2. По коллоидно-структурному признаку: вещества, растворимые в данном растворителе до молекулярного или ионного состояния; вещества, растворимые до коллоидного состояния (молекулярные или ионные мицеллы) и нерастворимые в данном растворителе.

По механизму действия поверхностно-активные вещества в соответствии с классификацией П. А. Ребиндера разделены на четыре группы.

К первой группе относятся вещества, концентрирующиеся на поверхности раздела жидкость—газ (вода—воздух). Они не образуют коллоидных растворов ни на поверхности, ни в объеме. Типичными представителями ПАВ первой группы являются спирты, которые снижают поверхностное натяжение воды на границе с воздухом с 72,8 до 30—50 дин/см при 20° С.

ПАВ первой группы вызывают слабое вспенивание и поэтому применяются для образования неустойчивой пены при флотации. Эти вещества применяются в качестве пеногасителей. Механизм пеногашения заключается в том, что ПАВ первой группы вытесняют менее поверхностно-активные вещества, но содержащие пленки с более высокой структурной прочностью. Так как сами ПАВ первой группы не образуют структурированных пленок, то пузырьки газа, лишенные защиты, сливаются при столкновениях (коалесцируют) и всплывают.

Во вторую группу входят ПАВ, адсорбирующиеся на границе двух жидкостей и на границе жидкость—твердое тело. Они не образуют структур ни в объеме, ни на поверхности.

Такие вещества адсорбируются на поверхностях тел, в результате чего понижается свободная поверхностная энергия твердого тела или жидкости и облегчается возможность образования новых поверхностей. Следовательно, ПАВ второй группы являются диспергаторами. Поверхностно-активные вещества второй группы, адсорбируясь на участках поверхности твердых тел, обладающих дефектами (микротрещины, разрывы), вызывают понижение прочности тела и способствуют его разрушению. Такие ПАВ могут способствовать самопроизвольному диспергированию твердых тел в результате понижения поверхностного натяжения до очень низких значений.

Так как ПАВ второй группы не обладают структурообразующей способностью, то эти вещества, вызывая диспергирование, не могут служить стабилизаторами. В то же время они могут служить деэмульгаторами. В этом случае они вытесняют менее поверхностно-активные вещества с поверхности капелек, и так как они не образуют структурированных пленок, то облегчается коалесценция капелек эмульгированного вещества.

В третью группу входят поверхностно-активные вещества, образующие гелеобразную структуру в адсорбционном слое и в растворе и являющиеся стабилизатором суспензий, т. е. предотвращающие коагуляцию частиц. Механизм действия ПАВ третьей группы заключается в создании структурированных защитных оболочек на поверхностях частиц твердых тел и капель жидкости, препятствующих непосредственному контакту между частицами. В то же время сами защитные оболочки не связываются друг с другом, и следовательно, не происходит так называемой вторичной коагуляции.

Обычно поверхностная активность таких веществ невелика. ПАВ третьей группы образуют в растворе крупные мицеллы и макромолекулы и поэтому доступ этих молекул к микротрещинам и другим дефектам поверхности затруднен. Следовательно, ПАВ третьей группы не могут служить пептизаторами.

Четвертую группу составляют моющие вещества, которые должны обладать всеми свойствами, характерными для трех предшествующих групп ПАВ: понижать поверхностное натяжение на границе вода—воздух, гидрофилизировать и смачивать поверхности и образовывать структуры в объеме и поверхностных слоях. Следовательно, ПАВ четвертой группы являются одновременно и диспергаторами, и стабилизаторами суспензий и эмульсий. В небольших количествах ПАВ четвертой группы являются гидрофобизаторами (за исключением неионогенных), а при некотором увеличении их количества проявляют моющие свойства.

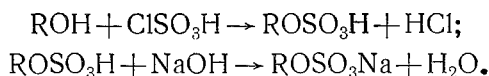
Свойства поверхностно-активных веществ зависят от соотношения между гидрофильной и гидрофобной частями. Гидрофобная часть состоит из углеводородов, гидрофильная — включает группы $-\text{COO}^-$, $-\text{SO}_3^-$, полугидрофильные остатки $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$ $-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{O}$ или многократно повторяющиеся группы, содержащие азот, $-\text{NH}_2$, $-\text{NH}^-$ и т. д.

Гидрофобные свойства молекул зависят от состава и длины углеводородной части. Обычно длина гидрофобной части молекул ПАВ равна 15—13 Å. Гидрофильные свойства зависят от величины и состава гидроксильных, карбоксильных и сульфогрупп (особенно последних), а также от полярности этих групп. Полярность характеризуется величиной электрического диполя, т. е. произведения электрического заряда на расстояние между центрами положительных и отрицательных зарядов. Карбоксильная группа обладает невысоким дипольным моментом, равным 1,51 *D*. Дипольный момент воды равен 1,84 *D*. Следовательно, у карбоксильной группы жесткая структура и незначительная растворимость в воде. Сульфонатная и сульфатная группы повышают дипольный момент и улучшают растворимость. Кроме того, сульфаты и сульфонаты не гидролизуются, что повышает химическую устойчивость самого ПАВ.

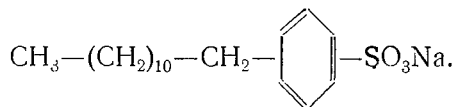
КРАТКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ПАВ.

Анионоактивные. К числу анионоактивных ПАВ относятся сульфаты первичных и вторичных спиртов, алкилбензолсульфонаты, алкилсульфонаты и сульфонаты, получаемые сульфированием ароматических углеводородов, алкиларилсульфонаты и т. п.

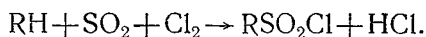
Сульфаты первичных жирных спиртов с числом углеродных атомов в цепи от 12 до 18 получают путем сульфирования серной или хлорсульфоновой кислотой



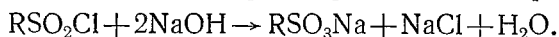
Алкилбензолсульфонаты являются смесью соединений с общей формулой $\text{RC}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na}$, где R — алкильная группа, содержащая в среднем 12—14 атомов углерода. Различают сульфонол Б (алкилбензолсульфонат), сульфонол Т (алкилтолуолсульфонат), сульфонол НП-1, сульфонол НП-2, азолят А. Строение сульфонола НП-1 можно изобразить следующей формулой:



Алкилсульфонаты (сульфонаты) получают действием газообразных хлора и сернистого ангидрида на насыщенные углеводороды (деароматизированные керосиновые фракции). При освещении реакционной массы ртутными лампами образуются хлорангидриды алкансульфоновых кислот

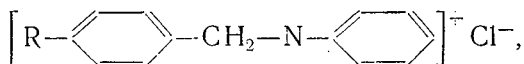


Затем их омыляют водным раствором едкого натра



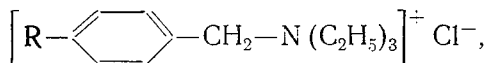
Катионоактивные. К катионоактивным соединениям относятся первичные жирные амины, четвертичные аммониевые и пиридиновые соединения. Некоторые виды катионоактивных ПАВ разработаны в СССР.

Катапин А — параалкилбензилпиридинийхлорид



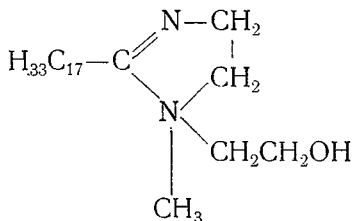
где R — алкильный остаток, содержащий 12—18 атомов углерода.

Катамин А — параалкилбензилтриэтиламмонийхлорид

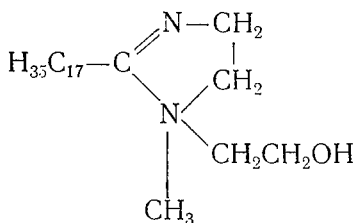


где R — алкильный остаток, содержащий 12—18 атомов углерода.

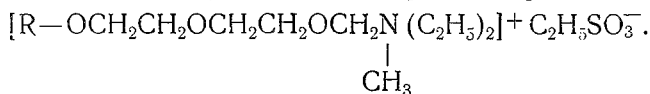
Карбозолин О — четвертичная аммониевая соль 1-оксиэтил-2-гептадецилимидазолина



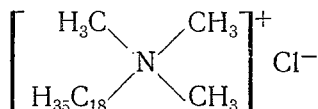
Карбозолин С — четвертичная аммониевая соль 1-оксиэтил-2-гептадецилимидазолина



Алкамон ОС-2 — четвертичные аммониевые соли диэтиламинометилдигликолевых эфиров высших жирных спиртов



Аркуад S-50 и аркуад Т-50 — производные моноалкилтриметил-четвертичного аммония — хлориды (S — соевое масло, Т — талловое масло)

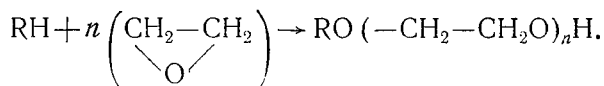


Амин С₁ — высокомолекулярный алифатический амин с нормальной алкильной цепью с 8—18 атомами углерода, получаемый на основе стеариновой кислоты.

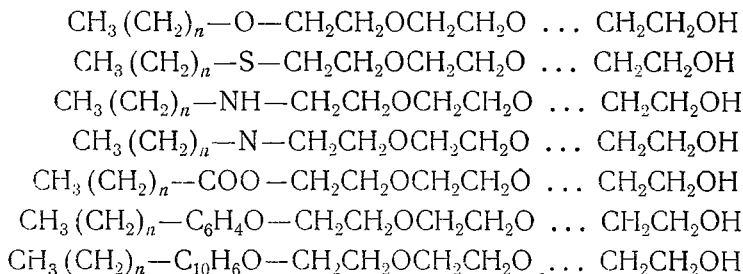
Неионогенные. В качестве исходных продуктов для получения неионогенных ПАВ используют амины, амиды жирных кислот, высокомолекулярные жирные спирты и кислоты, фенолы, алкилфенолы, меркаптаны и т. п. Получают неионогенные ПАВ путем реакции перечисленных веществ с окисью этилена или пропилена.

Ионеактивные, или неионогенные ПАВ отличаются от ионогенных отсутствием гидрофильной солеобразующей группы. Молекулы неионогенных ПАВ состоят из гидрофобной части, представляющей собой остаток молекулы амина, фенола или других углеводородов, и гидрофильной части, состоящей из цепочки звеньев —СН₂—СН₂—О—. Длину гидрофильной цепочки можно легко изменять, останавливая процесс оксиэтилирования на необходимой стадии, что позволяет в широких пределах регулировать свойства ПАВ. Отсутствие ионогенных групп повышает устойчивость вещества к действию солей, кислот и щелочей как при нормальной, так и при повышенной температуре.

Наиболее широко распространенными неионогенными ПАВ являются продукты оксиэтилирования алкилфенолов, известные под названием ОП (ОП-7, ОП-10). Реакции получения оксиэтилированных продуктов идут по схеме



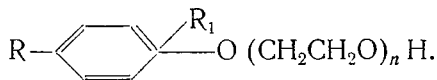
Наиболее известные неионогенные ПАВ имеют следующие составы:



Гидрофильность группы СН₂СН₂О связана с присутствием в ней эфирного кислорода, способного гидратироваться путем образования водородных связей с молекулами воды. Если же эфирный кислород расположен вблизи от гидрофобной части молекулы, т. е. если гидрофильная цепочка имеет небольшую длину, то способность к гидратации у этого кислородного атома понижается.

Рассмотрим краткие характеристики наиболее неионогенных ПАВ.

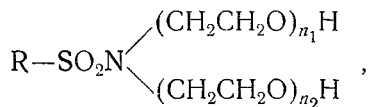
Оксиэтилированные алкилфенолы (ОП) являются продуктом реакции молей окиси этилена и смеси моно- и диалкилфенолов с алкилами C_8-C_{10}



В зависимости от числа молей окиси этилена продуктам реакции присвоены наименования: ОП-4 ($n=4$), ОП-7 ($n=7$), ОП-10 ($n=10$), ОП-20 ($n=20$) и ОП-45 ($n=45$).

Оксиэтилированные спирты: $C_{10}\text{Э}_{8,3}$; $C_{14-16}\text{Э}_{11}$; $C_{18}\text{П}_{27}$; КОСЭ_{15,5} и КОСЭ_{28,6}.

Оксиэтилированные амиды: этомид НТ-60, оксамид СТ-15 и сульфамид ОЭ-10 — оксиэтилированный сульфамид, имеющий строение



где R — остаток кислот, полученный окислением мягких парафинов,

$$n_1 + n_2 = 10.$$

Во ВНИИБТ разработан метод получения неионогенных ПАВ типа ОФ (оксиэтилированные фенолы) [26], который состоит из трех основных стадий: добавление концентрированного раствора щелочи к фенолу; сушка щелочного раствора фенола; обработка щелочного раствора фенола окисью этилена до заданной степени оксиэтилирования.

Полученные оксиэтилированные фенолы (ОФ-20, ОФ-30) отличаются меньшей поверхностной активностью, чем оксиэтилированные алкилфенолы (ОП-4, ОП-7, ОП-10), по превосходят их по способности снижать водоотдачу и вязкость глинистых растворов.

Большое влияние на условия применения и результаты при обработке промывочных жидкостей оказывает растворимость ПАВ в пресной и пластовой воде, способность снижать поверхностное натяжение и улучшать смачиваемость горных пород водой. Если ПАВ имеет небольшое число звеньев углеводородной цепи (1—3 атома С), то такие ПАВ неограниченно растворимы в воде. С увеличением числа атомов углерода до 10 растворимость повышается, а ПАВ, содержащие 11 и более атомов углерода, нерастворимы в воде. Однако повышение числа атомов углерода способствует повышению поверхностной активности вещества. Согласно правилу Дюкло—Траубе, справедливому в том случае, когда углеводородные цепи ПАВ расположены параллельно поверхности раздела фаз, т. е. лежат на ней, поверхностная активность при переходе к каждому следующему гомологу, имеющему на одно звено CH_2 больше, увеличивается в 3—3,5 раза. Поэтому задача заключается в том, чтобы подобрать такое количество звеньев, которое

обеспечивает, с одной стороны, достаточную растворимость, а с другой — высокую поверхностную активность.

Анионоактивные ПАВ, в число которых входят алкилсульфаты, моющие средства «Новость» и «Прогресс», алкилсульфонаты (сульфонат), алкиларилсульфонаты (сульфонол НП-1, азолят А, азолят Б, ДС), нефтяные ароматические сульфокислоты и их соли (контакт Петрова, НЧК), полностью растворимы в пресной воде, практически нерастворимы в керосине и выпадают в осадок с катионами поливалентных металлов.

Из катионоактивных ПАВ в пресной и пластовой воде растворяются полностью катапин А, катапин А, выравнитель А и аркваты S, Т и 2С. Частично растворим в воде карбозолин О. Амины (амин С₁, амин С₂ и амин С) не растворяются ни в пресной, ни в пластовой водах.

Растворимость в воде неионогенных ПАВ зависит от длины гидрофильной части. Поэтому хорошо растворимыми в пресной и пластовой водах являются оксиэтилированные фенолы и алкилфенолы УФЭ₈, ОП-7, ОП-10, ОП-20, ОП-45; КАУФЭ₁₄, оксиэтилированные спирты С₁₀Э_{8,3}, КОСЭ_{28,6}, С₁₈П₂₇, оксиэтилированный амид НТ-60, сульфамид ОЭ-10, оксиэтилированное производное ксилитана КС-59.

Частично растворимы в пресной и пластовой водах оксиэтилированные жирные кислоты: ОКО, ОЖК и К₁₀₋₁₆Э₆, оксиэтилированный амид СТ-15, ксилиталь С-15. Оксиэтилированные спирты ОС-20, С₁₄₋₁₆Э₁₁, С₁₄₋₁₆Э_{18,5} полностью растворимы только в пресной воде. Оксиэтилированный фенол ОП-4 растворяется в керосине, не растворяется в пластовой воде и образует коллоидный раствор в пресной воде.

Исследование влияния концентрации ПАВ в воде на поверхностное натяжение ее на границе с керосином ($\sigma=47$ дин/см) показало, что наибольшее снижение поверхностного натяжения при низких концентрациях обеспечивают неионогенные ПАВ ОП-10, С₁₀Э_{8,3} и ОЭ-10, а также катионоактивный ПАВ карбозолин О.

Таблица 21

| Наименование ПАВ | Концентрация ПАВ в % при угле смачивания кварца, град | | | | | | |
|--|---|-------|------|-----|------|-----|-----|
| | 0 | 0,025 | 0,05 | 0,1 | 0,25 | 0,5 | 1,0 |
| ОП-10 | 28 | 29 | 27 | 22 | 21 | 17 | 15 |
| С ₁₀ Э _{8,3} | — | 31 | 29 | 24 | 21 | 17 | 11 |
| Выравнитель А | — | 44 | 41 | 49 | 54 | 61 | 61 |
| Карбозолин О | — | 151 | 146 | 144 | 143 | 142 | — |
| Катапин А | 20 | 64 | 73 | 122 | 134 | 129 | 129 |

Неионогенные ПАВ в большей степени способствуют улучшению смачиваемости поверхности породы водой. Исследования влияния

ПАВ на смачивание поверхности кварца водой показали, что неионогенные ПАВ способствуют уменьшению угла смачивания кварца водой, причем наибольшее уменьшение угла смачивания достигается при использовании $C_{10}Э_{8,3}$, ОП-10, КОСЭ_{28,6} и КАУФЭ₁₄. Катионоактивные ПАВ, наоборот, увеличивают угол смачивания. В табл. 21 показано влияние концентрации некоторых ПАВ на угол смачивания кварца, помещенного в керосин, водой, содержащей ПАВ.

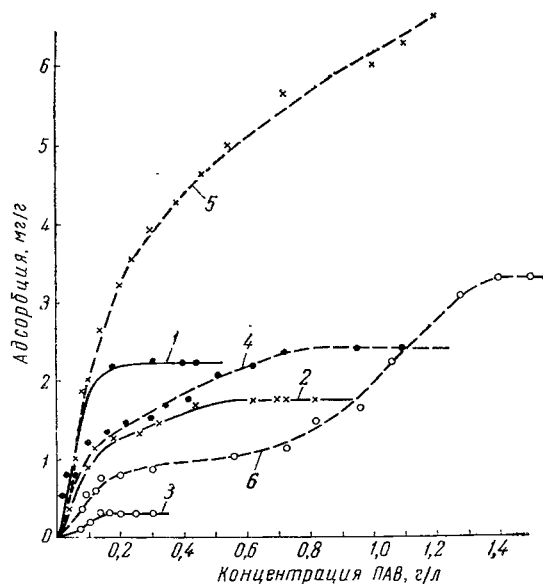


Рис. 41. Изотермы адсорбции некоторых неионогенных ПАВ на гидрофильной и гидрофобной поверхностях.

1 — оксамид СТ-15 на гидрофильной поверхности; 2 — КС-50 на гидрофильной поверхности; 3 — ОП-10 на гидрофильной поверхности; 4 — оксамид СТ-15 на гидрофобной поверхности; 5 — КС-50 на гидрофобной поверхности; 6 — ОП-10 на гидрофобной поверхности.

адсорбция которого на кварцевом песке составляет 0,66 мг/г. Предельная адсорбция катапина А составляет 9,12 мг/г, а 50%-ной смеси его с ОП-10 — только 2,04 мг/г.

ПЕНОГАСИТЕЛИ

Физико-химические способы пеногашения применяются в тех случаях, когда в промывочной жидкости присутствуют ПАВ, обладающие способностью концентрироваться на границе раздела жидкость—воздух и образовывать структурированные пленки на поверхности пузырьков воздуха, т. е. ПАВ третьей группы. Способностью вызывать пенообразование в промывочных жидкостях, кроме ПАВ третьей группы, обладают также слабо поверхностно-активные химические реагенты, получаемые на основе лигносульфонатов (ССБ, КССБ, ХССБ, ФХЛС). Промывочные жидкости, содержащие указанные ПАВ, не поддаются естественной дегазации. Механические способы дегазации, хотя и дают возможность уменьшить со-

держание газа, но незначительно. После выхода из дегазатора в промывочной жидкости вновь образуется пена. В этих случаях применяют физико-химические способы дегазации, которые основываются на следующих процессах:

введение в промывочную жидкость ПАВ первой группы, которые являются более поверхностно-активными, чем вещества, вызвавшие пенообразование, но не образуют структурированных пленок;

введение в промывочную жидкость веществ, связывающих гидрофобную часть молекул пенообразователя.

Механизм действия ПАВ первой группы заключается в вытеснении с поверхности воздушных пузырьков ПАВ, способных образовывать структурированные пленки, и локальном ослаблении пленки пузырька в точке адсорбции пеногасителя. При этом локальное ослабление пленки ведет к ее разрыву в ослабленной точке и удалению лишнего защитного слоя пузырька из промывочной жидкости.

Наиболее простой случай связывания гидрофобной части молекулы пенообразователя можно рассмотреть на примере использования в качестве пеногасителя нефти. Введение нефти способствует пеногашению только в тех случаях, когда гидрофобная часть пенообразователя более активно адсорбируется на поверхности нефти—вода, чем на поверхности воздух—вода. В этом случае при введении нефти происходит десорбция пенообразователя с поверхности пузырьков и адсорбция его на поверхности капель нефти. Пеногашение происходит, если пенообразователь более активен по отношению к вводимому веществу, чем к воздуху. Нефть не является достаточно активным сорбентом для таких пенообразователей, как ССБ и КССБ. Поэтому для дегазации промывочных жидкостей, содержащих указанные пенообразователи, используют более активные пеногасители — суспензии порошкообразной резины и полиэтилена в дизельном топливе.

Суспензия резины в дизельном топливе (РС) применяется в качестве пеногасителей при приготовлении хлоркальциевых глинистых растворов, обработанных КССБ. Для получения пеногасителя смешивают порошок резины с дизельным топливом при соотношении 1 : 10. После некоторого выдерживания суспензии благодаря набуханию резины качество пеногасителя улучшается. Исследования эффективности резиновой крошки, получаемой из отходов шиноремонтного (РКШ) и химического (РКХ) заводов, установили, что РКХ значительно эффективнее предотвращает пенообразование, чем РКШ. Расход РКШ по лабораторным данным составил 2—5%, в то время как добавка 0,5% РКХ обеспечивала эффективное пеногашение. Интересно также отметить, что эффективность пеногасителя РКХ повышалась с увеличением минерализации глинистых растворов.

Суспензия полиэтилена в дизельном топливе (ПЭС) так же, как и РС, служит пеногасителем хлоркальциевых глинистых растворов, содержащих КССБ. Приготавливается так же, как и РС.

В качестве пеногасителей применяют газойлевый контакт (ГК), нейтрализованный черный контакт (НЧК), черный контакт (ЧК), сивушное масло (СМ), эмульсию сивушного масла в воде (ЭСМ), кальциевый мылонафт, soapсток, альфанол-79, карболинеум и полиметилсилоксан (ПМС).

Кальциевый мылонафт (кальциевая соль нафтенных кислот) получают при взаимодействии натриевого мылонафта, являющегося отходом нефтеперерабатывающих заводов, и извести. В промышленных условиях пеногаситель получают путем перемешивания в глиномешалке натриевого мылонафта и керосина в соотношении 1 : 1. После перемешивания в глиномешалку добавляют известь в виде пушонки или известкового молока в количестве, эквивалентном содержанию нафтенных кислот. Перемешивание продолжают до выпадения на дно глиномешалки кальциевых солей нафтенных кислот. Осадок отделяют от жидкой фазы, промывают водой и вновь растворяют в керосине или соляровом масле.

Сухой пеногаситель получают путем взаимодействия натриевого мылонафта и пушонки (без растворения в керосине) при перемешивании. Полученный продукт высушивают при 110°С. Расход данного пеногасителя на одну обработку глинистого раствора достигает 1% от объема промывочной жидкости.

З. Ф. Фоменко и др. [103] рекомендуют использовать в качестве пеногасителей **спиртовые масла карболинеум**, являющиеся отходом лесохимических заводов. По эффективности карболинеум почти не отличается от сивушных масел.

Соапсток является отходом маслозаводов, производящих рафинирование растительных масел. Хлопковый soapсток в отличие от подсолнечного и касторового достаточно ферментативно устойчив. Soapсток по своей поверхностной активности значительно превосходит такой известный пеногаситель, как НЧК. Соответственно и расход soapстока в сотни раз меньше, чем НЧК. Использование soapстоков совместно с ССБ и КССБ в тресте Каширнефтегазразведка позволило избежать образования пены в глинистом растворе. Расход soapстока составляет 0,3—0,5% от объема ССБ или КССБ. Soapсток наиболее целесообразно добавлять вместе с ССБ или КССБ.

Пеногасители на основе синтетических высших жирных спиртов выпускаются промышленностью под маркой альфанол-79 и ВМС-12 [91]. В состав альфанола-79 входят гептиловый, октиловый и пониловый спирты (от C₇ до C₉). Альфанол-79 содержит 12—14% гидроксильных групп, имеет коэффициент омыления и кислотное число не более 1,0. Двадцатипроцентный раствор альфанола-79 в дизельном топливе называют П-79.

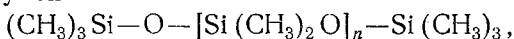
Расход П-79 составляет от 0,5 до 1,0% от объема глинистого раствора и в пересчете на сухое вещество в 10 раз меньше, чем расход сивушного масла. При использовании П-79 в качестве пеногасителя, по данным [54], значительно сокращается стоимость химической обработки. Лабораторные исследования и промышленные

испытания показали, что П-79 эффективно гасит пену как в слабо-минерализованных, так и в высокоминерализованных растворах, содержащих от 5 до 20% КССБ.

ВМС-12 представляет собой раствор алкилсульфонатов высокомолекулярных спиртов. Он выпускается в виде пасты, содержащей до 10% алкилсульфонатов, до 10% несурфированных соединений, до 20% сульфата натрия и воду. По свосму действию ВМС-12 близок к П-79, но ВМС-12 более эффективен при высоком содержании катионов кальция и магния в промывочной жидкости. Лучшие результаты получают при одновременном введении КССБ и ВМС-12, причем для первичной обработки рекомендуется [29] вводить 0,5% ВМС-12, а при повторных — 0,1—0,2% ВМС-12.

Особенно эффективен в качестве пеногасителя **полиметилсилоксан (ПМС)**. Добавки этого пеногасителя в количестве около 0,001% способствуют полному удалению пены. В УкрНИИГазе разработан способ гашения пены, заключающийся в том, что в желобной системе устанавливаются одна или несколько деревянных перегородок, предварительно смазанных полиметилсилоксаном. Таким путем достигается хорошее гашение пены при небольшом расходе реагента.

Полиметилсилоксан представляет собой линейный полимер с общей формулой



где $n \approx 2000$.

Полиметилсилоксановые жидкости имеют пологую кривую зависимости вязкости от температуры; вязкость их может колебаться в широком интервале от 0,65 до $2 \cdot 10^6$ сст. Применяться они могут при рабочих температурах от 70 до 200°С, являются ПАВ, обладают гидрофобными свойствами.

При смешивании ПМС с 10%-ным раствором хозяйственного мыла и глинистым раствором в соотношении 13 л ПМС-7000, 70 л мыльного раствора и 800 л вязкого глинистого раствора с $\gamma = 1,18$ гс/см³ с последующим разбавлением водой до общего количества 1500 л образуется пеногасящая эмульсия. Такая эмульсия добавляется в глинистый раствор перед обработкой его КССБ и позволяет предупреждать образование пены в течение длительного срока.

Оксисленный парафин растворяют в дизельном топливе в соотношении 1:1 и получают пеногаситель ОКП-50. ОКП-50, добавляемый в количестве 0,5—2,0%, является эффективным пеногасителем глинистых растворов, обработанных КССБ.

В. Д. Малеванский и Е. П. Охрименко [52] провели сравнительные испытания 14 различных пеногасителей по методике, заключающейся в следующем.

1. Приготовление суспензии из часовъярской глины с вязкостью 25 с.

2. В приготовленную суспензию вводили NaCl или CaCl₂ до содержания растворенных солей в фильтрате соответственно 11,5 или 0,5%.

3. Обрабатывали минерализованные суспензии КССБ в количестве 15% по объему (Грозненская КССБ с $\gamma=1,12$ гс/см³) и пеногасителем в количестве 1% (за исключением ПМС, дозировка которого составляла 0,1--0,01%). Крошка резины, полиэтилен, полиамид, стеарат алюминия и стеарокс-6 смешивали предварительно с дизельным топливом в соотношении 1:10, а остальные гидрофобные пеногасители в соотношении 1:4.

4. Вспенивали образцы испытуемых глинистых растворов объемом по 200 мл в открытых стаканах с помощью высокооборотной мешалки (5500 об/мин) в течение 5 мин при погружении лопастей на 2 мм под уровень жидкости.

Проведенные сравнительные испытания позволили сделать следующие выводы об эффективности пеногасителей.

В глинистых растворах, минерализованных NaCl, по активности в сторону ее убывания исследованные пеногасители можно расположить в следующий ряд по группам, близким по активности:

первая группа — полиэтилен, крошка резины, полиамид, кальциевый мылонафт (АМ-1);

вторая группа — высшие синтетические жирные кислоты (ВСЖК), фракции C₁₀—C₁₆, СЖК С₄ и выше, алюминиевые мыла гудронов (АГ-3), стеарокс-6;

третья группа — дибutilфталат, хлопковый soapсток, кальциево-натриевые мыла гудронного комплекса (АГ-2), кальциево-натриевые мыла СЖК маслорастворимых сульфонов (НГВ-1), крошка шинной резины, карболинеум, эмульсия ПМС-1000А, сивушное масло.

При минерализации CaCl₂ состав групп несколько изменяется: первая группа — стеарат алюминия, полиамид, полиэтилен, АМ-2, ВСЖК четных фракций C₈—C₁₆;

вторая группа -- НГВ-1, АГ-2, крошка шинной резины, хлопковый soapсток;

третья группа — СЖК С₄ и выше, C₂₀ и выше, карболинеум, АГ-3, крошка резины, эмульсия ПМС-1000А, кальциевые мыла нафтеновых кислот, сивушное масло.

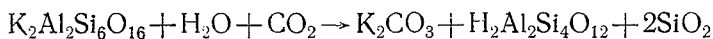
Авторы [52] отмечают, что наиболее активными как при хлор-кальциевой, так и при хлорнатриевой минерализации являются стеарат алюминия, полиэтилен и полиамид, но в связи с их высокой стоимостью и дефицитностью считают целесообразным использование резиновой крошки.

ГЛИНЫ, ГЛИНОПОРОШКИ И УТЯЖЕЛИТЕЛИ

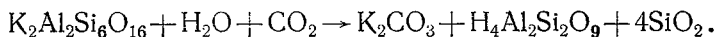
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГЛИНИСТЫХ ПОРОД

Глинистые породы составляют значительную часть разреза бурящихся скважин во многих нефтегазовых районах, но даже в тех районах, где мощность глинистых пород невелика, они оказывают большое влияние на условия бурения. Глины являются основным материалом для приготовления глинистых растворов.

Глины образуются в результате процессов разложения и химического изменения пород (силикатов, карбонатных пород, продуктов вулканического происхождения). Например, выветривание ортоклаза может происходить по следующим схемам:



или



Образующиеся подобным путем глинистые минералы переносятся водой и откладываются на дне водоемов (рек, морей, озер), где подвергаются действию различных химических веществ и давления отложившихся сверху осадков. Для большинства глинистых пород существование начинается с состояния ила, в котором свыше 85% объема составляют пустоты, заполненные водой. Процесс формирования глинистых пород заключается прежде всего в уплотнении этих осадков под влиянием силы тяжести вышележащих отложений, толщина, а следовательно, и вес которых возрастают в процессе накопления.

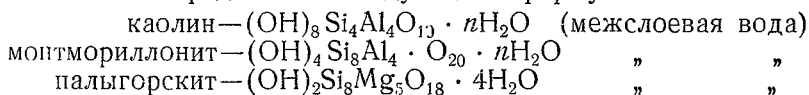
Вместе с уплотнением протекает процесс повышения прочности — упрочнение, являющееся следствием как сближения между собой частиц, так и влияния кристаллизации солей из растворов, образования химических связей, перекристаллизации и т. д. Уплотнение глинистых пород в значительной степени зависит от тектонических процессов. Так, например, глины в юрских отложениях Русской платформы имеют пористость порядка 50%, а в пределах Кавказа они превратились в глинистые сланцы с пористостью порядка 5%.

Из общего объема осадочных пород Земли, достигающего 340 млн. км³, на долю глинистых пород приходится 270 млн. км³, или около 70%. К числу глинистых пород относятся глины, лёссы, суглинки, аргиллиты и т. п. Глинистые породы состоят из смеси большого числа разнообразных минералов и примесей и отличаются от других горных пород специфическими свойствами, из которых наиболее важными являются пластичность, набухаемость, гидрофильность и способность диспергироваться в воде на мельчайшие частички.

В химическом отношении глины представляют собой водные алюмосиликаты.

По минералогическому составу глины делятся на несколько групп, отличающихся друг от друга химическим составом и структурой кристаллической решетки. Наиболее важными и широко распространенными группами минералов являются: монтмориллонит, каолин, гидрослюда, палыгорскит.

Химический состав каолина, монтмориллонита и палыгорскита может быть представлен следующими формулами:



Одним из определяющих признаков глинистых минералов является отношение $SiO_2 : R_2O_3$ (где $R—Al, Fe$). Это отношение для каолина равно 2, для монтмориллонита равно или больше 4, для палыгорскита 2,1—2,5 [60]. Отношение $SiO_2 : R_2O_3$ является также

одним из показателей способности глинистых пород набухать и диспергироваться при взаимодействии с водой. Чем больше это отношение, тем сильнее проявляются гидрофильные свойства глинистых пород, тем сильнее набухают и распускаются в воде глины.

Как известно [60], кристаллические решетки глинистых минералов состоят в основном из двух структурных единиц: глинозема и гидрата кремнезема. Отдельные кристаллы монтмориллонита содержат 50—100 силикатных слоев, примыкающих друг к другу. Толщина пластинок каолина достигает 0,1—0,5 мм, в то время как толщина пластинок бентонита не превышает 1—3 мкм.

Кристаллическая решетка монтмориллонита (рис. 42) представляет собой сочленение двух тетраэдрических и одной октаэдрической сеток. Они образуют общие плоские слои, которые непрерывны в направлении координатных осей a и b и ограничиваются дефектами решетки. Расстояние от поверхности одного слоя до поверхности другого, включая и толщину самого слоя, обозначается через C . Расстояние между слоями может уменьшаться или увеличиваться в зависимости от состава катионов, замещающих водород в наружных гидроксильных группах. Катионы $Ca^{2+}, Mg^{2+},$

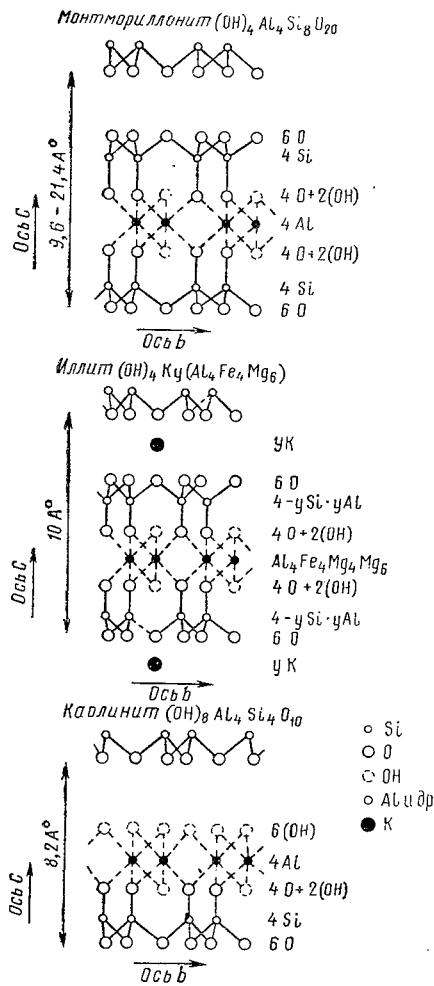


Рис. 42. Кристаллические решетки монтмориллонита, иллита и каолина.

Fe^{3+}, Al^{3+} и другие способны связывать между собой соседние слои, препятствуя увеличению расстояния C между слоями. Если же катионы наружных гидроксидов замещаются одновалентными металлами, то связь между слоями нарушается, и слои могут быть разобщены. Обычно глинистые минералы имеют смешанный состав катионов, в основном натрия и кальция. В этом случае между

слоями существует гибкая связь, допускающая увеличение расстояния между слоями (пакетами) при проникновении в межпакетное пространство молекул воды. Молекулы воды входят в промежутки между элементарными ячейками и раздвигают их. При этом расстояние между элементарными ячейками может увеличиваться до 20 Å. Чем меньше поливалентных катионов содержится в обменном комплексе минерала, тем свободнее раздвигается кристаллическая решетка в направлении оси *c*. По данным М. С. Мерабишвили [54], бентониты, содержащие менее 30% кальция в составе обменного комплекса, имеют дисперсность, близкую к максимальной для данной группы.

Кристаллы палыгорскита (рис. 43) состоят из двойных цепочек (лент) кремнекислородных тетраэдров состава $[\text{Si}_4\text{O}_{11}]^{6-}$, спаренных таким образом, что в плане они образуют правильные гексагональные кольца [60]. Обе ленты соединяются между собой катионами: магнием, алюминием или железом.

Основная часть адсорбированной воды у палыгорскитов размещается внутри кристаллов, поверхность каналов которых составляет значительную часть поверхности палыгорскита. Палыгорскит имеет жесткую структурную решетку и поэтому может адсорбировать воду, не увеличиваясь в объеме.

У монтмориллонита вода также проникает в межслоевое пространство кристаллов глинистых частиц, причем вначале образуется мономолекулярный слой воды, а затем число слоев молекул воды увеличивается, что приводит к увеличению расстояния *S* между поверхностями элементарных слоев от 3 до 10 и даже 20 Å. При этом в соответствующее число раз увеличивается и объем глины.

При исследовании гидрослюды Черкасского месторождения установлено методом малоугловой рентгенографии, что размеры частиц гидрослюды составляют примерно 26 Å, форма неправильная, слегка округлая, микроагрегаты достигают величины 0,01—0,05 мк. Емкость обмена черкасской гидрослюды составляет 26—30 мг-экв/100 г. Величина эффективной удельной поверхности, вычисленная из изотерм сорбции бензола, метанола и воды, достигает 150 м²/г. Количество молекулярно связанной воды составляет 1,8—2,2 ммоль/г. Эффективная удельная поверхность (по данным [9]) составляет (в м²/г): для горбского монтмориллониткаолинита — 406, палыгорскитового глинопорошка — 472, отмученного палыгорскитового глинопорошка — 883, серых аргиллитов — 231, молотого мела — 48,6.

Атомы кремния и алюминия, входящие в кристаллическую решетку глинистых минералов, могут быть замещены другими атомами. Обычно замещение в кристалле одних атомов другими происходит в тех случаях, когда эти атомы имеют сходные размеры и одинаковую валентность. Для глинистых минералов, так же как и для других силикатов (цеолиты, полевые шпаты и др.), валентность имеет меньшее значение. Так, кремний может замещаться алюминием. В свою очередь алюминий может замещаться элемен-

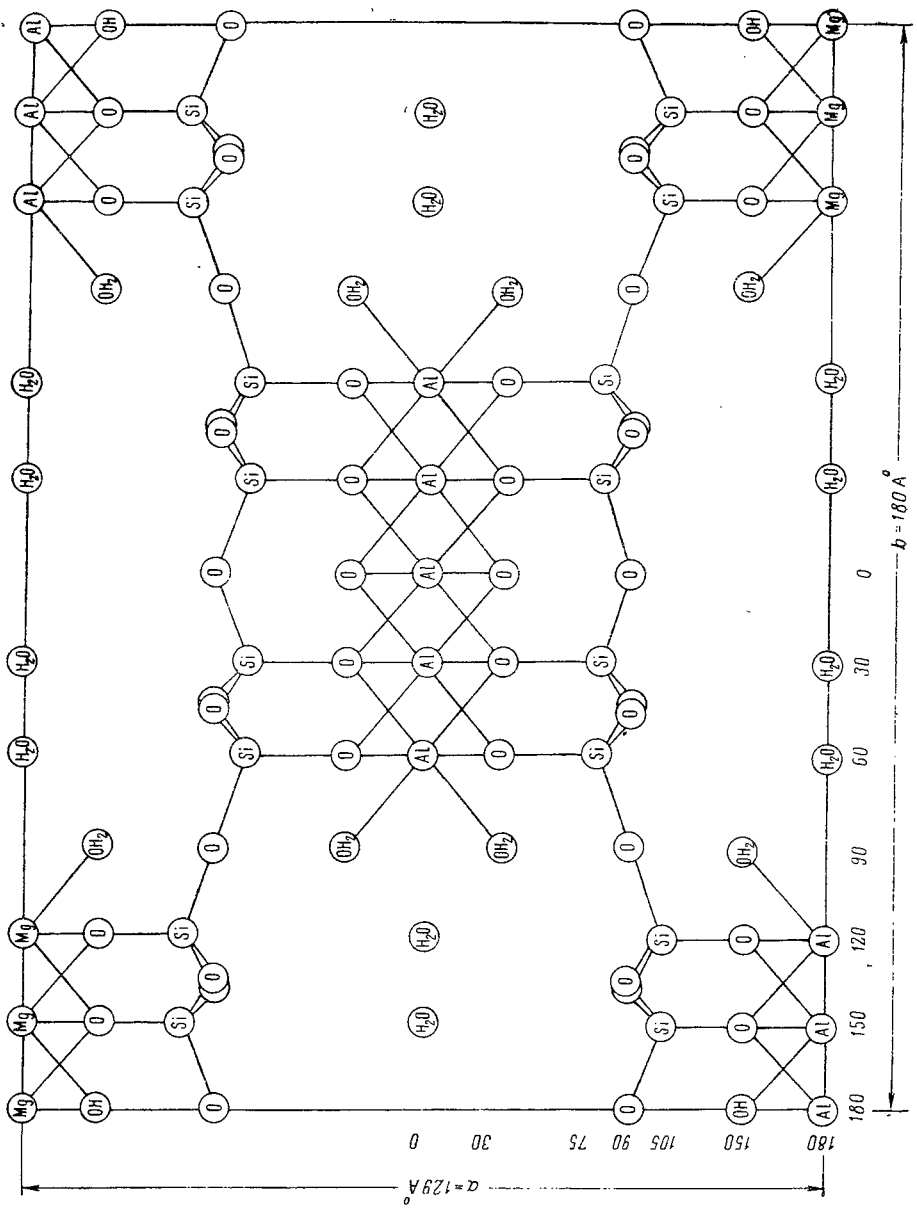


Рис. 43. Кристаллическая решетка палыгорскита.

тами с меньшей валентностью, например, магнием и реже другими катионами. В этом случае частички глины для компенсации ненасыщенной валентности могут адсорбировать из водных растворов свободные катионы, которые уже не входят в состав кристаллической решетки, а имеют ионную связь с глинистой частичкой. Такие катионы могут замещаться другими свободными катионами в водных растворах и поэтому называются обменными катионами или обменными ионами. Каждая глина обладает определенной обменной емкостью обменных ионов, т. е. вполне определенной обменной емкостью.

Обменной емкостью называется способность глины связывать определенное количество катионов, причем одни катионы могут быть частично или полностью заменены другими в эквивалентных количествах. Обменная емкость глинистых минералов измеряется в миллиграмм-эквивалентах на 100 г глины. Для наиболее распространенных глинистых минералов обменная емкость составляет: каолина 3—15, монтмориллонита 60—100, палыгорскита 20—30.

Обменный комплекс природных глин очень редко обладает одноименными катионами, поэтому различают глинистые породы, обменный комплекс которых составлен в основном натрием или кальцием. В этом случае говорят, что эта глина натриевая или кальциевая. Если в составе обменного комплекса глины содержится 60—70% ионов натрия, то такую глину называют натриевой.

Глины, у которых в обменном комплексе преобладают кальций и другие двух- и трехвалентные металлы, меньше набухают и медленнее диспергируются в воде, натриевые глины, наоборот, больше набухают, быстрее диспергируются, и конечный размер частичек натриевых глин значительно меньше, чем кальциевых.

По данным А. М. Байрамова и А. К. Мискарли, замещение катионов Na^+ катионами Ca^{2+} способствует повышению среднего диаметра глинистых частиц с 7,25 до 25,50 мк при уменьшении удельной поверхности с 18 900 до 10 536 $\text{см}^2/\text{г}$ и уменьшении содержания коллоидной фракции с 53 до 26%.

Таблица 22

| Глинистый минерал | Эффективная удельная поверхность, $\text{м}^2/\text{г}$ | Теплота смачивания, кал/г | Максимальная адсорбция сапала, мг/г | Коэффициент набухания, по Жигачу и Ярову |
|--|---|---------------------------|-------------------------------------|--|
| Горбский монтмориллонит-каолинит | 406,0 | 11,70 | 276,0 | 1,47 |
| Черкасский палыгорскит | 472,0 | 13,60 | 440,0 | 4,18 |
| Тонкодисперсная фракция палыгорскита . . | 833,0 | 24,00 | 725,0 | 5,92 |
| Серые аргиллиты (смесь монтмориллонита и гидрослюда) | 213,0 | 6,15 | 177,0 | 0,82 |
| Коричневые аргиллиты (гидрослюда) | 39,9 | 1,15 | 125,0 | 0,01 |
| Мел | 48,6 | 1,40 | 18,5 | 0 |

Установлено, что с увеличением теплоты смачивания и удельной поверхности глин возрастает адсорбция неионогенных ПАВ (табл. 22).

ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ГЛИН

Глины и глинопорошки, используемые для приготовления и регулирования свойств промывочных жидкостей, обычно состоят из смеси различных глинистых минералов (монтмориллонита, гидрослюда, палыгорскита, каолинита и др.), но существуют месторождения с мономинеральным или близким к мономинеральному составом. К числу мономинеральных относятся аскангель, саригюх, черкасский бентонит, черкасский палыгорскит и др.

Бентониты получили большое распространение в нефтедобывающей промышленности. Бентонитами принято называть такие глины, в которых содержание минералов монтмориллонита и бейделлита превышает 75% и которые образовались из изверженных пород и вулканических пеплов. Иногда бентонитами условно называют глинистые породы, содержащие в основном минерал монтмориллонит, но не имеющие вулканического происхождения.

Бентониты принято подразделять на щелочные бентониты, щелочноземельные бентониты, щелочные суббентониты и щелочно-земельные суббентониты. В составе обменной емкости щелочных бентонитов преобладают одновалентные металлы Na^+ и K^+ . Щелочные бентониты хорошо набухают, увеличиваясь в объеме в несколько раз, суспензии щелочных бентонитов характеризуются высокой тиксотропностью и высоким осмотическим давлением. При сравнительно низкой концентрации в воде (6—8%) щелочные бентониты образуют высоковязкие суспензии, что делает применение натриевых бентонитов в бурении чрезвычайно экономически выгодным. В отличие от суббентонитов коллоидно-химические свойства бентонитов не изменяются после кипячения их с 25%-ной серной кислотой в течение 30 мин с последующей промывкой и обработкой хлористым натрием.

Щелочные бентониты могут переходить в щелочноземельные при обработке их растворами щелочноземельных металлов. Щелочноземельные (кальциевые) бентониты в естественном виде не обладают особыми преимуществами по сравнению с полиминеральными глинами, но после перевода их в натриевую форму (путем обработки кальцинированной содой) приобретают положительные свойства натриевых бентонитов. Щелочноземельные бентониты имеют низкое осмотическое давление, слабо набухают и слабо диспергируются в воде. Устойчивые водные суспензии из щелочноземельных бентонитов могут образоваться при их более высоких концентрациях.

Щелочные и щелочноземельные суббентониты отличаются от соответствующих бентонитов менее выраженными коллоидными свойствами и меньшей набухаемостью. При кипячении их с серной кислотой 25%-ной концентрации и последующей обработке NaCl

суббентониты в отличие от бентонитов резко теряют первоначальные свойства.

В буровой практике США принято делить глины на бентонитовые и «прочие», хотя В. Ф. Роджерс [80] приводит и другую классификацию, основанную на величине выхода глинистого раствора вязкостью 15 спз из 1 т глины. Классификация В. Ф. Роджерса приведена в табл. 23.

Таблица 23

| Тип глины | Расход глины на приготовление 1 м ³ глинистого раствора, т | Выход глинистого раствора вязкостью 15 спз из 1 т глины, м ³ |
|-----------------------------------|---|---|
| Бентонит | 0,07 | 14,3 |
| Суббентонит | 0,105 | 9,5 |
| Глина среднего качества | 0,31—0,13 | 3,2—7,9 |
| Низкосортная глина | 1,25—0,31 | 0,8—3,2 |

Р. Грим [27] приводит более подробную характеристику месторождений глин, используемых для приготовления глинистых растворов в США (табл. 24).

Таблица 24

| Глинистый материал | Выход глинистого раствора вязкостью 15 спз из 1 т глины, м ³ | Твердые вещества в остатке на фильтре, % | Водоотдача по АНИ, см ³ | pH |
|--|---|--|------------------------------------|-----|
| Гекторит (Калифорния) | 23,0 | 6,5 | 7 | 8,6 |
| На-монтмориллонит (Вайоминг) | 18,0 | 10,0 | 11 | 8,2 |
| Са-монтмориллонит (Калифорния) | 11,2 | 16,0 | 15 | 8,7 |
| Са-монтмориллонит (Техас) | 2,6 | 50,0 | 11 | 7,5 |
| Иллит (Иллинойс) | 1,9 | 67,0 | 57 | 7,4 |
| Каолин (Джорджия) | 2,0 | 70,0 | 190 | 7,0 |
| Аттапульгит (Джорджия) | 15,1 | 27,0 | 105 | 7,1 |
| Галлуазит (Колорадо) | 2,5 | 60,0 | 35 | 7,7 |

Характеристики некоторых глин и глинопорошков, используемых для приготовления глинистых растворов в СССР, показаны в табл. 25 и 26. Анализируя данные о применении глин и глинопорошков для приготовления глинистых растворов, можно сделать вывод, что основным показателем, определяющим качество глины, является расход ее на приготовление 1 м³ промывочной жидкости или (что одно и то же) выход глинистого раствора из 1 т глины. Можно также заметить, что большой выход глинистого раствора

Таблица 25

| Глина | Основные параметры глинистого раствора | | | | | Расход глины на приготовление 1 м ³ глинистого раствора, т |
|-------------------------|--|----------|----------------------------------|-------------------------------------|---------------------|---|
| | V , см ³ | K , мм | θ_1 , мгс/см ² | θ_{10} , мгс/см ² | Содержание песка, % | |
| Биклянская | 25 | 5 | 30 | 50 | 4,0 | 0,350 |
| Талаевская | 21 | 4 | 60 | 80 | 3,0 | 0,325 |
| Надворнянская | 28 | 7 | 100 | 150 | 9,0 | 0,723 |
| Соломская | 28 | 4 | 80 | 135 | 4,0 | 0,715 |
| Горбская | 21 | 4 | 70 | 90 | 0,2 | 0,184 |
| Локбатанская | 35 | 5 | 50 | 80 | 6,5 | 0,471 |
| Хабльская | 15 | 3 | 180 | 210 | 4,0 | 0,878 |
| Майкопская | 29 | 4 | 110 | 130 | 4,0 | 0,52 |
| Саригюхская | 14 | 1 | 73 | 75 | 0,2 | 0,072 |

Таблица 26

| Глинопорошок | Основные параметры глинистого раствора | | | | | Расход глинопорошка на приготовление 1 м ³ глинистого раствора, т |
|---------------------------------------|--|----------|----------------------------------|-------------------------------------|---------------------|--|
| | V , см ³ | K , мм | θ_1 , мгс/см ² | θ_{10} , мгс/см ² | Содержание песка, % | |
| Аскангель | 8 | 1 | 70 | 90 | 2 | 0,110 |
| Альметьевский | 24 | 4 | 60 | 80 | 4 | 0,350 |
| Биклянский | 26 | 5 | 80 | 100 | 3 | 0,380 |
| Ильского завода (смешанный) | 17 | 33 | 90 | 120 | 2 | 0,220 |
| Нефтебадский | 30 | 5 | 95 | 95 | 4 | 0,570 |
| Часовъярский | 36 | 5 | 60 | 65 | 4 | 0,350 |
| Черкасский бентонитовый | 10 | 1 | 90 | 100 | 1 | 0,080 |
| Черкасский солеустойчивый | 20 | 2 | 80 | 100 | 1 | 0,250 |

дают бентонитовые глины. Однако и между бентонитами имеется довольно существенная разница. Так, калифорнийский гекторит дает 23 м³ из 1 т глины, вайомингский — 18 м³, саригюхский — 14 м³, а техасский — всего 2,6 м³. Как видим, принадлежность к бентонитам не всегда определяет качество глины.

А. И. Золотарева и др. [38] установили, что химическая активация горбского и городищенского глинопорошков позволяет значительно улучшить коллоидно-химические, структурно-механические и фильтрационные свойства глинистых растворов. Это способствует снижению расхода глинопорошков при бурении. По эффективности влияния изученные [38] реагенты располагаются в следующем порядке: фтористый натрий, кальцинированная сода, пирофосфат натрия, каустическая сода, триполифосфат натрия, сульфат натрия. В промышленных условиях лучше пользоваться кальцинированной

содой, оптимальная добавка которой для горбской глины составляет 3%, а для городищенской — 2%. Возможность использования различных глин и глинопорошков для приготовления глинистых растворов и оценка их технологических свойств могут осуществляться по следующим основным технологическим показателям, которые в свою очередь зависят от минералогического состава, величины и состава обменного комплекса глин.

1. Расход на приготовление 1 м³ глинистого раствора или выход глинистого раствора из 1 т глины.

2. Содержание песка в глинистом растворе, т. е. количество нерастворившихся частиц.

3. Водоотдача глинистого раствора с нормальной концентрацией глины (нормальной концентрацией считается такая, при которой вязкость глинистого раствора составляет 25 ± 1 с).

4. Солеистость необработанного глинистого раствора с нормальной концентрацией глины.

Водоотдача необработанного глинистого раствора на пресной воде сравнительно легко регулируется и поэтому при выборе глины не имеет столь существенного значения, как расход глины и содержание песка. Однако расход глины и водоотдача связаны между собой: чем меньше расход глины, тем меньше водоотдача и наоборот. Поэтому при выборе сырья отдают предпочтение тем глинам, которые обеспечивают более низкую водоотдачу при одинаковом расходе глины на приготовление 1 м³ глинистого раствора. В зависимости от расхода для приготовления 1 м³ глинистого раствора с нормальной вязкостью (25 ± 1 с по СПВ-5) целесообразно разделить глины (глинопорошки) на четыре сорта. Глинопорошки и глинистые растворы должны иметь показатели, соответствующие приведенным в табл. 27.

Т а б л и ц а 27

| Сорт | Расход глинопорошка на приготовление глинистого раствора, кгс м ³ | Удельный вес глинистого раствора вязкостью 25 ± 1 с по СПВ-5, гс/см ³ |
|------|--|--|
| I | До 120 | До 1,07 |
| II | 120—250 | 1,07—1,15 |
| III | 250—400 | 1,15—1,25 |
| IV | > 400 | 1,25 |

Примечания. 1. Глинопорошок должен иметь влажность не более 7%, тонкость помола — остаток на сите № 0075 не более 10%. 2. Глинистый раствор должен содержать не более 4% песка.

Определение тонкости помола глинопорошков целесообразно производить мокрым способом. Для этого берут сита № 05 и № 0075 (с размерами отверстий соответственно 0,5 и 0,075 мм), смачивают их водопроводной водой и устанавливают сито № 05 над ситом

№ 0075. Затем отвешивают 10 г исследуемого глинопорошка, высыпают его на верхнее сито и промывают слабой струей воды (из промывалки) в течение 5—7 мин. После этого снимают сито № 05, смывают с него остаток в чашку, которую помещают в сушильный шкаф, сито № 0075 промывают еще в течение 5—7 мин и также смывают остаток в чашку, которую помещают в сушильный шкаф. После высушивания остаток глинопорошка взвешивают с точностью до 0,1 г и рассчитывают в процентах к первоначальной навеске.

Определение влажности производят двумя способами.

1. Навеску 50 г глинопорошка (с точностью до 0,1 г) помещают в сушильный шкаф в открытом металлическом или стеклянном сосуде. Толщина слоя не должна превышать 10 мм. Высушивают при температуре $100 \pm 5^\circ \text{C}$, пока разность между двумя последовательными взвешиваниями не будет превышать 0,1 г. Первое взвешивание производят не ранее чем через 6 ч, повторные — через каждый час. Для контрольного взвешивания образец вынимают из сушильного шкафа, охлаждают в эксикаторе с безводным хлористым кальцием или серной кислотой (концентрация не менее 94%, удельный вес $1,84 \text{ г/см}^3$) и взвешивают. Содержание влаги n_v (в процентах) вычисляют с точностью до 1% по формуле

$$n_v = \frac{P - P_1}{P} \cdot 100, \quad (38)$$

где P — вес влажного образца; P_1 — вес высушенного образца.

2. Для ускорения определения влажности 10 г глинопорошка помещают в медную или алюминиевую чашку, чтобы толщина слоя не превышала 2 мм, и нагревают инфракрасной лампой, находящейся на расстоянии 15 см от поверхности порошка. Взвешивания производят через каждые 5 мин до постоянства веса. Расчет ведут по вышеприведенной формуле.

Солестойкость глины целесообразно определять путем добавления 20% поваренной соли в глинистый раствор, имеющий вязкость 25 ± 1 с. Если при этом соленый глинистый раствор отвечает приведенным ниже требованиям, то данную глину считают солестойкой:

а) вязкость соленого глинистого раствора не должна превышать вязкость пресного раствора более чем на 15 с и не должна уменьшаться при повторной проверке через трое суток;

б) водоотдача соленого глинистого раствора не должна превышать водоотдачу пресного раствора более чем на 30%.

Для проверки солестойкости берут 400 г солеустойчивой глины или глинопорошка, смешивают с равным по весу количеством воды и оставляют в покое на 30 мин. Затем полученный глинистый раствор размешивают с помощью механической пропеллерной мешалки со скоростью вращения 500—800 об/мин в течение 1 ч. После размешивания вязкость раствора разбавлением водой доводят до $25 \pm$

± 1 с и определяют основные параметры. Для определения солеустойчивости в оставшийся глинистый раствор вводят 20% NaCl, перемешивают в течение 15 мин и вновь определяют параметры. Через трое суток повторяют измерения. Параметры глинистых растворов, приготовленных из солестойких глин, мало изменяются при увеличении концентрации соли. В табл. 28 показаны основные параметры глинистого раствора из солестойкого черкасского палыгорскита.

Т а б л и ц а 28

| Основные параметры | Без соли | С добавкой 20% соли | Изменение, % |
|---------------------------------------|----------|---------------------|--------------|
| Вязкость, с | 25 | 28 | 12 |
| Водоотдача, см ³ | 24 | 25 | 4 |

Следует отличать истинную солестойкость от временной. Некоторые глины проявляют удовлетворительную солестойкость сразу же после добавления соли, однако параметры глинистого раствора, в котором содержится соль, ухудшаются во времени. Такие глинистые растворы не стабильны, что может быть обнаружено при повторном определении параметров через трое суток.

УТЯЖЕЛИТЕЛИ

Глинистые растворы, приготовленные из наиболее распространенных глин, имеют удельный вес 1,15—1,25 гс/см³. Если используются высококачественные бентониты, то можно приготовить глинистый раствор с удельным весом 1,05—1,08 гс/см³. Некоторые типы глин (нефтеабадская в Средней Азии и лепрозорская в Краснодарском крае) обеспечивают получение глинистого раствора с удельным весом 1,40—1,45 гс/см³ без применения специальных утяжелителей. В остальных случаях, когда необходим глинистый раствор с более высоким удельным весом, используют инертные порошкообразные материалы, которые добавляют в промывочную жидкость для повышения ее удельного веса. Такие порошкообразные материалы называют утяжелителями, а процесс повышения удельного веса промывочной жидкости — утяжелением.

В настоящее время в качестве утяжелителей используют барит, гематит, магнетит, железистый концентрат, колошниковую пыль, известняк и мел.

Барит (BaSO₄) — минерал белого цвета, который в чистом виде (без примесей) имеет удельный вес 4,48 гс/см³, невысокую твердость (3—3,5 по шкале Мооса) и малую абразивность.

Гематит (Fe₂O₃) является одной из главных железных руд. Он имеет вишнево-красный цвет, сравнительно высокий удельный

вес, достигающий $5,3 \text{ г/см}^3$ (без примесей), высокую твердость (5,5—6,0 по шкале Мооса) и высокую абразивность.

Магнетит ($\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$) представляет собой двойной окисел с содержанием FeO до 31%. Мало отличается от гематита по твердости и удельному весу, но в отличие от гематита обладает магнитными свойствами. Цвет магнетита черный со слабым металлическим блеском. Магнетитовые концентраты, поставляемые обогатительными предприятиями Курского и Криворожского месторождений, имеют удельный вес $4,40\text{—}4,60 \text{ г/см}^3$. Содержание водорастворимых солей в них составляет $0,2\text{—}0,3\%$, в том числе Ca^{2+} $0,01\text{—}0,05\%$. Утяжелитель из магнетитового концентрата Дашкесанской обогатительной фабрики, вырабатываемый на Карадагском заводе «Утяжелитель», имеет удельный вес $4,20\text{—}4,30 \text{ г/см}^3$.

Железистый утяжелитель представляет собой смесь минералов FeO и Fe_2O_3 и горных пород. Благодаря присутствию горных пород снижается удельный вес железистого утяжелителя (по сравнению с магнетитом) и несколько ухудшается утяжеляющая способность.

Известняк и мел (CaCO_3) обладают сравнительно низким удельным весом ($2,6\text{—}2,8 \text{ г/см}^3$), но более дешевы и менее абразивны.

Утяжелители характеризуются следующими основными свойствами: удельным весом, тонкостью помола (или удельной поверхностью), абразивностью, содержанием химически-активных примесей и утяжеляющей способностью.

Удельный вес утяжелителя γ_y оказывает влияние на его концентрацию в промывочной жидкости. Чем больше γ_y , тем меньше утяжелителя содержится в промывочной жидкости в соответствии с формулой

$$C_y = \frac{\gamma_y (\gamma_2 - \gamma_1)}{\gamma_y - \gamma_1}, \quad (39)$$

где C_y — концентрация утяжелителя в т/м^3 или г/см^3 , γ_2 — удельный вес утяжеленного глинистого раствора в г/см^3 ; γ_1 — удельный вес неутяжеленного глинистого раствора (исходного) в г/см^3 .

Формула (39) позволяет определить концентрацию утяжелителя, но не может служить для расчета количества утяжелителя, необходимого для утяжеления промывочной жидкости, по следующим причинам. При введении утяжелителя повышается вязкость промывочной жидкости. Часто глинистый раствор настолько загустевает, что его приходится разбавлять водой или применять понизители вязкости. В этом случае утяжеление производят в несколько приемов. В конечном итоге оказывается, что количество утяжелителя, затрачиваемое для достижения необходимых удельного веса и вязкости промывочной жидкости, значительно превышает величину, определенную по формуле (39). Кроме того, в формуле (39) не учтена влажность утяжелителя. Если при утяжелении вязкость промывочной жидкости не превышает допустимую величину, то расход утяжелителя с учетом его влажности оп-

ределяют по формуле

$$C_y = \frac{\gamma_y (\gamma_2 - \gamma_1)}{(\gamma_y - \gamma_1) (1 - n_B + n_B \gamma_y)}, \quad (40)$$

где n_B — влажность утяжелителя в долях единицы.

Расход утяжелителя на утяжеление промывочной жидкости до заданного значения γ_2 при определенных T , Θ_1 и Θ_{10} называется утяжеляющей способностью. Для сравнения утяжеляющей способности разных утяжелителей опытным путем в лаборатории производят утяжеление и обработку одинаковых глинистых растворов разными утяжелителями, добываясь необходимых значений γ_2 , T , Θ_1 и Θ_{10} . При этом записывают фактически затраченное количество утяжелителя и сравнивают эти расходы. Утяжелитель, затраты которого на утяжеление оказывались меньшими, обладает лучшей утяжеляющей способностью, и его необходимо рекомендовать для использования на данной буровой. Следовательно, оценка по утяжеляющей способности — это сравнительная оценка, и она может быть выявлена только при сравнении нескольких утяжелителей в каких-либо конкретных условиях.

Утяжеляющая способность различных утяжелителей очень сильно зависит от содержания в утяжелителе частиц менее 5 мк. Частицы утяжелителя с размерами менее 5 мк способствуют более резкому повышению вязкости глинистого раствора вследствие того, что каждая частица является центром образования структуры, а количество частиц с размерами 1—5 мк достигает 5000—10 000 в 1 см³ глинистого раствора. Если количество частиц с размерами до 10 мк составит всего 20%, то и тогда в 1 см³ глинистого раствора будет присутствовать до 2000 мелких частиц. Эти причины вызывают необходимость снижения содержания в утяжелителях частиц менее 5 мк.

Из числа применяемых в настоящее время утяжелителей наибольшей утяжеляющей способностью обладает железистый утяжелитель. Но он имеет ряд недостатков: высокую твердость и абразивность, сравнительно высокое содержание химически-активных примесей и магнитные свойства.

Анализ промысловых данных [83] показал, что при использовании железистых утяжелителей при бурении скважин на месторождениях Азербайджана создаются условия для возникновения прихватов, что связано с магнитным взаимодействием между магнетитом и бурильными трубами. Применение магнетитового концентрата в глубоких разведочных скважинах почти неизбежно приводило к прихватам инструмента. После замены магнетита баритом резко сократилось количество прихватов и улучшились общие показатели бурения, несмотря на некоторое увеличение стоимости утяжелителя. Причиной возникновения прихватов при использовании магнетита является образование плотных слоев из утяжелителя на поверхности бурильных труб и обсадных колонн, уменьшающих эффективное сечение скважины.

Барит имеет несколько меньшую утяжеляющую способность, что, очевидно, связано с большой дисперсностью и способностью барита адсорбировать на своей поверхности воздух, снижающий удельный вес промывочной жидкости. Это подтверждается тем фактом, что с увеличением удельной поверхности уменьшается утяжеляющая способность барита. Зависимость между утяжеляющей способностью флотационного барита и величиной его удельной поверхности показана на рис. 44. Кроме того, выпускаемый в настоящее время флотационный барит содержит большое количество примесей и особенно глинистых частиц, что также снижает его утяжеляющую способность.

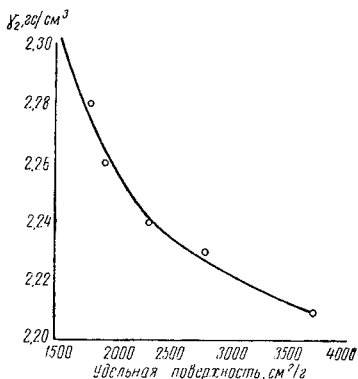


Рис. 44. Зависимость утяжеляющей способности флотационного барита от величины его удельной поверхности.

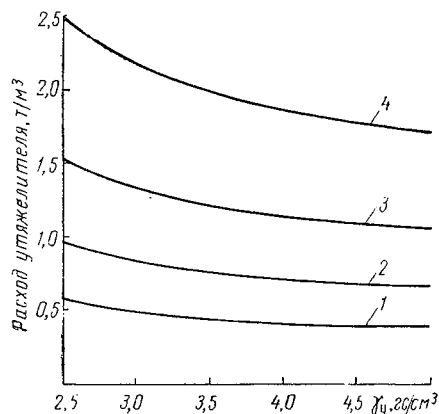


Рис. 45. Зависимость расхода утяжелителя от его удельного веса.

1 — $\gamma_2=1,5$ г/см³; 2 — $\gamma_2=1,7$ г/см³; 3 — $\gamma_2=2,0$ г/см³; 4 — $\gamma_2=2,5$ г/см³.

Особенностью известняка и мела является сравнительно низкий удельный вес, в результате чего их можно использовать в качестве утяжелителей только при сравнительно невысоком значении γ_2 . Зависимость расхода утяжелителя от его удельного веса показана на рис. 45. Из рис. 45 видно, что в случае, если $\gamma_2=1,5$ г/см³, удельный вес утяжелителя существенно не влияет на его расход. С увеличением γ_2 значение γ_y возрастает. Технические условия на утяжелитель приведены в табл. 29.

Определение удельного веса утяжелителей производят с помощью упрощенного пикнометра. Упрощенный пикнометр изготовляют из колбы, к которой припаивают градуированную трубку объемом 10—15 см³. Для определения удельного веса пикнометр заполняют керосином до начала градуированной трубки и помещают в сосуд с водой, имеющей температуру 20° С. Через 15—20 мин температура керосина сравняется с температурой воды. В этот момент записывают начальный уровень керосина. Высушенный до постоянного веса при температуре 105° С утяжелитель

| Показатели | Железистый утяжелитель | Барит | | |
|--|---------------------------|------------|------------|------------|
| | | 1-го сорта | 2-го сорта | 3-го сорта |
| Удельный вес, гс/см ³ | 4,0—4,8 | 4,2 | 4,0 | 3,8 |
| Влажность (не выше), % в подсушенном | — | 5 | 5 | 5 |
| в неподсушенном | 12 | 14 | 14 | 14 |
| Содержание водорастворимых солей (не более), % | 0,35 | 0,35 | 0,4 | 0,45 |
| в том числе кальция | 0,05 | 0,05 | 0,05 | 0,06 |
| Тонкость помола (остаток на сите с размерами ячеек 0,074 мм (не выше), % | 12 | 10 | 10 | 10 |
| Содержание фракции менее 10 мк (не более), % | — | 10 | 15 | 20 |
| Растекаемость по конусу АЗНИИ (не менее), см | — | 14 | — | — |

охлаждают в эксикаторе, отвешивают 40—60 г с точностью до 0,01 г и небольшими порциями при легком встряхивании высыпают в пикнометр до тех пор, пока уровень жидкости не поднимется до верхней части градуированной трубки. Затем пикнометр слегка вращают вдоль вертикальной оси для удаления пузырьков воздуха и помещают в сосуд с водой для термостатирования при 20° С. Отсчет верхнего и нижнего уровней (до и после высыпания утяжелителя) производят по нижнему мениску. Остаток утяжелителя взвешивают и по разности между весом исходной навески и остатка определяют вес утяжелителя P , находящегося в пикнометре. По разности уровней определяют увеличение объема V . Удельный вес утяжелителя γ_y определяют по формуле

$$\gamma_y = \frac{P}{V} \text{ гс/см}^3. \quad (41)$$

Влажность утяжелителя определяют высушиванием навески около 10 г утяжелителя при температуре 105—110° С до постоянного веса. Процентное содержание влаги определяют по формуле

$$n_v = \frac{P_1 - P_2}{P_2} \% \text{ в.в.}, \quad (42)$$

где P_1 — вес влажного утяжелителя в г; P_2 — вес высушенного утяжелителя в г.

Взвешивание производят с точностью до 0,01 г.

Содержание водорастворимых солей определяют путем выпаривания водной вытяжки. Для определения взвешивают около 10 г утяжелителя (с точностью до 0,01 г), помещают его в стакан или коническую колбу, приливают примерно 300 мл дистиллированной воды и кипятят в течение 10 мин. После охлаждения смесь переносят в мерную колбу на 500 мл, разбавляют дистиллированной водой до метки 500 мл, взбалтывают и фильтруют с помощью воронки Бюхнера в колбу Бунзена. Для лучшей очистки фильтрата в воронку Бюхнера укладывают 5—6 листов фильтровальной бумаги. Фильтрацию повторяют до получения прозрачного фильтрата. Отбирают 100 мл прозрачного фильтрата, помещают его в предварительно взвешенную фарфоровую чашку и высушивают при температуре 105—110° С до постоянного веса. Вычисление процентного содержания водорастворимых солей производят по формуле

$$C_c = \frac{P_1}{P} (500 - P) \% \text{ в.с.}, \quad (43)$$

где P_1 — вес сухого остатка в г; P — навеска утяжелителя в г.

Оставшийся фильтрат используют для определения концентрации кальция.

Для определения концентрации Ca^{2+} помещают 100 мл фильтрата в колбу на 250—300 мл, добавляют 20 мл 4%-ного раствора едкого натра и щепотку индикатора, полученного растиранием в ступке 1 г мурексиды с 99 г хлористого натрия. Жидкость титруют 0,01 н. раствором трилона Б до перехода окраски из красной в фиолетовую. Содержание кальция определяют по формуле

$$C_{\text{Ca}} = \frac{Э_{\text{Ca}} H_{\text{тр}} V_{\text{тр}}}{2P}, \quad (44)$$

где $Э_{\text{Ca}}$ — грамм-эквивалент кальция (20,04); $H_{\text{тр}}$ — нормальность трилона Б; V — объем трилона Б, пошедший на титрование, в мл; P — навеска утяжелителя в г.

Определение тонкости помола производят путем просеивания утяжелителя через сито с помощью струйки воды. Для определения высушивают при температуре 105—110° С пробу утяжелителя, отбирают из нее 10 г и помещают на сито с размерами ячейки 0,074 мм (170 меш). Промывают сито с утяжелителем слабой струей воды при встряхивании в течение 10—15 мин. Остаток на сите осторожно переносят в фарфоровую чашку и высушивают до постоянного веса. Процентное содержание остатка определяют по формуле

$$C_o = 10a, \quad (45)$$

где a — вес фракции, не прошедшей через сито, в г.

Определение содержания фракции диаметром менее 10 мк производят методом отмучивания. Для отмучивания берут мерный литровый цилиндр с притертой пробкой и наклеивают на его на-

ружной поверхности полоску миллиметровой бумаги с отметкой на расстоянии h , равном 5 или 10 см от верхнего края цилиндра. Навеску утяжелителя $20 \pm 0,01$ г высушивают до постоянного веса и просеивают через сито с размером отверстий 0,5—0,6 мм. Из прошедшего через сито утяжелителя отбирают $5 \pm 0,01$ г и высыплют в литровый цилиндр. Затем цилиндр заполняют водой до верхнего конца миллиметровки, закрывают пробкой и взбалтывают в течение 1 мин, равномерно переворачивая цилиндр. По окончании взбалтывания ставят цилиндр вертикально и одновременно включают секундомер. По нижеприведенной формуле, выведенной на основании закона Стокса, определяют время t седиментации частиц, имеющих размер больше 10 мк,

$$t = \frac{h}{0,0545 (\gamma_y - 1)}. \quad (46)$$

По истечении времени t в цилиндр до метки погружают сифонную трубку и сливают жидкость, находящуюся выше метки. Затем цилиндр снова наполняют водой и продолжают осветление верхней части. После окончания отмучивания осадок высушивают до постоянного веса. Процентное содержание частиц менее 10 мк определяют по формуле

$$C_{10} = \frac{(B - B_1) P \cdot 100}{BP_1}, \quad (47)$$

где P — исходная навеска утяжелителя (20 г); P_1 — общий вес просеянного утяжелителя в г; B — навеска просеянного утяжелителя (5 г); B_1 — вес остатка после отмучивания в г.

При определении содержания фракции менее 10 мк флотационного барита утяжелитель необходимо предварительно выдерживать при 80°C в течение 10 мин в водном растворе, содержащем 0,4% кальцинированной соды и 0,5% жидкого стекла (к весу утяжелителя). Выдерживание осуществляют в мерном цилиндре на 50—100 мл при непрерывном помешивании стеклянной палочкой.

По окончании прогрева избыток жидкости над пробой сливают и после дополнительной однократной промывки водой пробу переносят в цилиндр для отмучивания.

Определение растекаемости утяжеленной пульпы производят с помощью конуса АзНИИ, который представляет собой усеченный конус объемом 120 см^3 с диаметром $60 \pm 0,5$ мм и $36 \pm 0,5$ мм. Для определения растекаемости конус устапавливают на стекло, градуированное концентрическими окружностями через каждые 5 мм, и наполняют его утяжеленной пульпой. Пульпу готовят путем тщательного перемешивания 500 г утяжелителя и 125 мл воды. Конус заполняют пульпой до краев и затем плавно поднимают. При этом пульпа растекается по стеклу. Измеряют наибольший и наименьший диаметры растекшейся пульпы и вычисляют среднее значение, которое и принимают за растекаемость.

ВОДА И ЕСТЕСТВЕННЫЕ РАСТВОРЫ

УСЛОВИЯ И ОПЫТ ПРИМЕНЕНИЯ ВОДЫ В КАЧЕСТВЕ ПРОМЫВОЧНОЙ ЖИДКОСТИ

Вода и естественные суспензии на основе неглинистых выбуренных пород (ЕВС) применяются в качестве промывочных жидкостей при разбуривании карбонатных, гипсово-ангидритовых пород и растворимых солей (галита, сильвина и др.).

В отличие от глинистых растворов вода не обладает способностью откладывать на стенках скважины фильтрационную корку и удерживать частицы выбуренной породы во взвешенном состоянии при остановках циркуляции. Вода обладает меньшей вязкостью, чем любая промывочная жидкость. Ее удельный вес также меньше удельного веса многих промывочных жидкостей. Вода дешева, доступна, является хорошим растворителем, понижает прочность горных пород и хорошо фильтруется. Эти особенности создают ряд преимуществ и недостатков и определяют область применения воды как промывочной жидкости.

Отсутствие способности образовывать малопроницаемую фильтрационную корку может ограничивать применение воды только при разбуривании несцементированных или слабосцементированных песков, конгломератов и других рыхлых пород. Фильтрационная корка на стенках скважин, сложенных известняками и песчаниками, не всегда полезна, а во многих случаях приносит даже вред, вызывая образование сальников, приводя к затяжкам и прихватам колонны. Поэтому требуется, чтобы промывочная жидкость обладала во всех случаях глинизирующими способностями, нелогично.

Считают, что «удерживающая способность» промывочной жидкости необходима для удержания частиц выбуренной породы во взвешенном состоянии при остановке циркуляции. Рассмотрим, какое влияние на процесс бурения оказывает этот фактор.

Объем выбуренной породы, переходящей в состав промывочной жидкости в единицу времени, равен $0,785 D^2 v_M$. В это же время забой омывает Q л/с промывочной жидкости. Следовательно, объемное содержание выбуренной породы в 1 м^3 промывочной жидкости $C_{\text{п}}$ составит

$$C_{\text{п}} = \frac{0,785 D^2 v_M 1000}{3600 Q} \quad (48)$$

или

$$C_{\text{п}} = 0,212 \frac{D^2 v_M}{Q} \quad (49)$$

Общий объем выбуренной породы, движущейся вверх вместе с промывочной жидкостью в кольцевом пространстве между бу-

рильными трубами и стенками скважины, равен

$$V_{\text{п}}=0,785C_{\text{п}}(D^2-d_{\text{н}}^2)H \text{ м}^3 \quad (50)$$

или

$$V_{\text{п}}=0,17 \frac{D^2(D^2-d_{\text{н}}^2)Hv_{\text{м}}}{Q} \text{ м}^3, \quad (51)$$

где D — диаметр скважины в м; $v_{\text{м}}$ — механическая скорость бурения в м/ч; $d_{\text{н}}$ — наружный диаметр бурильных труб в м; H — глубина скважины в м.

Часть этого объема породы раздроблена до размеров коллоидных частиц или отдельных молекул. Такие частицы практически не осаждаются на забое в условиях скважины. Если обозначить коэффициентом α долю частиц коллоидных размеров, то объем породы, осаждающейся при остановках циркуляции, будет

$$V_{\text{ос}}=0,17\alpha v_{\text{м}} H D^2 \frac{D^2-d_{\text{н}}^2}{Q} \text{ м}^3. \quad (52)$$

Коэффициент α может изменяться от нуля для хорошо растворимых солей до значений, близких к единице для кварцевого песка. В частности, для аргиллитов можно принять $\alpha=0,6$. При остановке циркуляции оседающая на забое выбуренная порода займет несколько больший объем, чем до разбуривания, что может быть оценено коэффициентом укладки β . С учетом коэффициента укладки высота столба осевшей на забос породы будет равна

$$h = \frac{\beta V_{\text{ос}}}{F} = 0,217\alpha\beta v_{\text{м}} H \frac{D^2-d_{\text{н}}^2}{Q}. \quad (53)$$

Если же колонна находится на забое, то высота осевшей породы будет равна

$$h_{\text{к}}=0,217\alpha\beta v_{\text{м}} H \frac{D^2}{Q}. \quad (54)$$

В табл. 30 приведены величины $V_{\text{ос}}$, h и $h_{\text{к}}$ в скважине диаметром 0,190 м при $\alpha=0,8$; $\beta=1,2$; $d_{\text{н}}=0,140$ м; $H=2000$ м и $Q=40$ л/с при различных скоростях бурения $v_{\text{м}}$.

Таблица 30

| $v_{\text{м}}$, м/ч | $V_{\text{ос}}$, м ³ | h , м | $h_{\text{к}}$, м |
|----------------------|----------------------------------|---------|--------------------|
| 1 | 0,04 | 0,18 | 0,39 |
| 5 | 0,20 | 0,90 | 1,85 |
| 10 | 0,40 | 1,80 | 3,90 |
| 15 | 0,60 | 2,70 | 5,75 |
| 20 | 0,80 | 3,60 | 7,80 |
| 25 | 1,00 | 4,50 | 9,65 |
| 30 | 1,20 | 5,40 | 11,50 |

Как видно из табл. 30, объем и высота столба осевшей породы невелики. Кроме того, достаточно в зависимости от глубины в течение 10—30 мин вести промывку перед подъемом колонны, чтобы и это небольшое количество породы было удалено из скважины.

Следовательно, в условиях данного примера функция промывочной жидкости «удержание частиц выбуренной породы во взвешенном состоянии» не имеет существенного значения. Такие условия характерны для Татарии и Башкирии. В этих районах задача удержания частиц пород во взвешенном состоянии может возникнуть в случае, когда неустойчивые породы осыпаются в скважину как во время бурения, так и при остановках циркуляции. Удерживающей способностью объясняется кажущееся повышение устойчивости глин угленосной и кыновской свит при замене воды глинистым раствором или естественным раствором при бурении в Татарии и Башкирии.

Вода может применяться в качестве промывочной жидкости только в том случае, когда отношение пластового давления в проходимых водоносных пластах $p_{пл}$ к глубине скважины близко к 0,1. Если это отношение значительно больше 0,1, то могут происходить водяные выбросы, если значительно меньше 0,1, — то поглощение. Вода не должна применяться в качестве промывочной жидкости при вскрытии нефтеносных и газоносных пластов.

По мнению Ю. В. Вадецкого [21], существует три основных условия, необходимых для использования воды в качестве промывочной жидкости:

устойчивость разбуриваемых горных пород, высокая сопротивляемость их размывающему действию потока промывочной жидкости;

наличие мощных насосов, позволяющих создавать высокие скорости восходящего потока воды в затрубном пространстве;

бесперебойное снабжение технической водой, так как расход ее составляет 3,55—5 м³ на 1 м проходки, а по отдельным скважинам — до 10 м³/м.

Для определения устойчивости стенок скважин при бурении на воде Ю. В. Вадецкий [21] ввел коэффициент обвалообразования $K_{об}$, который равен отношению фактического $V_{ф}$ объема ствола скважины к теоретическому $V_{т}$ объему,

$$K_{об} = \frac{V_{ф}}{V_{т}}. \quad (55)$$

Фактический объем участка скважины определяют путем измерения площади кавернограммы планиметром. Отношение этой площади к площади, ограниченной номинальным диаметром, дает величину $K_{об}$. Ю. В. Вадецкий считает, что бурение на воде возможно, если $1 < K_{об} < 3$, а при $K_{об} > 3$ использование воды может привести к опасным осложнениям.

К числу преимуществ использования воды вместо глинистых растворов в качестве промывочной жидкости относятся следующие:

увеличение механической скорости бурения; уменьшение расхода долот; увеличение межремонтного периода работы турбобуров и другого бурового оборудования, снижение затрат на глину и химические реагенты; уменьшение времени, затрачиваемого на приготовление, обработку и очистку промывочной жидкости, снижение затрат на механизмы по приготовлению и очистке глинистого раствора.

Использование воды вместо глинистого раствора в конторе бурения № 1 Туймазабурнефть уже в первый год внедрения (1952 г.) позволило увеличить проходку на долото на 18%, механическую скорость бурения на 32%, а коммерческую скорость на 20%. Расход глины уменьшился на 24%, кальцинированной соды на 45%, запасных частей в 2 раза. В дальнейшем в результате освоения технологии эти показатели были еще более улучшены.

Исследования В. И. Игровского показали, что при бурении с промывкой водой в тресте Альметьевбурнефть проходка на долото увеличивается на 17—50% по сравнению с бурением с промывкой глинистым раствором. Одновременно наблюдается рост механических скоростей в среднем на 50%. Использование воды в качестве промывочной жидкости обуславливает значительную экономию средств. По данным К. Евстигнеева, Р. Матюшина и В. Салова, источниками удешевления стоимости 1 м проходки являются экономия от повышения скорости бурения, сокращения расхода долот, химических реагентов, глины, деталей насосов, транспорта и т. п.

Интересен зарубежный опыт использования воды в качестве промывочной жидкости. При бурении скважины глубиной 3000 м долотами диаметром 251 мм был создан форсированный режим бурения: нагрузка на долото от 22 до 45 тс (в среднем 31,7 тс), скорость вращения от 180 до 450 об/мин. В бурильные трубы закачивалась чистая вода, а промывочная жидкость, смешанная с выбуренной породой, имела удельный вес около 1,2 гс/см³. Механическая скорость бурения находилась в пределах 75—150 м/ч. Такие высокие скорости были достигнуты благодаря тому, что вода хорошо очищала забой, не давала образовываться сальникам, обеспечивала минимальные гидравлические сопротивления и обладала максимальной водоотдачей. Время механического бурения скважины глубиной 3000 м составило 3,4 дня.

В Татарии разработана методика проходки с промывкой водой осыпающихся аргиллитов угленосной свиты и кыновских слоев путем цементирования каверн в начальной стадии кавернообразования. При цементировке каверн часто возникали прихваты, вызванные образованием прочного цементного тампона в затрубном пространстве вследствие фильтрации воды из цементного раствора в проницаемые пласты. Для глинизации проницаемых пластов в зоне цементного моста перед цементным раствором закачивают 5—6 м³ глинистого раствора, который создает глинистую корку, препятствующую фильтрации воды из цементного раствора.

Указанное мероприятие позволяет избежать прихвата во время цементирования каверн.

Проходка нижних интервалов скважин в Татарии с промывкой водой позволяет значительно повысить технико-экономические показатели бурения и снизить стоимость 1 м проходки. Однако автор недооценивает отрицательное влияние воды на продуктивные пласты.

Исследуя характер кавернообразования при бурении скважин с промывкой водой на Ново-Елховском месторождении в Татарии, авторы [16] пришли к выводу, что кавернообразование в верейском горизонте начинается сразу после вскрытия. Через 90—100 ч период обвалообразования заканчивается и в дальнейшем рост каверн не наблюдается. Осыпавшиеся аргиллиты вызывают проработки при каждом спуске долота. Интервал проработок составляет 10—70 м. Для предотвращения проработок используют два метода: цементирование каверн и переход на глинистый раствор. Экономические расчеты показали, что если проработки начинаются выше доманиковых слоев, то целесообразно остановить бурение и зацементировать каверны. Если же проработки возникают при разбуривании доманиковых слоев, то для предотвращения проработок экономически более выгодно перейти на глинистый раствор.

Значительное повышение скоростей бурения и большая экономия средств побудили осуществить попытку бурения на воде в объединении Грознефть, где удавалось пройти с промывкой водой до глубины 800—1000 м с последующим переходом на глинистый раствор. Скорость бурения при этом увеличивалась в 2 раза.

Вода может быть использована в качестве промывочной жидкости при бурении в глинистых породах, но в этом случае в ее состав необходимо вводить водорастворимые соли поливалентных металлов. Наиболее простой и доступной водорастворимой солью поливалентных металлов является хлористый кальций.

ВОДНЫЕ РАСТВОРЫ ХЛОРИСТОГО КАЛЬЦИЯ

Впервые идея введения хлористого кальция в промывочные жидкости была высказана Б. А. Ржаницыным еще в 1935—1937 гг. на основании успешных работ по укреплению неустойчивых пород при строительстве метро. Возможность повышения устойчивости стенок скважины при введении в глинистый раствор жидкого стекла и хлористого кальция была проверена при бурении опытных скважин в районе Карабулака.

Исследования, проведенные под руководством Б. А. Ржаницина, показали, что скорость размокания глин значительно замедляется в присутствии даже небольшого количества силиката натрия, а при концентрациях выше 400 г/л (модуль 2,78) не наблюдалось никаких изменений в размерах образцов карабулакских глин в течение 45 дней. При меньших концентрациях силиката натрия или меньшем модуле распад образцов происходил в течение 1—24 ч. При опытных работах в Карабулаке было пробурено в об-

валившихся майкопских глинах три скважины глубиной по 40 м, в каждой из которых применялись различные промывочные жидкости:

1) необработанный глинистый раствор старогрозненской глины;

2) силикатно-солевой глинистый раствор с содержанием 300 кг жидкого стекла, 100 кг хлористого натрия и 100 кг глины в 1 м³ глинистого раствора;

3) силикатно-солевой глинистый раствор с содержанием 300 кг жидкого стекла, 100 кг хлористого натрия, 100 кг хлористого кальция и 100 кг глины.

Эти работы показали, что майкопские глины совершенно неустойчивы. При использовании химически необработанных глинистых растворов в процессе бурения 40 м наблюдалось три обвала, а ствол скважины имел значительные сужения. Во второй скважине наблюдалось повышение устойчивости по сравнению с первой, но все же ствол скважины после осушения обвалился. В третьей скважине силикатно-солевой глинистый раствор с хлористым кальцием позволил полностью стабилизировать ствол, о чем свидетельствовало сохранение его диаметра даже после осушения и отсутствие набухшей массы глины на стенках скважины. Выбуренная глина также находилась в состоянии естественной влажности.

В настоящее время в СССР и за рубежом накоплен значительный опыт проводки скважин с применением хлоркальциевых глинистых растворов. Этот опыт показал, что хлористый кальций способствует повышению устойчивости глинистых пород, слагающих стенки скважин. Исследование влияния состава промывочных жидкостей на устойчивость подстилающих глин в Туркмении показало, что обвалы и прихваты, обычно сопутствующие применению УЩР, полностью прекращаются при переводе глинистого раствора в хлоркальциевый. Применение хлоркальциевых глинистых растворов обычно сопровождается уменьшением удельного веса. В результате значительно повышается устойчивость стенок скважин.

Рассматривая состав хлоркальциевых глинистых растворов, можно сделать вывод о том, что их крепящее действие вызывается именно присутствием в составе промывочной жидкости хлористого кальция, так как глинистые растворы, содержащие КМЦ, ССБ, КССБ и NaOH, не отличаются особой способностью к повышению устойчивости глинистых пород.

Учитывая вышеизложенное, были проведены промышленные эксперименты в конторе бурения НПУ Ишимбайнефть по бурению с промывкой водой, содержащей CaCl₂, в скважинах, где раньше применялся глинистый раствор.

Промышленному эксперименту предшествовали лабораторные исследования по определению оптимальной концентрации хлористого кальция. За оптимальную концентрацию хлористого кальция была принята его концентрация, которая обеспечивает максимальный коагуляционный эффект в предварительно диспергированном в пресной воде бентоните. Для определения оптимальной концен-

трации хлористого кальция приготавливали суспензию бентонита в пресной воде. Суспензия затем делилась на 8—10 частей. К каждой части добавлялось равное количество хлористого кальция и после перемешивания в течение 5 мин производилось определение суточного отстоя (в цилиндрах на 250 см³). С увеличением концентрации CaCl₂ в суспензии высота осадка в цилиндре уменьшается, а затем остается постоянной, несмотря на продолжающееся увеличение концентрации соли. Такой характер кривой зависимости суточного отстоя от содержания хлористого кальция позволяет сделать вывод о том, что коагулирующее действие CaCl₂ достигает максимума при определенной критической концентрации, и дальнейшее увеличение концентрации не усиливает коагуляционного эффекта. Эта критическая концентрация и является минимальной величиной добавки данной соли к промывочной жидкости для обеспечения максимально возможного коагуляционного эффекта при разбурировании глинистых пород.

Таким путем была получена критическая концентрация хлористого кальция, которая оказалась равной 2%. По величине критической концентрации соли в промывочной жидкости затем определялась оптимальная концентрация $K_{\text{опт}} = 1,5 K_{\text{кр}}$. Таким образом, величина $K_{\text{опт}}$ для хлористого кальция будет $K_{\text{опт}} = 1,5 \cdot 2 = 3\%$.

Для проверки вышеизложенного нами совместно с работниками конторы бурения НПУ Ишимбайнефть [66] проведены промышленные эксперименты по бурению с промывкой водой с добавками хлористого кальция из Грачевской, Озерской и Воскресенской площадях. На Грачевской площади на воде с добавками хлористого кальция было пробурено две скважины 613 и 615, причем скв. 613 после спуска кондуктора на глубину 198 м до кровли кунгурского яруса бурилась на пресной воде с добавкой 2—3% хлористого кальция, а при бурении скв. 615 в качестве промывочной жидкости использовалась вода, содержащая 2—3% CaCl₂ и значительное количество NaCl.

На этой площади раньше были попытки бурения с промывкой забоя водой, насыщенной NaCl. Однако подобные попытки не привели к успеху, поэтому все скважины бурились с промывкой глинистыми растворами, насыщенными солью. Сравнение кавернограмм по скважинам, пробуренным с промывкой соленой водой, солеными глинистыми растворами, водой с добавкой CaCl₂ и NaCl и водой с добавкой только CaCl₂, показывает полное преимущество последней, что объясняется антагонизмом действия между CaCl₂ и NaCl. В присутствии катионов Na⁺ в промывочной жидкости замедляется процесс насыщения глины кальцием, что вызывает ослабление крепящего действия кальция. Поэтому на следующей скважине 309 (Озерки) было принято решение: бурение в глинистых породах производить с промывкой забоя водой с добавкой 3% CaCl₂, а перед вскрытием соленосных отложений кунгурского яруса насытить воду NaCl для предупреждения образования каверн в солях.

Главным достижением промышленных экспериментов в Ишимбаево является установление возможности повышения устойчивости глинистых пород при бурении на воде с добавлением хлористого кальция.

В 1962 г. были проведены промышленные эксперименты по бурению с промывкой водой, содержащей 3% хлористого кальция, в скв. 1 Делятин в Надворной конторе бурения треста Прикарпатнефть.

После спуска кондуктора на глубину 200 м глинистый раствор, загрязненный цементом, был разбавлен водой, и дальнейшее углубление скважины производилось с пополнением промывочной жидкости водой, содержащей 2,8—3,2% хлористого кальция. Так как бурение велось в воротищенских отложениях, представленных засоленными глинами, то для предупреждения растворения солей в циркулирующую жидкость одновременно добавили 25% поваренной соли. При этом промывочная жидкость имела удельный вес 1,2—1,36 гс/см³, вязкость 20—24 с, водоотдачу 35—40 см³, рН = 6—6,5. Состояние ствола было хорошим. На глубине 1176 м появились призабойные (70—100 м) проработки, вызванные осаждением породы, после чего перешли на промывку глинистым раствором. В интервале применения хлористого кальция диаметр ствола остался близким к номинальному, а в интервале бурения на глинистом растворе появилось значительное расширение ствола. В результате применения хлористого кальция в этой скважине достигнута экономия 14 400 руб.

Промышленные эксперименты по использованию воды в качестве промывочной жидкости при разбуривании глинистых пород показали, что добавки хлористого кальция в одних случаях создают возможность бурения на воде, а в других — способствуют снижению проработок и увеличению интервала бурения с промывкой водой.

Очевидно, далеко не во всех случаях данный метод может оказаться успешным, так же как и не во всех случаях приносит успех применение ингибированных глинистых растворов.

ЕСТЕСТВЕННЫЕ РАСТВОРЫ

Естественными растворами названы [109] промывочные растворы, в которых твердая фаза состоит в основном из выбуренных неглинистых пород. К ним не относятся глинистые растворы, образующиеся при разбуривании глинистых пород, хотя они и получаются «естественным» путем, так как основным признаком естественных растворов является состав их твердой фазы.

Естественные растворы, или промывочные растворы на основе неглинистых пород, впервые были применены в 1939—1940 гг. по инициативе П. А. Ребиндера, Л. А. Шрейнера и К. Ф. Жигача в Пермской области. Более широко естественные растворы стали применяться, начиная с 1952 г., под руководством С. Н. Ятрова.

В состав естественных растворов входят неглинистые породы — карбонаты, сульфаты, алевролиты, аргиллиты. В зависимости от преобладания тех или иных пород в разрезе бурящихся скважин различают следующие типы естественных растворов [109]:

- 1) карбонатные естественные растворы;
- 2) сульфатные и сульфатно-галоидные естественные растворы;
- 3) аргиллитовые естественные растворы.

К числу карбонатных пород относятся известняки CaCO_3 и доломиты $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$. Эти породы считаются практически нерастворимыми, так как при нормальной температуре растворимость известняков составляет 0,1%. Твердость известняков по Л. А. Шрейнеру изменяется от 10 до 200 кгс/мм², удельный вес от 2,6 до 2,8 гс/см³. Доломиты имеют несколько более высокую твердость (до 300 кгс/мм²) и удельный вес (2,8—2,9 гс/см³).

Сульфатно-галоидные породы обычно представлены ангидритом CaSO_4 , гипсом $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и галитом NaCl . Растворимость гипса при нормальных температурах и давлении немного превышает 0,2%, но в присутствии значительного количества NaCl может увеличиваться до 0,5—0,6%. Твердость ангидрита достигает 100—150 кгс/мм², а удельный вес 2,9—2,98 гс/см³. Гипс обладает значительно меньшей твердостью (25—100 кгс/мм²) и удельным весом (2,2—2,4 гс/см³). Хорошей растворимостью и малой твердостью обладает галит. При 20°С в воде растворяется до 26,4% NaCl . Удельный вес галита составляет всего 2,1—2,2 гс/см³.

Аргиллиты, хотя и относятся к числу глинистых пород, но вследствие дегидратации и частичной перекристаллизации лишены гидрофильных свойств, характерных для обычных глин. Аргиллиты при бурении самопроизвольно не диспергируются в воде и не способны образовывать глинистые растворы. Твердость аргиллитов в 2—7,5 раза превышает твердость глин.

Алевролиты представляют собой уплотненные и сцементированные породы, занимающие промежуточное положение между песчанистыми и глинистыми породами. Наличие в составе алевролитов тонкозернистого кварцевого песка обуславливает их высокую абразивность. В естественных растворах может находиться также кварцевый песок, содержащийся в разбуриваемых песчаниках. Кварцевый песок состоит из минералов SiO_2 , характеризующихся высокой твердостью (400—700 кгс/мм²) и абразивностью. Удельный вес кварца составляет 2,6—2,8 гс/см³. Примеси кварцевого песка резко повышают абразивные свойства промывочной жидкости и ухудшают работу бурового оборудования и долот.

Вследствие того, что естественные растворы почти не содержат коллоидных частиц, способных образовывать структуру в промывочной жидкости, они, в отличие от глинистых растворов, не могут образовываться естественным путем при бурении. Для образования естественных растворов в промывочную жидкость добавляют химические реагенты, способные создавать структуру в промывочной жидкости. После создания структуры выбуренные частицы не

оседают в желобах, а удерживаются в промывочной жидкости. Неглинистые выбуренные породы не обладают способностью образовывать связнодисперсную систему или эта способность у них развита чрезвычайно слабо. Поэтому вязкость естественных растворов при увеличении концентрации твердых частиц растет медленно до достижения критической концентрации. При дальнейшем увеличении концентрации твердой фазы вязкость резко возрастает вследствие стесненности частиц. Таким образом, естественные растворы более правильно было бы назвать промывочными жидкостями на основе выбуренных неглинистых пород. Однако термин «естественные растворы» уже получил широкое распространение, и поэтому мы сохраним его, хотя этот термин, так же как и термин «глинистые растворы», не совсем точно характеризует данные системы.

Контроль за качеством естественных растворов осуществляется с помощью обычных приборов, применяемых для измерения параметров глинистых растворов. При контроле за качеством естественных растворов особое внимание уделяют следующим параметрам: суточный отстой, стабильность, удельный вес, вязкость, предельное статическое напряжение сдвига, концентрация твердой фазы.

Неприменимым предшественником естественных растворов является техническая вода, содержащая во взвешенном состоянии некоторое количество тонкодисперсных частиц выбуренной породы, которая в работе И. Е. Шевалдина [106] получила название естественной водной суспензии (ЕВС). Основным отличием естественных растворов от воды ЕВС является возможность в определенных пределах регулировать удельный вес, вязкость, СНС и водоотдачу. Поэтому переход от воды к естественным растворам осуществляется в тех случаях, если:

а) высокое пластовое давление вызывает необходимость использования промывочных жидкостей с более высоким удельным весом;

б) наличие осыпающихся пород вызывает необходимость применения структурированных промывочных жидкостей.

Вместо естественных растворов могут быть использованы и глинистые растворы, параметры которых можно регулировать в значительно более широких пределах. Поэтому выбор одной из этих промывочных жидкостей зависит от их технических преимуществ и стоимости в конкретных условиях.

Естественные растворы готовят непосредственно в скважине без остановки бурения после накопления в циркулирующей воде некоторого количества выбуренной породы. Перевод ЕВС в естественный раствор осуществляют путем добавления химических реагентов, способных образовывать структуру. В качестве таких реагентов рекомендованы [109] крахмальный реагент, КМЦ, СЦ, УЩР, ЭСЦ, жидкое стекло и др. После введения химических реагентов тонкодисперсные частицы уже не оседают в очистной системе, а продолжают циркулировать с промывочной жидкостью, увеличивая ее удельный вес. По мере накопления тонкодисперсных

частиц изменяются и другие параметры (рис. 46). Водоотдача вначале быстро уменьшается, но после достижения концентрации выбуренных частиц 20—25% остается практически постоянной. Вязкость вначале растет медленно, но после того как концентрация частиц достигнет 25—30%, начинает резко увеличиваться. Зависимость удельного веса от концентрации частиц имеет линейный характер.

Таким образом, оптимальная концентрация выбуренных частиц в естественных растворах находится в пределах 20—30%, что

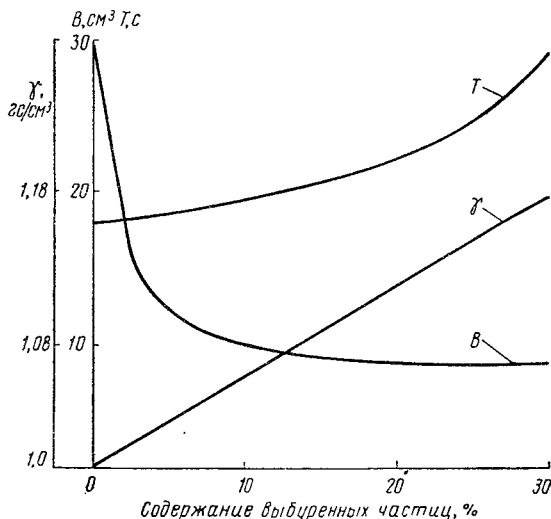


Рис. 46. Влияние частиц разбуриваемых пород на удельный вес, водоотдачу и вязкость естественных растворов, содержащих 0,75% КМЦ.

определяет верхний предел удельного веса. Практически очень трудно увеличить удельный вес пресных естественных растворов свыше 1,30—1,40 г/см^3 . Для достижения высоких значений удельного веса необходимы повышенные расходы химических реагентов или добавки глины. Кроме того, естественные растворы с высоким удельным весом содержат значительное количество твердых абразивных частиц, что отрицательно сказывается на работе долот и бурового оборудования. Исключение составляют меловые растворы, в которых концентрация тонкодисперсного мела может достигать 50% при сохранении низкой вязкости.

С целью экономии химических реагентов для получения растворов с высоким удельным весом применяют комбинированные системы, состоящие из смеси глинистого (бентонитового) раствора и естественного раствора. Так, например, в Волгоградской области в состав естественных растворов входят известняк, глинистые породы и химические реагенты. За 40—50 м до вскрытия верейских

глин в промывочной жидкости накапливается достаточное количество тонкодисперсного известняка. В этот момент в известковое молоко добавляют 15—20% УЩР (15:2) и 0,5—1% NaCl или 15—20% УЩР и 5% жидкого стекла ($\gamma=1,48$ гс/см³). Комбинация этих реагентов и переход верейских и верхнебашкирских глин в составы естественного раствора позволяют повысить удельный вес до 1,28—1,36 гс/см³, снизить водоотдачу до 10—15 см³, повысить вязкость до 20—30 с и предельное статическое напряжение сдвига — до 30—50 мгс/см². Если требуется приготовить более вязкую промывочную жидкость, то вместо соли и жидкого стекла вместе с УЩР добавляют бентонитовый глинопорошок. Обычно в составе твердой фазы естественных растворов данного района содержится 10—20% глинистых частиц и 90—80% карбонатных.

В Татарии [109] для образования естественного раствора в циркулирующую водную суспензию частиц выбуренных пород, имеющую удельный вес 1,05 гс/см³, добавляют 3% сухого УЩР, 0,5% КМЦ и несколько процентов глины. При бурении интервала в 150 м в течение 5 суток удельный вес промывочной жидкости повышается до 1,14 гс/см³, вязкость до 22—24 с, а водоотдача снижается до 5—6 см³. В процессе работ оказалось целесообразным применять комбинацию глинистого раствора с естественным. Для получения такой системы готовят глинистый раствор удельным весом 1,05—1,07 гс/см³ и обрабатывают его химическими реагентами. При бурении глинистый раствор обогащается частицами выбуренной породы, в результате чего увеличивается его удельный вес, повышается вязкость и снижается водоотдача.

Естественные растворы на основе сульфатно-галоидных пород применяются в качестве промывочных жидкостей при бурении скважин на Шебелинском месторождении. Хемогенная толща на этом месторождении залегает ниже терригенных отложений на глубинах 1100—1750 м и представлена в основном ангидритом и галитом. Мощность хемогенных отложений составляет 350—600 м, из них 50—100 м и приходится на каменную соль. Использование глинистых растворов при разбуривании хемогенных отложений осложняется агрессивным влиянием разбуриваемых солей на параметры глинистых растворов. Вследствие высокой чувствительности глинистых растворов к коагулирующему действию NaCl и CaSO₄ регулирование параметров глинистых растворов чрезвычайно затруднено.

Техническая вода с небольшим содержанием выбуренных частиц также не может быть использована для разбуривания хемогенных отложений и низезалегающих продуктивных пластов, вследствие того что продуктивные пласты имеют высокое пластовое давление. С целью преодоления указанных трудностей были предложены [109] естественные растворы из выбуренных сульфатно-галоидных пород, малочувствительные к действию солей и в то же время обладающие необходимым удельным весом, низкой водоотдачей, малой вязкостью и небольшим СНС.

Естественные растворы на основе сульфатно-галоидных пород готовят следующим образом. После спуска промежуточной колонны для перекрытия терригенных отложений приступают к бурению в хемогенных отложениях с промывкой водой, в которой постепенно повышается концентрация тонкодисперсных частиц, выбуренных пород, состоящих в основном из сульфата кальция. При разбуривании верхнего горизонта каменной соли происходит растворение NaCl , в результате чего удельный вес промывочной жидкости повышается до 1,10—1,14 гс/см³. При введении 32,5% крахмального реагента 6%-ной концентрации (примерно 2% в расчете на сухой крахмал) и 3,5% ССБ водоотдача снижается до 9 см³. В дальнейшем по мере накопления частиц выбуренной породы происходит повышение удельного веса промывочной жидкости, вязкости и СНС. При промышленных испытаниях естественных промывочных растворов в скв. 76 Шебелинского газового месторождения [109] водоотдача находилась в пределах 9—21 см³, вязкость 18—26 с, СНС 0—48 мгс/см². Удельный вес постепенно повышался за счет выбуренных пород и растворения соли с 1,14 гс/см³ перед введением химических реагентов на глубине 1967 м до 1,32 гс/см³ к моменту достижения глубины 2124 м. Расход реагентов на 1 м обрабатываемого интервала составил: 34,4 кг крахмала, 25,7 л ССБ и 1,9 л газойлевого контакта.

Промышленные испытания показали преимущество естественных растворов на основе сульфатно-галоидных пород перед глинистыми растворами в данных условиях. В результате промышленных испытаний было установлено, что при использовании естественных растворов вместо глинистых значительно повышается скорость бурения и проходка на долото. Улучшение показателей бурения при использовании естественных растворов объясняется способностью этих промывочных жидкостей сохранять подвижность, малую вязкость и сравнительно небольшое предельное статическое напряжение сдвига при достаточном удельном весе и хороших фильтрационных свойствах. В результате улучшаются условия работы долота на заброс и очистка забоя от выбуренной породы.

МЕЛОВЫЕ РАСТВОРЫ

При разбуривании меловых отложений на Украине тонкодисперсные фракции мела переходили в состав промывочных жидкостей, образуя естественные меловые растворы. Улучшение качества промывочных жидкостей, которое происходило при этом, обратило на себя внимание и послужило толчком к проведению исследований и внедрению меловых растворов не только в тех районах, где разбуривались меловые отложения, но и в других. В настоящее время порошкообразный мел изготавливается промышленностью.

Меловыми растворами названы промывочные жидкости, значительную часть дисперсной фазы которых составляет мел. Тонкодисперсный мел используется в этих промывочных жидкостях не только как утяжелитель, но и как частичный заменитель глины.

Мел является одной из разновидностей известняков — микрозернистым известняком. Главными составными частями мела являются кокколиты (10—75%) диаметром 2—5 мк, микрозернистый кальцит (5—60%) диаметром 2—10 мк и мелкие фораминиферы. Мел характеризуется отсутствием слоистости, слабой сцементированностью и поэтому легко диспергируется в промывочной жидкости при разбурировании меловых пород. Он отличается меньшей твердостью по сравнению с известняком и наличием микроканалов, образованных микроорганизмами, которые, питаясь мелом, пронизывают его в различных направлениях. Благодаря этому, а также большой удельной поверхности мел способен адсорбировать больше, чем известняк, количество химических реагентов. Однако способность к адсорбции у мела значительно меньше, чем у глинистых минералов (примерно в 4—5 раз меньше, чем у каолина, и в 15—20 раз меньше, чем у монтмориллонита). Таким образом, мел по способности к адсорбции и по дисперсности занимает промежуточное положение между глиной и известняком. В отличие от глинистых частиц, частицы мела не взаимодействуют друг с другом, т. е. мел не образует связнодисперсных систем. Указанные свойства позволяют вводить в состав промывочных жидкостей значительное количество мела, необходимое для достижения заданного удельного веса. Эти же свойства обуславливают меньшую чувствительность меловых растворов к действию электролитов. Меловые растворы более устойчивы к действию пластовых вод, по сравнению с глинистыми растворами, имеют улучшенные реологические свойства. При вскрытии продуктивных пластов меловой раствор, закупоривающий трещины и крупные поры, легко удаляется при соляно-кислой обработке. Сокращается расход химических реагентов. Меловые растворы, исходя из перечисленных выше свойств, наиболее целесообразно использовать в качестве промывочных жидкостей при разбурировании пород, не содержащих хорошо диспергируемых глин и при вскрытии продуктивных пластов, если необходимо утяжеление до удельного веса не выше 1,7—1,8 гс/см³.

Перевод промывочной жидкости в меловую может быть осуществлен двумя способами. По первому способу мел добавляют в промывочную жидкость, пропуская ее через фрезерно-метательную мельницу или другой смеситель, если мел имеет достаточную дисперсность. Если же концентрация глины в используемой промывочной жидкости превышает 20—25%, то более целесообразно добавлять мел в виде меловой суспензии. Рекомендуется [90] в высоковязкие промывочные жидкости мел вводить в два приема: сначала снизить вязкость с помощью низкоконцентрированной

меловой суспензии, а затем ввести концентрированную меловую суспензию. При этом необходимо учитывать порядок введения мела и химических реагентов. Реагенты КМЦ, РС-2 и крахмал добавляют только после того, как мел полностью диспергировался в воде. Порошкообразный УЩР можно добавлять одновременно с мелом. Приготовление меловой суспензии наиболее целесообразно производить с помощью фрезерно-метательных мельниц, которые способствуют более тонкому диспергированию частичек мела.

Химическая обработка меловых растворов осуществляется теми понизителями вязкости и понизителями водоотдачи, которые эффективны в данных условиях (по минерализации, температуре).

Термин «меловые растворы» учитывает использование для утяжеления промысловых жидкостей тонкодисперсного мела. Исходя из этого, к числу меловых растворов могут быть отнесены не только безглинистые растворы, но и различные глинистые растворы и даже растворы на нефтяной основе. Так, например, на Украине получили распространение меловые хлоркальциевые растворы, содержащие 1—3% CaCl_2 , 10—15% КССБ, пеногаситель и от 10 до 50% мела в зависимости от необходимого удельного веса. При этом расход химических реагентов и материалов составляет: КССБ — 100—130 кг/м, CaCl_2 — 15—20 кг/м, резиновой крошки — 4—6 кг/м.

Для приготовления меловых растворов в тресте Пермнефтеразведка в глинистый раствор, обработанный УЩР, с параметрами $\gamma=1,17$ гс/см³, $T=26$ с, $B=9,5$ см³, $K=1$ мм, СНС=16/31 мгс/см² добавили 12% мела. После добавки мела получили следующие параметры: $\gamma=1,30$ гс/см³, $T=29$ с, $K=0,8$ мм, $B=10$ см³, СНС=44/87 мгс/см². Затем добавили 3% КМЦ и получили следующие параметры: $\gamma=1,23$ гс/см³, $T=28$ с, $B=8$ см³, $K=0,8$ мм, СНС=30/70 мгс/см². В связи с дефицитом мел заменяли известковой мукой.

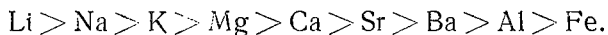
В Куйбышевнефтеразведке меловую суспензию, содержащую 25—30% мела, готовят в гидромешалке объемом 30 м³ при перемешивании в течение 15—18 мин, затем добавляют 15% комовой глины и 20% УЩР. В результате получают глинисто-карбонатный раствор с $\gamma=1,19$ гс/см³, $B=9$ см³, $T=35$ с, $\theta=20$ мгс/см². Расход материалов на 1 м³ составляет: мела — 267 кг, комовой глины — 113 кг, УЩР — 200 л. Добавки 40—50% карбонатно-глинистого раствора к применявшемуся на скважинах гуматному глинистому раствору позволили несколько снизить водоотдачу (с 15 до 13 см³) и улучшить вязкость и СНС. В процессе бурения содержание карбонатных пород поддерживалось на уровне 60%. Присоединение карбонатно-гуматного глинистого раствора способствовало уменьшению количества проработок при разбуривании осыпавшихся глин.

ГЛИНИСТЫЕ РАСТВОРЫ НА ПРЕСНОЙ ВОДЕ

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГЛИНИСТЫХ РАСТВОРОВ

При контакте глинистых пород с водой вода проникает по трещинам и капиллярам к внутренним слоям породы, что приводит к растворению и разрушению пленки растворимых цементирующих веществ, связывающих в одно целое отдельные агрегаты породы. Распад глины на мелкие частицы значительно усиливается при перемешивании глины с водой при помощи механических и гидравлических мешалок или ударов и трения бурильных труб о стенки скважин. В скважинах, кроме того, разрушению глинистой породы способствуют сила тяжести, а также действие струи промывочной жидкости, омывающей стенки скважины.

Одновременно с чисто механическим диспергированием начинаются процессы физико-химического взаимодействия глинистых минералов с водой, которые затем приобретают наиболее важное значение: набухание, диссоциация, обмен катионами и адсорбция. Исследование процессов набухания глин различного минералогического состава [60] показало, что наибольшей набухаемостью отличаются монтмориллонитовые глины. Набухание монтмориллонита сопровождается двумя явлениями: внедрением слоев воды между плоскостями решетки глинистого минерала и капиллярным всасыванием воды внутрь кристалла глины. Наименьшей набухаемостью обладают каолины, объем набухания которых соответствует примерно общей пористости образца. Другие глины (монтермит, иллит) по набухаемости занимают промежуточное положение между монтмориллонитом и каолином. Ф. Д. Овчаренко связывает это явление с установленной им закономерностью: набухание каолина вызывается действием адсорбционных, осмотических и капиллярных сил и затормаживается действием межмолекулярных сил притяжения. Набухание монтмориллонита связано в первую очередь с увеличением межпакетного расстояния. На набухание оказывают влияние обменные катионы, которые по влиянию на набухаемость располагаются (по В. С. Шарову) в следующий ряд:



По мере образования новых поверхностей контакта глины с водой происходит диссоциация глинистых частиц на крупные анионы, представляющие собой основную кристаллическую часть минерала, и катионы, состоящие из металлов обменного комплекса. В результате такой диссоциации глинистые частицы приобретают отрицательный электрический заряд большой величины и в силу этого держат в сфере притяжения и положительно заряженные катионы, и молекулы воды, которые ориентируются положительно заряженными частями в сторону глинистой частицы и адсорбируются на ее поверхности. Глинистые минералы обладают способностью и к катионному, и к анионному обмену.

Р. Грим [27] считает, что катионный обмен на поверхности глинистых минералов может быть вызван тремя причинами.

1. Вследствие разрушения связей по краям кремнезем-глиноземных структурных единиц образуются свободные заряды, которые должны быть сбалансированы адсорбированными катионами. Следовательно, количество нарушенных связей и величина обменной емкости возрастают с уменьшением размеров частиц. Для монтмориллолитов около 20% обменной емкости определяется нарушенными связями.

2. Замещением ионов с большой валентностью ионами с меньшей валентностью. Например, кремния алюминием и алюминия магнием. Для монтмориллонита около 80% обменной емкости связано с подобными замещениями в кристаллической решетке.

3. Замещением водорода краевых гидроксильных групп катионом, который сам будет способен к обмену. Однако эта причина не может иметь большого значения, так как водород гидроксила не может быть нормально замещен в условиях этой обменной реакции. Среди глинистых минералов по емкости катионного обмена на первом месте стоят вермикулит (100—150 мэкв на 100 г), монтмориллонит (80—150 мэкв на 100 г), сепиолит-аттапульгит имеет емкость катионного обмена 20—30 мэкв на 100 г.

Реакцию анионного обмена на глинистых минералах можно объяснить двумя факторами.

1. Разрушенные связи по краям частиц должны давать одинаковое количество положительных и отрицательных связей. Следовательно, емкость анионного обмена должна быть равна емкости катионного обмена, вызываемого разрушением связей по краям частиц.

2. В обменных реакциях могут участвовать гидроксилы, находящиеся на поверхности глинистых частиц. При анионном обмене большое значение имеют форма и размер аниона по отношению к геометрии структурных ячеек глинистых минералов. Анионы фосфатов, арсенатов и боратов имеют почти одинаковый размер и форму, как и у кремнекислородного тетраэдра, и поэтому легко адсорбируются на поверхности глинистых минералов. Существуют также анионы, которые из-за своих размеров и формы не могут адсорбироваться на глинистых частицах.

В целом анионный обмен может достигать значительной величины. Так, величина анионного обмена для монтмориллонита составляет 23—31 мэкв/100 г, а для каолинита 7—20 мэкв/100 г. По данным [27], отношение катионного обмена к анионному для каолинита составляет около 0,5; для иллита — 2,3, а для монтмориллонита 6,7. Это показывает, что основное значение в бентонитовых глинистых растворах имеет катионный обмен, а в каолинитовых — анионный.

Данные об анионном обмене показывают, что на поверхности глинистых минералов могут существовать и положительные, и от-

рицательные участки, хотя в целом глинистые частички в суспензиях заражены отрицательно.

В результате диссоциации глинистые частицы в целом приобретают отрицательный электрический заряд большой величины и в силу этого держат в сфере притяжения и положительно заряженные катионы, и молекулы воды, которые ориентируются положительно заряженными частями в сторону глинистой частицы и адсорбируются на ее поверхности. Под действием электрического поля и поля адсорбционных сил глинистая частица притягивает из дисперсионной среды к своей поверхности ионы противоположного знака, которые удерживаются около поверхности этой частицы на определенном расстоянии в зависимости от их электрического заряда, величины, концентрации, объема, поляризуемости, валентности, способности гидратироваться и вида электролитов в растворе.

Аналогично другим дисперсионным системам на поверхности глинистых частиц образуется двойной электрический слой с одноименным зарядом вокруг глинистых частиц, который вызывает возникновение сил отталкивания, способствующих равномерному распределению частиц в суспензии. В водных растворах двойной электрический слой на большей части поверхности глинистых частиц состоит из отрицательной обкладки поверхности глинистых частиц и положительно заряженной наружной обкладки, состоящей из катионов металлов. Изменение концентрации электролитов или химических реагентов в глинистом растворе приводит к изменению ζ -потенциала. Наиболее часто происходит изменение концентрации щелочи. При повышении концентрации NaOH вначале происходит замещение H -ионов, а затем ионов тяжелых металлов Na -катионами. Одновалентные катионы слабо притягиваются к поверхности глинистой частицы, так как имеют меньший заряд. Поэтому они более подвержены тепловому рассеиванию, в результате чего увеличивается толщина диффузного слоя. Если в адсорбционном слое содержится не менее 50% катионов тяжелых металлов, то с увеличением концентрации щелочи ζ -потенциал возрастает. Это объясняется тем, что замещающие Na -катионы располагаются не в адсорбционном, а в диффузном слое, так как они вследствие малого заряда слабее притягиваются поверхностью глинистой частицы и в то же время отталкиваются поливалентными ионами, обладающими большим зарядом. При дальнейшей замене катионов тяжелых металлов натрием уменьшается ζ -потенциал. Это объясняется тем, что количество оставшихся в адсорбционном слое катионов тяжелых металлов недостаточно для затруднения доступа Na -катионов в адсорбционный слой.

Между водой и глиной существует четыре формы связи. Согласно классификации П. А. Ребиндера, эти четыре формы располагаются в порядке убывающей энергии связи: 1) химически связанная вода (гидроксильные ионы и кристаллогидраты); 2) адсорбционно связанная вода (соответствует мономолекулярному слою

На поверхности глинистых частиц); 3) капиллярно связанная вода (в том числе и внутриапакетная); 4) свободная вода (в том числе механически захваченная в пористом пространстве).

Глинистый раствор представляет собой многокомпонентную систему, содержащую твердые тела (глинистые частицы, частицы утяжелителя и выбуренной породы) и жидкости (вода, химические реагенты, нефть). Кроме того, глинистый раствор взаимодействует с горными породами, слагающими стенки скважины. Глинистые частицы, находящиеся в промывочной жидкости, имеют небольшие размеры и вследствие этого обладают чрезвычайно большой суммарной поверхностью, способной адсорбировать растворенные химические реагенты. Вода также способна адсорбироваться на поверхности твердой фазы и, следовательно, между водой и химическими реагентами происходит конкуренция, осложняющаяся их взаимодействием.

Между поверхностью глинистых частиц и раствором, содержащим сложные химические соединения, происходит обмен катионами, который отличается от обычного катионного обмена тем, что наряду с чисто электростатическим взаимодействием ионита с ионом проявляется действие межмолекулярных сил притяжения. При этом органический полимер адсорбируется глиной в количествах, не эквивалентных количеству вытесненного металлического катиона.

Глинистые растворы по своим свойствам занимают промежуточное положение между коллоидными растворами и растворами высокомолекулярных веществ. Присутствие в составе глинистых суспензий Na-, K- и Li-бентонитов приближает их по свойствам к растворам высокомолекулярных веществ и в то же время содержание более грубодисперсных и менее гидрофильных глинистых минералов и утяжелителей (BaSO_4 , FeO , Fe_2O_3) придает подобным системам в целом гидрофобный характер.

В отличие от обычных суспензий глинистые растворы, как правило, не обладают способностью к седиментации и флотации. Для изучения дисперсности глинистых частиц методами седиментационного анализа обычные глинистые растворы многократно разбавляют водой.

Фильтрация глинистых растворов в отличие от фильтрации обычных суспензий также имеет особенности, заключающиеся в способности глинистых растворов откладывать на поверхности фильтра плотную малопроницаемую корку, проницаемость которой уменьшается с увеличением перепада давления.

Глинистые растворы по реологическим свойствам относятся к числу связнодисперсных тиксотропно обратимых коагуляционных структур. Это значит, что состояние коагуляции является для них нормальным состоянием.

К отличительным особенностям глинистых растворов относятся:

1. Тиксотропия, т. е. способность загустевать при покое и разжижаться при перемешивании.

2. Способность сохранять структуру даже при перемешивании.
3. Способность образовывать малопроницаемую фильтрационную корку на проницаемой поверхности.
4. Способность удерживать во взвешенном состоянии частицы утяжелителя и выбуренной породы.
5. Чуткость к действию химических реагентов.
6. Доступность и небольшая стоимость исходных материалов (глины и воды).

Перечисленные особенности служат причиной того, что глинистые растворы получили наибольшее распространение среди других промывочных жидкостей.

Глинистые растворы обладают рядом недостатков, которые делают их использование в качестве промывочной жидкости менее предпочтительным, чем использование технической воды. Для приготовления глинистых растворов требуются специальные механизмы, в то время как вода используется в том виде, в котором поступает из водопровода. Практика бурения с промывкой водой в восточных районах показала, что после замены воды глинистым раствором сокращается скорость бурения и уменьшается проходка на долото. Поэтому применение глинистых растворов в качестве промывочной жидкости будет оправдано только в том случае, когда использованы все пути и возможности применения воды хотя бы для бурения части разреза скважины.

Глинистые растворы на пресной воде предназначены для разбуривания пород, не содержащих соленосных отложений. В настоящее время могут быть рекомендованы или применяются следующие типы глинистых растворов:

| | γ , гс/см ³ |
|---|-------------------------------|
| Малоглинистые растворы . . . | 1,04—1,07 |
| Неутяжеленные глинистые растворы с нормальной кон- центрацией глины | 1,08—1,45 |
| Утяжеленные глинистые рас- творы | 1,45—2,50 |

Первым признаком, определяющим применение одного из типов глинистых растворов, является удельный вес, необходимый для предупреждения водо-, нефте- и газопроявлений при разбуривании данного интервала. Удельный вес глинистого раствора выбирают в зависимости только от пластовых давлений в водо-, нефте- и газонасыщенных пластах, встречаемых при разбуривании данного интервала.

По выбранному удельному весу определяют тип глинистого раствора (малоглинистый, с нормальной концентрацией глины, утяжеленный). После выбора типа определяют необходимые параметры глинистого раствора и методы их регулирования.

К числу облегченных относятся промывочные жидкости, имеющие удельный вес меньше $1,08 \text{ гс/см}^3$. Они имеют ряд преимуществ по сравнению с промывочными жидкостями, имеющими нормальный и повышенный удельный вес. Эти преимущества заключаются в следующем.

1. Повышение механической скорости бурения и проходки на долото.
2. Снижение расходов материалов и химических реагентов.
3. Снижение опасности прихватов бурильной колонны вследствие нарастания фильтрационной корки на стенках скважины.

Недостатками облегченных промывочных жидкостей являются возможность резкого ухудшения их качества при неожиданном притоке пластовых вод, а также способность выбросов при бурении скважин в малоизученном разрезе. Указанные недостатки позволяют рекомендовать применение облегченных растворов при бурении в хорошо изученных интервалах скважин, в которых пластовые давления не превышают гидростатического давления столба пресной воды. Несмотря на перечисленные ограничения, объем применения облегченных растворов очень велик, так как интервалы с низким пластовым давлением встречаются почти в каждой бурящейся скважине.

К числу облегченных можно отнести следующие типы промывочных жидкостей.

1. Bentonитовые глинистые растворы.
2. Малоглинистые растворы, стабилизированные химическими реагентами.
3. Безглинистые промывочные жидкости на основе водорастворимых полимеров.
4. Аэрированные промывочные жидкости.
5. Неутяжеленные растворы на нефтяной основе и эмульсионные растворы.

Рассмотрим только неминерализованные облегченные промывочные жидкости.

Бентонитовые глинистые растворы с концентрацией бентонита 4—12%. Из всех перечисленных типов облегченных промывочных жидкостей наиболее экономичными являются бентонитовые глинистые растворы, вследствие того что для их приготовления и регулирования свойств не требуется химических реагентов и стоимость промывочной жидкости складывается из стоимости глинопорошков, затраченных для бурения данной скважины. Однако их применение возможно только при отсутствии в разрезе соленосных пород.

Облегченные бентонитовые растворы для бурения в разрезах, не содержащих соленосных пород и пластов с аномальными давлениями, не получили достаточно широкого распространения в СССР вследствие главным образом недооценки их преимуществ и недостатка опыта их применения и исследования. Между тем

преимущества облегченных бентонитовых растворов, вытекающие из их небольшого удельного веса и низкого расхода материалов, вызывают необходимость их более глубокого изучения и расширения области применения.

Возможность применения облегченных глинистых растворов без использования химических реагентов возникла в результате открытия крупных месторождений бентонитовых глин — Черкасского и Саригухского.

Изучение свойств черкасских бентонитов (второй слой) показало, что преобладающее место в обменном комплексе черкасских бентонитов принадлежит кальцию. Содержание его в средней пробе черкасских бентонитов составляет 41,5 мг-экв на 100 г глины. Содержание катионов натрия оказалось меньше, чем кальция, так как обменная емкость составляет 65 мг-экв. Глинистая суспензия, приготовленная из черкасского бентонита, имела следующие параметры: $T=25$ с; $B=42$ см³, $СНС=48/52$ мгс/см², $\gamma=1,25$ гс/см³.

Высокое содержание кальция в обменном комплексе дало основание для попытки улучшения свойств черкасского кальциевого бентонита путем перевода его в натриевый с помощью кальцинированной соды. С этой целью были приготовлены шесть образцов глинистого раствора из черкасского бентонита с вязкостью 25 с и определены их параметры. Затем к каждому из пяти образцов (кроме исходного) добавили соответственно 1, 2, 3, 4 и 5% кальцинированной соды. Загустевшие образцы разбавляли водой до $T=25$ с в течение 4 дней. Влияние кальцинированной соды на параметры глинистого раствора показано на рис. 47.

На основании полученных данных изготовили опытную партию глинопорошков из черкасских бентонитов с введением в их состав 3—4% кальцинированной соды при помоле. Для этого в 1961 г. с участием представителя треста Киевгеология на Душукновском карьере Черкасского месторождения было отобрано 108,5 т черкасских бентонитов и отгружено для помола на Константиновский завод «Утяжелитель» (одновременно было отобрано 110,2 т палыгорскитов третьего слоя и 46,6 т — четвертого слоя).

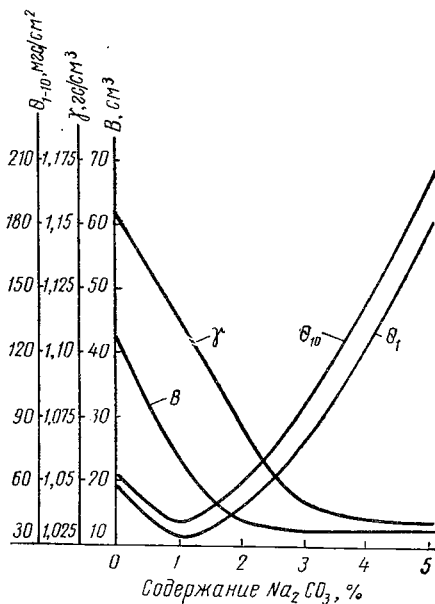


Рис. 47. Влияние кальцинированной соды на параметры глинистого раствора, приготовленного из черкасского (кальциевого) бентонита

При выпуске опытной партии глинопорошков из черкасского бентонита подвергалась проверке дозировка кальцинированной соды, что показано в табл. 31.

На основании данных, приведенных в табл. 31 была рекомендована окончательно добавка 3% кальцинированной соды при производстве глинопорошка из черкасского бентонита на заводе. В результате воздействия условий помола происходило изменение показателей глинистого раствора. Сравнение качества глинистых растворов, приготовленных из черкасских бентонитов (комовой глины и глинопорошка) с добавкой 3% Na_2CO_3 показано в табл. 32.

Таблица 31

| Содержание Na_2CO_3 , % | Параметры глинистого раствора | | | | | | Содержание песка, % |
|---|-------------------------------|------|--------------------|-------|--------------------------|--------------|---------------------|
| | γ , гс/см ³ | T, с | B, см ³ | K, мм | СНС, мгс/см ² | | |
| | | | | | через 1 мин | через 10 мин | |
| — | 1,23 | 25 | 33 | 4 | 68 | 74 | 3/4 |
| 1 | 1,16 | 25 | 10 | 1 | 87 | 90 | — |
| 2 | 1,06 | 25 | 9 | 1 | 88 | 91 | — |
| 3 | 1,05 | 25 | 10 | 1 | 93 | 93 | — |
| 4 | 1,05 | 25 | 12 | 2 | 95 | 104 | — |
| 5 | 1,05 | 25 | 14 | 2 | 99 | 101 | — |

Таблица 32

| Наименование | Параметры глинистого раствора | | | | | |
|-------------------------|-------------------------------|------|--------------------|-------|-------------------------------------|-------------------------------------|
| | γ , гс/см ³ | T, с | B, см ³ | K, мм | θ_{10} , мгс/см ² | θ_{10} , мгс/см ² |
| Комовая глина | 1,05 | 25 | 10 | 1 | 93 | 98 |
| Глинопорошок | 1,07 | 25 | 12 | 1 | 75 | 95 |

Промышленные испытания и внедрение черкасских бентонитов производились при бурении эксплуатационных скважин на площади Западный Палванташ.

Рассмотрим экономические предпосылки замены нефтебадского глинопорошка черкасским на этой площади. Расход нефтебадской глины на приготовление 1 м³ глинистого раствора составляет около 570 кг, т. е. из 1 т нефтебадской глины можно приготовить 1,75 м³ глинистого раствора. Из 1 т бентонитов Черкасского месторождения при соответствующей обработке Na_2CO_3 получается 13,7 м³ глинистого раствора хорошего качества. Следовательно, если использовать глинопорошки из черкасских бентонитов, то в среднем из 1 т этих глинопорошков можно приготовить 10,8 м³ глинистого раствора. Таким образом, замена нефтебадского глинопорошка черкасским позволяет снизить расход глины

в 6,4 раза. Саригюхские бентониты относятся к числу вулканогенных осадочных отложений верхнемелового возраста. Месторождение этих бентонитов простирается на 1500—2000 м. Мощность около 65 м. Саригюхские бентониты имеют обменную емкость 70—90 мг-экв на 100 г глины. Обменный комплекс на 30—40% состоит из двухвалентных катионов Ca^{2+} и Mg^{2+} и на 60—70% — из одновалентных катионов Na^+ и K^+ . В табл. 33 показаны основные параметры глинистых растворов, приготовленных из двух проб саригюхских бентонитов, характеризующих две разновидности бентонитов данного месторождения.

Таблица 33

| Номер пробы | Параметры глинистого раствора | | | | | |
|-------------|-------------------------------|------|--------------------|-------|----------------------------------|-------------------------------------|
| | γ , см ³ | T, с | V, см ³ | K, мм | θ_1 , мгс/см ² | θ_{10} , мгс/см ² |
| 1 | 1,064 | 65 | 11,0 | 0,5 | 192 | 188 |
| | 1,062 | 55 | 14,3 | 1,0 | 175 | 182 |
| | 1,057 | 45 | 12,6 | 1,0 | 130 | 149 |
| | 1,055 | 35 | 12,7 | 1,0 | 117 | 123 |
| | 1,045 | 25 | 14,1 | 1,0 | 75 | 75 |
| 2 | 1,082 | 65 | 11,4 | 0,5 | 169 | 173 |
| | 1,081 | 55 | 12,7 | 1,0 | 169 | 162 |
| | 1,075 | 45 | 11,9 | 1,0 | 87 | 130 |
| | 1,071 | 35 | 11,9 | 1,0 | 93 | 112 |
| | 1,062 | 25 | 13,9 | 1,0 | 65 | 73 |

Глинистые растворы, приготовленные из бентонитов первой пробы, имеют меньший удельный вес (при равной вязкости), чем бентониты второй пробы. Водоотдача глинистых растворов, как видно из табл. 33, мало зависит от концентрации бентонита.

Одним из преимуществ саригюхских бентонитов по сравнению с черкасскими является то, что эти бентониты относятся к числу натриевых. Благодаря этому отпадает необходимость введения кальцинированной соды при помоле или применении саригюхских бентонитов.

Малоглинистые растворы, стабилизированные химическими реагентами. При отсутствии бентонитов I сорта облегченные промывочные жидкости могут быть приготовлены из более грубодисперсных глин, но для их стабилизации (повышения седиментационной устойчивости) и снижения водоотдачи используют химические реагенты. Такие промывочные жидкости менее экономичны по сравнению с бентонитовыми глинистыми растворами, но обладают некоторыми преимуществами перед глинистыми растворами с нормальной концентрацией глины. Эти преимущества заключаются в следующем:

1) повышение скорости бурения из-за снижения давления столба промывочной жидкости на забой;

- 2) снижение опасности прихватов и сальникообразования;
- 3) снижение абразивной способности;
- 4) снижение гидравлических сопротивлений.

Указанные преимущества вытекают из общей особенности систем малоглинистых промывочных жидкостей — небольшой концентрации твердой фазы. В то же время наличие определенного количества глинистых минералов обуславливает сохранение глинизирующей и удерживающей способности, которыми обладают обычные глинистые растворы.

Приведем рецептуры малоглинистых растворов.

1. Малоглинистый раствор из местной глины, обработанный водородослевым реагентом. При отсутствии высококачественных бентонитов малоглинистый раствор готовят из местной глины. Для этого вначале готовят глинистый раствор из местной глины с таким расчетом, чтобы вязкость глинистого раствора была небольшой (18—20 с). После этого в глинистый раствор добавляют 0,5—1,0% (в расчете на сухое) водородослевого реагента. При введении водородослевого реагента вязкость значительно увеличивается. Поэтому малоглинистый раствор разбавляют водой до вязкости 25 с.

2. Малоглинистый раствор, обработанный КМЦ и нефтью, содержит от 0,3 до 2,5% глины и 1,5—3,0% КМЦ. С увеличением концентрации глины в малоглинистом растворе происходит увеличение удельного веса и вязкости при незначительном снижении водоотдачи. Для создания тонкой и плотной глинистой корки в присутствии хороших понизителей водоотдачи достаточно иметь в составе промывочной жидкости сравнительно небольшое количество глины.

3. Малоглинистый раствор, обработанный гидролизованным полиакриламидом (РС-2). Характерной особенностью малоглинистых растворов, обработанных реагентом РС-2 [89], является низкая водоотдача. С увеличением минерализации водоотдача увеличивается незначительно, но резко возрастает вязкость. Снижение вязкости достигается разбавлением водой, причем водоотдача остается низкой.

Состав растворов (в % вес.): РС-20,3; глина (часовъярская) 3,5; вода 96,2.

Параметры малоглинистых промывочных жидкостей на основе реагента РС-2 мало изменяются под действием температуры и выбуренной породы. Обычные параметры растворов при содержании 3—4% глины: $\gamma = 1,05—1,07$ гс/см³; $T = 25$ с; $B = 4—5$ см³; $K = 0,5$ мм; $\theta_1 = 0—1$ мгс/см²; $\theta_{10} = 2—4$ мгс/см².

4. Малоглинистые эмульсионные растворы, обработанные УЦР и ПАВ. Исходный малоглинистый раствор готовят из бентонитов. После введения понизителя водоотдачи и неогенных ПАВ (ОП-7, ОП-10, УФЭ₈) добавляют 5—10% нефти и разбавляют водой до необходимой вязкости.

НЕУТЯЖЕЛЕННЫЕ ГЛИНИСТЫЕ РАСТВОРЫ С НОРМАЛЬНОЙ КОНЦЕНТРАЦИЕЙ ГЛИНЫ

Нормальной концентрацией принято считать такую концентрацию, которая обеспечивает нормальную вязкость (25 ± 1 с) глинистых растворов, приготовленных из местных глин или низкокачественных бентонитов. Так как глинистые растворы с $\gamma < 1,08$ гс/см³ отнесены к числу малоглинистых, нормальная концентрация соответствует удельному весу глинистого раствора в пределах от 1,08 до 1,45 гс/см³. В пересчете на сухую глину нормальная концентрация составляет 120—730 кг/м³. В указанных пределах изменение удельного веса глинистых растворов (с нормальной вязкостью) зависит от дисперсности глинистых частиц, которая в свою очередь зависит от минералогического состава и состава обменного комплекса. Дисперсность оказывает также влияние на водоотдачу глинистых растворов. Поэтому, как правило, глинистые растворы с меньшим удельным весом имеют и меньшую водоотдачу.

Регулирование свойств неутяжеленных глинистых растворов заключается в снижении или повышении вязкости и предельного статического напряжения сдвига, снижения водоотдачи и придании глинистому раствору каких-либо специфических свойств в зависимости от условий бурения, например ингибирование, улучшение смазочных свойств, снижение поверхностного натяжения перед вскрытием продуктивных пластов и т. д.

Неутяжеленные глинистые растворы на пресной воде могут различаться по виду химической обработки: необработанные, обработанные щелочными химическими реагентами, обработанные нещелочными химическими реагентами, ингибированные.

Выбор вида химической обработки зависит в первую очередь от устойчивости ствола скважины, наличия в разрезе скважины набухающих глин, проницаемых пластов, глубины скважины и удельного веса глинистого раствора (в пределах 1,08—1,45 гс/см³).

В качестве химических реагентов для регулирования свойств неутяжеленных глинистых растворов на пресной воде можно использовать любые понизители вязкости, но с экономической точки зрения наиболее целесообразно применять УЩР, сунил, водорослевый реагент и КССБ.

Необработанные глинистые растворы на пресной воде применяют при бурении неглубоких скважин или верхних интервалов глубоких скважин при отсутствии необходимости утяжеления в сравнительно устойчивом стволе скважин, разрез которых сложен малопроницаемыми (в основном глинистыми) породами. Вследствие того что значительная часть разреза таких скважин сложена малопроницаемыми породами, отпадает необходимость снижения водоотдачи, а это в свою очередь позволяет регулировать вязкость простым разбавлением водой. В таких породах, как правило, развиваются высокие скорости бурения, что позволяет сохранить устойчивость стенок до спуска обсадной колонны.

Необходимость химической обработки возникнет при наличии в разрезе высокопроницаемых пластов и при недостаточной устойчивости стенок скважин. При отсутствии в разрезе набухающих глинистых пород производят химическую обработку УЩР или водородослевым реагентом.

Гуматные глинистые растворы. При первичной обработке для перевода необработанных глинистых растворов в гуматные вводят 10—20% УЩР и 0,5—1,0% кальцинированной соды (для удаления поливалентных металлов). Если при этом не будет достигнута низкая водоотдача (для гуматных растворов она составляет 4—8 см³), то вводят еще 5—10% УЩР. Невозможность достижения низкой водоотдачи после введения 30% УЩР обычно свидетельствует либо об ошибках в приготовлении и дозировке реагента, либо о том, что в данных условиях гуматные глинистые растворы использовать нецелесообразно.

Первичная химическая обработка обычно заканчивается введением в промывочную жидкость 10—15% нефти или дизельного топлива.

Влияние УЩР на основные параметры неутяжеленных глинистых растворов из нефтеабадского глинопорошка показано в табл. 34.

Таблица 34

| Наименование глинистого раствора | Основные параметры | | | | | |
|----------------------------------|--------------------|-------------------------------|--------------------|-------|----------------------------------|----------------------------------|
| | T, с | γ , гс/см ³ | V, см ³ | K, мм | θ_1 , мгс/см ² | θ_2 , мгс/см ² |
| Исходный | 40 | 1,32 | 29 | 5,0 | 59 | 67 |
| С добавкой 5% УЩР | 24 | 1,31 | 15 | 3,0 | 14 | 23 |
| С добавкой 10% УЩР | 19 | 1,30 | 7 | 1,0 | 0 | 0 |
| С добавкой 20% УЩР | 21 | 1,28 | 5 | 0,5 | 18 | 27 |

Повторные обработки гуматных глинистых растворов обычно производят перед каждым рейсом долота. Поэтому расход УЩР обычно очень высок и составляет 25—40 кг на 1 м обрабатываемого интервала. Высокие расходы компенсируются низкой стоимостью УЩР. Поэтому гуматные глинистые растворы целесообразно применять во всех случаях, кроме бурения в неустойчивых глинистых породах. При бурении в неустойчивых глинистых породах УЩР не может быть рекомендован из-за того, что его высокая щелочность усиливает тенденцию глинистых пород к набуханию или осыпанию в скважину.

Глинистые растворы, обработанные сунилом. При обработке сунилом неутяжеленных глинистых растворов на пресной воде фильтрат глинистого раствора имеет нейтральный рН. Глинистые растворы, обработанные сунилом, способствуют предупреждению набухания глинистых пород, и поэтому сунил целесообразно использовать при разбуривании неустойчивых глинистых пород.

Влияние сунила на основные параметры глинистого раствора показано на рис. 48. При обработке глинистого раствора сунилом снижаются вязкость, СНС и водоотдача глинистых растворов. Действие сунила продолжается в течение длительного периода, и поэтому расходы химического реагента невелики. Из рис. 48 видно, что сунил более активно действует на вязкость и СНС глинистых растворов, а водоотдачу снижает медленнее. Даже при высоких концентрациях сунил не вызывает вспенивания глинистых растворов.

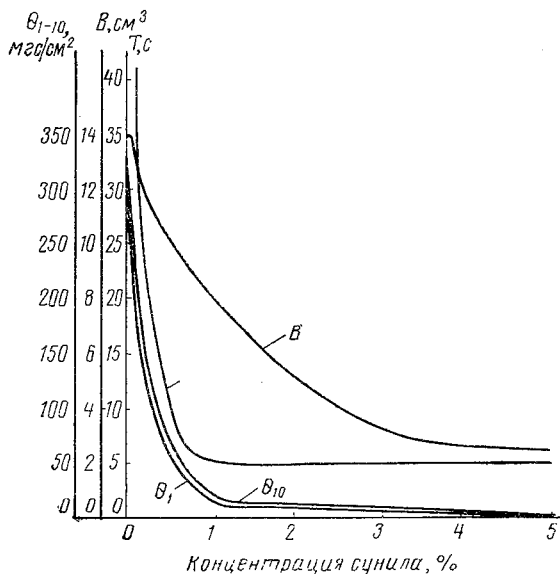


Рис. 48. Влияние концентрации сунила на основные параметры глинистого раствора.

Другим нейтральным химическим реагентом, более активно снижающим водоотдачу, является КССБ. При небольших концентрациях (до 10%) КССБ снижает водоотдачу до 10 см³ и меньше. Вязкость и СНС снижаются медленнее за счет разбавления, но это не так важно для неутяжеленных глинистых растворов. Недостатком КССБ является его способность вызывать вспенивание глинистого раствора. Поэтому при определении необходимой величины добавки КССБ в лаборатории следят за изменением удельного веса глинистого раствора. Добавки КССБ ограничивают величиной, которая еще не вызывает заметного уменьшения удельного веса, даже если не достигнута необходимая водоотдача. Для пресных глинистых растворов необходимые добавки КССБ невелики и обычно не вызывают вспенивания.

КМЦ и СЦ — сравнительно дорогие химические реагенты, и поэтому их применяют для обработки неутяжеленных глинистых

растворов на пресной воде в исключительно редких случаях, когда требуется особо низкая водоотдача. Влияние КМЦ на параметры неутяжеленного глинистого раствора на пресной воде показано на рис. 49. КМЦ хорошо снижает водоотдачу пресных глинистых растворов, вначале несколько снижает, а затем повышает вязкость и снижает СНС. При добавлении КМЦ свыше 1% СНС становится равным нулю, т. е. при высоких концентрациях КМЦ глинистые растворы теряют способность образовывать структуру, а высокая вязкость создается самим полимером. Поэтому добавки КМЦ в количествах, которые вызывают снижение СНС до нуля, не рекомендуются.

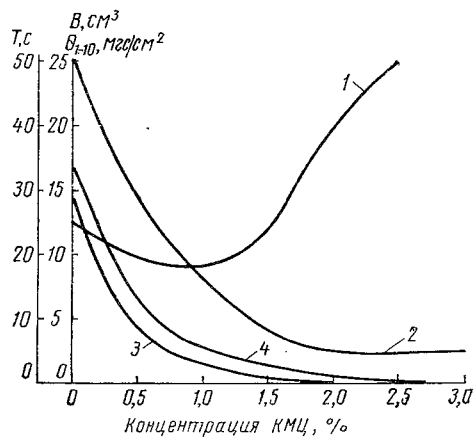


Рис. 49. Влияние концентрации КМЦ на основные параметры глинистого раствора, приготовленного из нефтеабадского глинопорошка:

1 — вязкость; 2 — водоотдача; 3 и 4 — предельное статическое напряжение сдвига соответственно за 1 и 10 мин.

Гипан является наиболее дорогим из всех применяемых химических реагентов. Стоимость его почти в 3 раза превышает стоимость такого сравнительно дорогого реагента, как КМЦ. Поэтому применять гипан для обработки неутяжеленных глинистых растворов на пресной воде нецелесообразно.

Гипан является наиболее дорогим из всех применяемых химических реагентов. Стоимость его почти в 3 раза превышает стоимость такого сравнительно дорогого реагента, как КМЦ. Поэтому применять гипан для обработки неутяжеленных глинистых растворов на пресной воде нецелесообразно.

В табл. 35 приведены рекомендации по химической обработке неутяжеленных глинистых растворов на пресной воде. Кроме реагентов, указанных в табл. 35, в глинистые растворы на пресной воде при необходимости могут быть введены поверхностно-активные вещества, смазочные добавки и нефть.

Таблица 35

| Химический реагент | Условия применения | | | |
|------------------------------------|---|---------------------|---|------------------------------|
| | необходимый удельный вес раствора, гс/см ³ | проницаемость пород | преобладающий петрографический состав пород | устойчивость стенок скважины |
| Без химической обработки | 1,08—1,45 | Низкая | Глины, сланцы мергели, доломиты | Высокая |
| УЩР | 1,25—1,45 | Высокая | Известняки, песчаники, пески | " |
| Сунил | 1,25—1,45 | Не нормируется | Глинистые породы | Низкая |
| КССБ | 1,08—1,25 | То же | То же | " |

УТЯЖЕЛЕННЫЕ ГЛИНИСТЫЕ РАСТВОРЫ НА ПРЕСНОЙ ВОДЕ

Основным отличием утяжеленных глинистых растворов является высокая концентрация твердой фазы, что усложняет регулирование их реологических свойств. Твердая фаза утяжеленных глинистых растворов состоит из трех компонентов: глины, утяжелителя и выбуренной пеглинистой породы (известняк, мергель и т. п.). Глины и выбуренные породы имеют примерно одинаковый удельный вес, но отличаются друг от друга гидрофильностью и способностью образовывать структуру в глинистых растворах. Утяжелитель обычно имеет более высокий удельный вес.

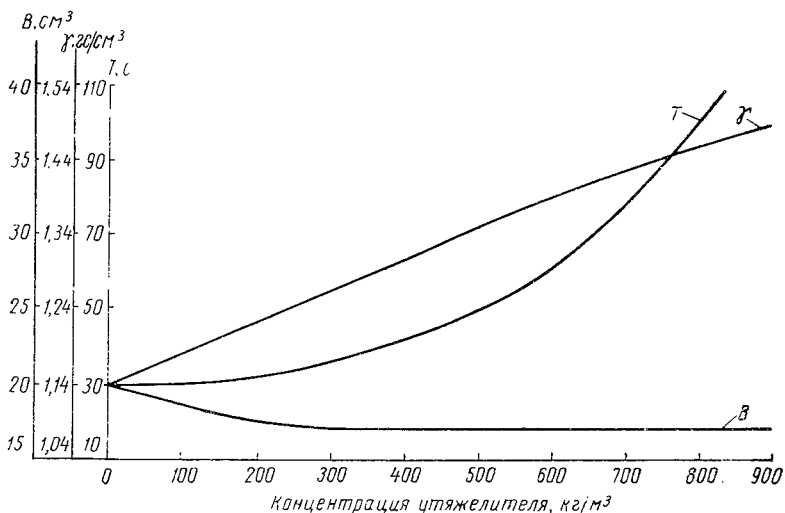


Рис. 50. Зависимость вязкости (Т), водоотдачи (В) и удельного веса (γ) глинистого раствора от концентрации утяжелителя (известняка).

На рис. 45 было показано, что для приготовления малоутяжеленных глинистых растворов ($\gamma_2 = 1,5 - 1,6$ гс/см³) можно пользоваться утяжелителями со сравнительно низким удельным весом: известняком или мелом ($\gamma_y = 2,6 - 2,8$ гс/см³). При этом расход утяжелителя мало зависит от его удельного веса. Влияние концентрации порошкообразного известняка на параметры глинистого раствора, приготовленного из часовъярской глины, показано на рис. 50, из которого видно, что при введении известняка снижается водоотдача и сравнительно медленно растет вязкость. Вязкость таких глинистых растворов легко поддается регулированию сунилом, нитролигнином, ПФЛХ или УЩР. Если же необходимо приготовить глинистый раствор с удельным весом $1,7 - 2,0$ гс/см³, то применяют более тяжелый порошкообразный материал — барит, который имеет $\gamma_y = 3,8 - 4,2$ гс/см³. Железистый утяжелитель целесообразно использовать для утяжеления глинистого раствора до $\gamma_2 = 2$ гс/см³ и выше.

Возможность приготовления высокоутяжеленных глинистых растворов зависит не только от свойств утяжелителя, но и от концентрации и коллоидных свойств глины. Высокоутяжеленные глинистые растворы должны содержать меньшее количество глины, но эта глина по возможности должна быть высококоллоидной. На рис. 51 показаны зависимости удельного веса глинистых растворов (прямые 1, 2, 3) от концентрации утяжелителя при различном содержании малоколлоидной нефтеабадской глины. Прямые 1, 2, 3 пересекаются. Это свидетельствует о том, что более высокий удельный вес глинистого раствора достигается в том случае, когда исходный неутяжеленный глинистый раствор имеет меньшую концентрацию глины. На этом же рисунке нанесены кривые 4, 5, 6 зависимости приращения вязкости от увеличения концентрации утяжелителя, из которых следует, что глинистые растворы с более высокой концентрацией глины очень быстро загустевают при утяжелении.

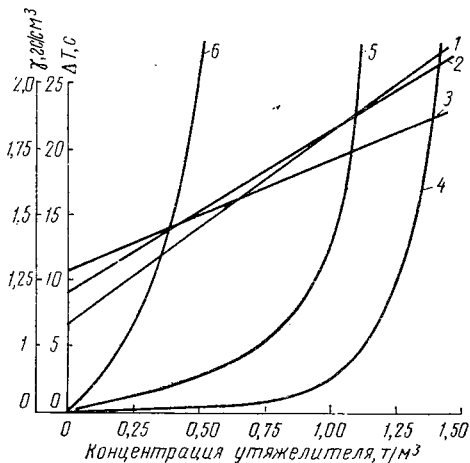


Рис. 51. Увеличение удельного веса и приращение вязкости глинистых растворов при утяжелении.

1, 2, 3 — зависимости удельного веса от концентрации утяжелителя соответственно для 16, 32,5 и 50,4% глины в исходном глинистом растворе; 4, 5, 6 — зависимости приращения вязкости (ΔT) от концентрации утяжелителя соответственно для 16, 32,5 и 50,4% глины в исходном глинистом растворе.

Из рис. 51 следует, что зависимость удельного веса глинистого раствора от концентрации утяжелителя имеет линейный характер и подчиняется закономерности.

Из рис. 51 следует, что зависимость удельного веса глинистого раствора от концентрации утяжелителя имеет линейный характер и подчиняется закономерности.

$$\gamma_2 = \gamma_1 + K_y C_y, \quad (56)$$

где C_y — концентрация утяжелителя в т/м^3 ; γ_1 — удельный вес исходного глинистого раствора в гс/см^3 ; K_y — коэффициент утяжеления.

Решив уравнения (39) и (56), получим

$$K_y = 1 - \frac{\gamma_1}{\gamma_y}. \quad (57)$$

В общем случае коэффициент утяжеления K_y зависит от удельного веса утяжелителя, воды и глины, а также от концентрации глины в исходном глинистом растворе. С увеличением концентрации глины с 16 до 50,4% коэффициент утяжеления уменьшился с 0,69 до 0,42, т. е. более чем в 1,5 раза. Из этого следует, что глинистые растворы с большой концентрацией глины труднее утяжелять не только потому, что их вязкость возрастает быстрее, но и потому, что они имеют меньший коэффициент утяжеления. Для

уменьшения концентрации глины перед утяжелением производят разбавление глинистого раствора водой или понизителями вязкости.

Иногда на практике утяжеление глинистого раствора осуществляют постепенно, сочетая утяжеление с разбавлением химическими реагентами, в результате чего утяжеленный глинистый раствор не всегда приобретает необходимые параметры. Концентрация глины при этом может оказаться чрезмерно высокой, что вызовет уменьшение K_y и увеличение ΔT , или чрезмерно низкой, что будет способствовать уменьшению Θ_1 , Θ_{10} и T . Чтобы избежать подобных осложнений, необходимо провести серию лабораторных опытов с целью определения оптимального соотношения между компонентами для получения необходимых параметров утяжеленного глинистого раствора.

Заботы об утяжеленном глинистом растворе не заканчиваются после его приготовления. Переход в состав промывочной жидкости выбуренной породы, утяжеление глинистых растворов, попадание солей вместе с выбуренной породой или с пластовыми водами и введение в состав промывочной жидкости некоторых химических реагентов приводит к увеличению вязкости.

Основными факторами, способствующими загустеванию глинистых растворов на пресной воде, являются следующие: 1) повышение концентрации твердой фазы вообще и глинистых минералов в особенности; 2) изменение состава твердой фазы (увеличение отношения глина: утяжелитель); 3) повышение концентрации электролитов; 4) увеличение концентрации химических реагентов, повышающих вязкость; 5) повышение температуры. Рассмотрим подробнее указанные причины загустевания глинистых растворов.

1. Загустевание, происходящее в результате повышения концентрации твердой фазы и изменения соотношения между компонентами. Основной причиной такого загустевания является увеличение концентрации глины и ее диспергирование во время циркуляции. Мерами предупреждения обильного перехода глины в глинистые растворы является снижение щелочности промывочной жидкости, применение гидрофобизирующих добавок ПАВ, введение понизителей вязкости, а также ингибирование глинистых растворов.

В процессе бурения выбуренная порода переходит в состав утяжеленного глинистого раствора, изменяя соотношение между компонентами. Если разбуриваются неглинистые породы, то в глинистом растворе постепенно накапливаются частицы с небольшим удельным весом ($2,6—2,8$ гс/см³), которые для малоутяжеленных глинистых растворов не представляют опасности и даже способствуют экономии утяжелителя. В высокоутяжеленных глинистых растворах присутствие выбуренных пород нежелательно, так как при этом повышается общая концентрация твердых частиц, затрудняется регулирование вязкости и предельного статического напряжения сдвига.

Общая концентрация твердой фазы в глинистом растворе не может увеличиваться безгранично. Существует предельная кон-

центрация твердой фазы, при достижении которой частицы сближаются настолько близко, что трение между твердой частицей и жидкостью заменяется трением между твердыми частицами, и это приводит к резкому увеличению вязкости и предельного статического напряжения сдвига. Поэтому для приготовления высокоутяжеленных глинистых растворов перед утяжелением необходимо очистить глинистый раствор от частиц неглинистых выбуренных пород и в процессе бурения систематически удалять вновь поступающие частицы.

При разбуривании глинистых пород переход в состав промывочной жидкости выбуренной глины создает затруднения не только при использовании высокоутяжеленных глинистых растворов, но и в случае, если применяются сравнительно малоутяжеленные глинистые растворы. В этих условиях, т. е. при разбуривании глинистых пород, особенно большое значение имеет удаление выбуренной глины из глинистого раствора с помощью установки УПР-Р-2 или ей подобных.

2. Загустевание, происходящее в результате повышения концентрации электролитов. Возникновению связей между частицами препятствует двойной электрический слой и адсорбционный слой молекул воды, покрывающих частицы глины в воде. Однако на поверхности частицы глины, кроме отрицательно заряженных, существуют и положительно заряженные участки, обычно на тонких местах разлома кристаллов, где находятся положительно заряженные атомы кремния и алюминия. Эти участки способны вступать в химическое соединение с отрицательными участками соседних частиц с образованием ионных связей. Такие связи не обладают высокой прочностью и при интенсивном перемешивании частично разрушаются, что приводит к снижению вязкости системы. В статических условиях при отсутствии перемешивания эти связи вновь восстанавливаются, приводя к загустеванию.

При попадании в глинистые растворы электролитов в достаточно больших дозах частички глины лишаются защитного двойного электрического слоя, что приводит к сближению незащищенных участков на поверхности глинистых частиц. При этом возникают дополнительные связи между частицами, приводящие к более резкому загустеванию системы.

Для предупреждения и борьбы с загустеванием глинистых растворов, происходящим в результате повышения минерализации, используют два метода: а) осаждение поливалентных катионов реагентами-осадителями (фосфатами, кальцинированной содой) и б) введение химических реагентов-попизителей вязкости.

Первый метод дает положительный результат в тех случаях, когда загустевание произошло в результате попадания в утяжеленный глинистый раствор поливалентных катионов. Если же повышение минерализации происходит за счет NaCl или KCl, то снижение вязкости достигается путем введения химических реагентов.

3. Увеличение вязкости при введении химических реагентов. Многие понизители водоотдачи вызывают повышение вязкости. К числу таких химических реагентов относятся гипс, КМЦ, крахмальный реагент, водорослевый реагент, КССБ. Вследствие того что перечисленные реагенты вызывают повышение вязкости утяжеленных глинистых растворов, их применение для химической обработки утяжеленных глинистых растворов нежелательно. В случае если без этих реагентов невозможно достичь снижения водоотдачи, то их применяют вместе с понизителями вязкости.

Снижение вязкости утяжеленных глинистых растворов разбавлением водой обычно ухудшает остальные параметры и приводит к увеличению расхода утяжелятеля. Жидкость, добавленная в глинистый раствор, снижает его удельный вес и вызывает необходимость дополнительного утяжеления. Количество утяжелятеля X_1 , потребное для доутяжеления глинистого раствора, зависит от объема добавленной жидкости и может быть определено по формуле

$$X_1 = \frac{\gamma_y (\gamma_2 - 1)}{(\gamma_y - 1) (1 - n + n\gamma_y)} \text{ т/м}^3, \quad (58)$$

где γ_2 и γ_y — соответственно удельный вес утяжеленного глинистого раствора и утяжелятеля в гс/см³; n — влажность утяжелятеля в %.

Количество утяжелятеля, добавляемое вместе с 1 м³ понизителя вязкости в зависимости от γ_2 при $\gamma_y = 4,2$ гс/см³ и $n = 0,1$, приведено в табл. 36.

Таблица 36

| Удельный вес глинистого раствора, гс/см ³ | 2,2 | 2,0 | 1,8 | 1,6 | 1,4 |
|---|------|------|------|------|------|
| Расход утяжелятеля при введении 1 м ³ понизителя вязкости, т . . . | 2,32 | 1,93 | 1,54 | 1,16 | 0,77 |

Как видно из табл. 36, эти расходы велики. Поэтому снижение вязкости экономически выгоднее производить с помощью химических реагентов — понизителей вязкости, которые снижают вязкость при значительно меньших расходах жидкости и, следовательно, способствуют сокращению расходов утяжелятеля.

В качестве понизителей вязкости утяжеленных глинистых растворов на пресной воде применяют сунил, нитролигнин, ПФЛХ, УЩР и др. Наиболее целесообразно применять сунил, так как в этом случае не требуется реагент-понижитель водоотдачи и уменьшается частота обработок.

Экономически выгодным методом снижения вязкости является удаление выбуренной породы и избытка глины с помощью механических средств в сочетании с понизителями вязкости и ингибиторами.

Загустевание глинистого раствора вследствие повышения температуры рассмотрено в разделе «Промывочные жидкости для бурения в условиях высокой температуры».

Регулирование содержания глинистой фазы утяжеленных глинистых растворов. Одной из причин загустевания глинистых растворов является повышение концентрации глины при разбурировании глинистых пород. Если для неутяжеленных глинистых растворов эта трудность преодолевается сравнительно просто и чаще всего за счет разбавления водой, то для утяжеленных глинистых растворов снижение вязкости при разбурировании глинистых пород представляет собой чрезвычайно сложную и часто трудно разрешаемую техническую и экономическую проблему.

Между удельным весом промывочной жидкости, концентрацией глины, утяжелителя и вязкостью утяжеленных растворов существует вполне определенная зависимость, которая изображена на рис. 52. Из рис. 52 следует, что при данной концентрации утяжелителя достижение необходимой вязкости глинистого раствора возможно только при одной вполне определенной концентрации глины. Если в процессе бурения концентрация глины повысится, то это немедленно скажется на увеличении вязкости и некотором снижении удельного веса. Уменьшение концентрации глины на 5—9% без

уменьшения концентрации утяжелителя в определенных условиях [110] способствует снижению вязкости и предельного статического напряжения сдвига на 20—50%. В настоящее время для снижения вязкости и сохранения прежнего удельного веса в глинистый раствор добавляют воду или понизитель вязкости, а также утяжелитель, в результате чего увеличивается объем утяжеленного глинистого раствора, содержащего значительное количество утяжелителя и химических реагентов.

Количество утяжелителя, которое вводится в глинистый раствор вместе с водой или понизителем вязкости, зависит от объема добавляемой жидкости. Так как при разбурировании глинистых пород происходит непрерывный переход глины в глинистый раствор, то непрерывно увеличивается объем утяжеленного глинистого раствора, что приводит к излишним расходам утяжелителя и химических реагентов. По данным И. Н. Резниченко [79], при бурении глубоких скважин в объединении Краснодарнефтегаз расход утяжели-

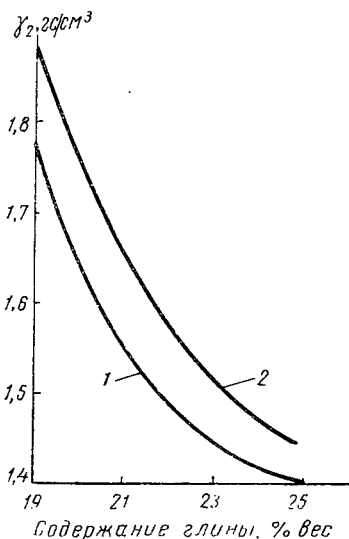


Рис. 52. Зависимость удельного веса утяжеленных глинистых растворов от концентрации глины.

1 — при $T=60$ с; 2 — при $T=80$ с.

теля достигает 2 т/м. При бурении скважин глубиной 2000 м в этом же районе с использованием известковых глинистых растворов расход утяжелителя составляет примерно 1 т/м. В некоторых районах наблюдаются еще более высокие расходы утяжелителя. Поэтому изыскание путей экономии утяжелителя представляет большой интерес.

Для предупреждения загустевания утяжеленных глинистых растворов экономически выгодно удалять избыток глины, что наиболее просто осуществляется с помощью гидроциклонов. При использовании механизмов, основанных на действии центробежных сил, частицы, содержащиеся в промывочной жидкости, распределяются по фракциям. Если удалять часть промывочной жидкости и возвращать концентрат утяжелителя с небольшим количеством глинистых частиц в циркуляционную систему, то общее содержание глинистых частиц уменьшится и следовательно, уменьшится вязкость глинистого раствора. Для извлечения избытка выбуренной глины из глинистого раствора разработано [79] эжекторно-гидроциклонное устройство, которое позволяет поддерживать вязкость глинистого раствора при сравнительно небольших потерях утяжелителя. По данным [79], при использовании эжекторно-гидроциклонного устройства расход утяжелителя сокращается примерно в 10 раз.

На базе эжекторно-гидроциклонного устройства изготовлена установка УПР-Р-2 [79], предназначенная для удаления глины из утяжеленных глинистых растворов, регенерации утяжелителя, а также механизированного приготовления и утяжеления глинистых растворов.

Для примера приведем один из анализов работы установки УПР-Р-2 на скв. 45 Левкинская. В установку подавался глинистый раствор с параметрами: $\gamma = 2,12$ гс/см³, $T = 47$ с, СНС = 9/18 мгс/см², $V = 3,5$ см³, содержащий 54,35% утяжелителя, 17,68% глины, в том числе 6,08% бентонита. Удельный вес твердой фазы был равен 3,81 гс/см³. Пульпа утяжелителя содержала 75,55% утяжелителя, 3,5% глины, в том числе 1,57% бентонита. Выходящий из установки глинистый раствор имел следующие параметры: $\gamma = 2,13$ гс/см³, $T = 30$ с, СНС = 6/12 мгс/см², $V = 4$ см³. Изменилось содержание твердой фазы: утяжелителя — 55,46%, глины — 7,3%, бентонита — 7,5%. Удельный вес твердой фазы увеличился до 3,85 гс/см³.

Приведенные результаты работы установки показывают, что при непрерывной или периодической работе установки можно поддерживать необходимый удельный вес и снижать вязкость за счет удаления избытка глины. При этом расходы утяжелителя уменьшаются на 38—60%, а затраты средств, на химическую обработку и утяжеление сокращаются на 18—46%. При бурении скв. 85 Левкинская благодаря использованию установки УПР-Р-2 достигли экономии 1263 т утяжелителя и 14,57 руб. на 1 м проходки.

ГЛИНИСТЫЕ РАСТВОРЫ ДЛЯ РАЗБУРИВАНИЯ СОЛЕНОСНЫХ ПОРОД

УСЛОВИЯ ЗАЛЕГАНИЯ И СВОЙСТВА СОЛЕНОСНЫХ ПОРОД

Соленосные породы, встречаемые при бурении, состоят либо непосредственно из соляных толщ, иногда с прослоями глинистых сланцев или песчаников, либо из глинистых и других осадочных пород, имеющих вкрапления или небольшие пропластки солей.

Состав солей чрезвычайно широк, но наиболее распространены галит, ангидрит, гипс, сильвин, бишофит, мирабилит, трона и др. Основные свойства соленосных горных пород приведены в табл. 37.

Самыми распространенными соленосными породами являются галит и ангидрит. Галит содержит в своем составе 39,4% натрия и 60,6% хлора. Удельный вес галита 2,1—2,2 гс/см³. Он образуется при экзогенных процессах в усыхающих замкнутых соленосных озерах или лагунах. Залежи галита часто содержат и другой минерал — сильвин. Эти две горные породы мало отличаются по удельному весу и твердости, но их химические свойства весьма различны. Так, например, растворимость галита в воде при повышении температуры от 10 до 100°С увеличивается всего на 1,9%, тогда как растворимость сильвина при таком же увеличении температуры возрастает на 12,2%. Такое повышение растворимости сильвина при увеличении температуры вызывает определенные осложнения. Вследствие большой разницы в температуре промывочной жидкости на забое скважин и в циркуляционной системе происходит выпадение сильвина в желобах и приемных емкостях. В скважину закачивается промывочная жидкость, насыщенная KCl при низкой температуре на поверхности. При нагревании промывочной жидкости растворимость KCl повышается и промывочная жидкость растворяет дополнительное количество сильвина. На поверхности в результате снижения температуры и, как следствие этого, уменьшения растворимости сильвин снова выпадает в осадок. Указанные явления способствуют образованию каверн и ряда осложнений процесса бурения.

Калиевые соли являются более агрессивными и вызывают значительное увеличение водоотдачи и вязкости, чем натриевые соли, что видно из табл. 38.

Скорость растворения соленосной породы в воде в условиях скважины зависит от концентрации растворенной соли в промывочной жидкости и температуры. С увеличением температуры скорость растворения возрастает. Скорость растворения галита в пресной воде составляет 0,25—0,5 см/ч. Это значит, что за каждый час циркуляции в скважине пресной воды диаметр скважины увеличивается на 0,5—1 см. С повышением концентрации соли в промывочной жидкости скорость растворения уменьшается.

Обычно в разбуриваемых породах встречается несколько солей, например NaCl, KCl, CaSO₄. В этом случае растворимость солей,

| Наименование соли | Химическая формула | Удельный вес, гс/см ³ | Твердость по шкале Мооса | Растворимость (% вес.) при температуре, °С | | | | | |
|-------------------|---|----------------------------------|--------------------------|--|-------|-------|-------|------|------|
| | | | | 10 | 20 | 40 | 60 | 80 | 100 |
| Галит | NaCl | 2,1—2,2 | 2 | 26,3 | 26,4 | 26,8 | 27,0 | 27,6 | 28,2 |
| Сильвин | KCl | 1,98 | 1,5—2 | 23,8 | 25,5 | 28,7 | 31,3 | 33,8 | 36,0 |
| Бишофит | MgCl ₂ ·6H ₂ O | 1,59 | 1,5 | 34,9 | 35,3 | 36,5 | 37,9 | 39,8 | 42,2 |
| Карналит | MgCl ₂ ·KCl·6H ₂ O | 1,6 | 2—3 | | | | | | |
| Хлористый кальций | CaCl ₂ | 2,2 | 1,5—2,0 | 39,4 | 42,7 | 53,5 | 57,8 | 59,5 | 61,4 |
| Тахигидрит | 2MgCl ₂ ·CaCl ₂ ·12H ₂ O | 1,66 | 2 | | | | | | |
| Гипс | CaSO ₄ ·2H ₂ O | 2,3 | 1,5 | 0,193 | 0,202 | 0,211 | 0,201 | | |
| Ангидрит | CaSO ₄ | 2,8—3,0 | 3,0—3,5 | | | | | | |
| Мирабилит | Na ₂ SO ₄ ·10H ₂ O | 1,48 | 1,5—2 | 8,2 | 16,1 | 28,8 | 30,5 | 30,0 | 29,9 |
| Кизерит | MgSO ₄ ·H ₂ O | 2,57 | 3,5 | | | | | | |
| Полигалит | KMgCa ₂ (SO ₄) ₄ ·2H ₂ O | 2,75 | 2,5—3 | | | | | | |
| Тропа | Na ₃ H(CO ₃) ₂ ·2H ₂ O | 2,11—2,14 | 2,5—3 | | | | | | |
| Селитра | NaNO ₃ | 2,26 | 1,5—2,0 | 44,5 | 46,8 | 51,2 | 55,5 | 59,7 | 64,5 |

| Добавка соли | Параметры глинистого раствора | | | | |
|--------------------|-------------------------------|---------------------------------|------------------------------------|-----------------------|----------|
| | T , с | θ_1 , мг/см ² | θ_{10} , мг/см ² | B , см ³ | K , мм |
| Нет | 25 | 56 | 72 | 18 | 3 |
| 20% NaCl | 70 | 187 | 203 | 27 | 4 |
| 20% KCl | Не течет | 208 | 208 | 45 | 7 |

имеющих одинаковые анионы или катионы, уменьшается. Если при этом количество солей достаточно велико, чтобы насытить фильтрат глинистого раствора, то получают фильтраты, насыщенные двумя или несколькими солями. Максимальное содержание растворенных солей в таких тройных или четверных системах ха-

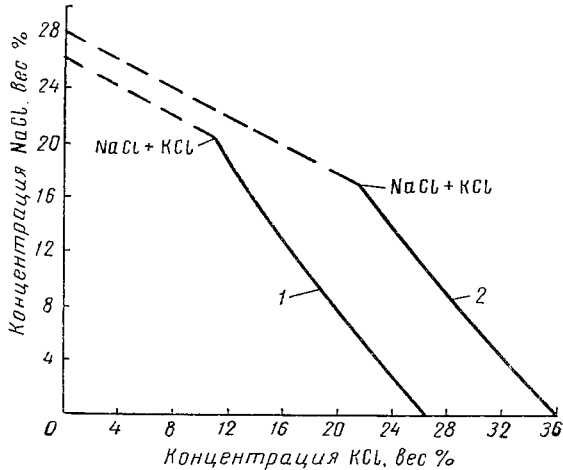


Рис. 53. Совместная растворимость хлористого натрия и хлористого калия. Пунктирные линии — твердая фаза NaCl; сплошные линии — твердая фаза KCl.

1 — при 25° С; 2 — при 100° С.

рактеризуется так называемой эвтонической точкой. Для примера на рис. 53 показана изотерма растворимости системы натрий — хлористый калий — вода. Из рис. 53 видно, что небольшое насыщение NaCl ведет к заметному повышению растворимости KCl. Подобные же закономерности характерны и для других смешанных систем, например $MgCl_2$ и NaCl, $CaCl_2$ и NaCl. В связи с тем, что во многих районах при разбурировании соленосных пород встречаются отложения калийных и магниевых солей, для предупреждения образования каверн рекомендуется добавлять в глинистый раствор карналит $MgCl_2 \cdot KCl \cdot 6H_2O$ или каинит $KCl \cdot MgSO_4 \cdot 3H_2O$.

Кроме кавернообразования, серьезные осложнения при разбуривании соленосных пород могут возникнуть в результате их пластического течения. Такие соли, как бишофит, карналит, тахигидрит, трона, обладают повышенной пластичностью при увлажнении, что проявляется в интенсивном сужении ствола скважины. В тресте Полтавбурнефть после вскрытия пласта бишофита мощностью 12 м каждый спуск бурильной колонны сопровождался проработками, продолжительность которых составляла 30—50 мин, а в некоторых случаях достигала 2 ч. На скв. 1 Восточно-Полтавской площади при забое 2635 м произошел прихват, который не удалось ликвидировать; при бурении второго ствола также продолжались проработки. Замеры каверномером позволили установить, что в зоне залегания бишофита происходит сужение ствола со скоростью 0,73—1,2 см/ч. При спуске обсадной колонны ее башмак также остановился в кровле бишофита.

Гипс, как и галит, выделяется из высыхающих водоемов в начальной стадии испарения, когда концентрация других растворенных солей еще невысока. Ангидрит имеет больший удельный вес и большую твердость, чем гипс. При взаимодействии с водой ангидрит переходит в гипс, увеличиваясь в объеме примерно на 30%. С увеличением давления этот переход затруднен, поэтому гипс залегает на небольших глубинах 100—450 м. Гипс имеет небольшую растворимость в воде (в пределах 0,2%). Характерно, что растворимость гипса достигает максимума при температуре 37—38°С, а затем понижается.

Примером соленосных отложений, в которых соли не образуют самостоятельных пластов, а распределяются в толще глинистых пород, являются воротыщенские отложения на Украине. При разбуривании воротыщенских отложений глинистый раствор имеет вначале небольшую минерализацию, но по мере углубления минерализация растет и к моменту разбуривания нижней части свиты достигает 15—20%. Медленное насыщение глинистого раствора солью связано с тем, что кристаллы соли распределены среди глинистых минералов. В результате растворения соли в породе образуются небольшие пустоты и порода теряет связность, что отрицательно сказывается на устойчивости стенок скважины и приводит к снижению скорости бурения.

БЕЗГЛИНИСТЫЕ СОЛЕНАСЫЩЕННЫЕ ПРОМЫВОЧНЫЕ ЖИДКОСТИ

Крахмально-нефтяная эмульсия (КНЭ). В состав КНЭ входит 80—85% крахмального реагента (5%-ной концентрации) и 20—15% нефти. Перед вскрытием соленосных отложений заготавливают крахмальный реагент с концентрацией 5—6% крахмала и вводят в него 15—20% нефти. Такая эмульсия имеет следующие параметры: $\gamma = 1,12—1,16$ гс/см³; $T = 30—40$ с; $B = 2—4$ см³; $СНС = 0$. После насыщения солью и тонкодисперсными частицами буренной породы удельный вес КНЭ повышается до 1,22—1,26 гс/см³. Если необходимо утяжелить КНЭ до большего удель-

ного веса, то предварительно повышают СНС введением вязкого глинистого раствора, приготовленного на пресной воде. Обычно для создания структуры в КНЭ требуется ввести 10—12% глины. Если в фильтрате КНЭ содержатся катионы Ca^{2+} и Mg^{2+} , то полезны небольшие добавки ССБ (2—3%).

КНЭ имеет следующие недостатки: большой расход крахмала; чрезвычайно высокая щелочность; низкая термостойкость (до 100°С).

Из-за высокой щелочности КНЭ нецелесообразно применять для разбуривания глинистых пород или для разбуривания соленосных пород, если вышележащие отложения не перекрыты обсадной колонной. Термостойкость КНЭ не превышает 100°С, что также ограничивает ее применение.

Облегченная промывочная жидкость на основе водных растворов полиакриламида (ПАА). Полиакриламид трудно растворяется в холодной воде, но при подогреве до 60—80°С при тщательном перемешивании порошкообразного или гелеобразного ПАА в воде его растворение не вызывает особых затруднений. Водные растворы ПАА, не содержащие каких-либо других компонентов, имеют высокую водоотдачу и недостаточную удерживающую способность. Например, 0,5%-ный раствор ПАА в воде имеет водоотдачу 25 см³ и не удерживает твердых частиц выбуренной породы во взвешенном состоянии. Однако при введении в раствор ПАА тонкодисперсного мела и насыщении солями NaCl , MgCl_2 и другими водоотдача снижается до 1—5 см³ и создается удерживающая способность. По данным В. П. Белова [12], 1%-ный водный раствор ПАА, содержащий 25% NaCl , имеет водоотдачу 6 см³. При введении 30% порошкообразного мела или известняка удельный вес повышается до 1,15 гс/см³, водоотдача снижается до 2—3 см³, раствор приобретает стабильность. Введение магниевых солей еще больше снижает водоотдачу и позволяет снизить концентрацию ПАА до 0,25—0,20%. Уменьшение водоотдачи водных растворов ПАА с увеличением минерализации создает предпосылки применения их для разбуривания соленосных пород.

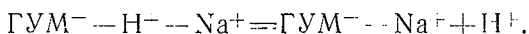
Особенностью водных растворов ПАА является их способность резко уменьшать набухание глинистых пород, что способствует повышению устойчивости стенок скважин и резкому уменьшению диспергирования в промывочной жидкости частиц выбуренной породы.

Среди недостатков водных растворов ПАА как промывочных жидкостей следует отметить их способность резко уменьшать проницаемость продуктивных пластов. Этот недостаток не позволяет использовать водные растворы ПАА при вскрытии продуктивных пластов. Другим недостатком ПАА является возможность их гидролиза в скважинах, где температура достигает 80—100°С и выше. Образующийся при этом гидролизованный ПАА при наличии в промывочной жидкости катионов поливалентных металлов вступает с ними в реакцию и выпадает в осадок.

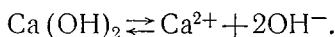
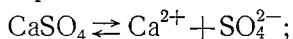
Исходя из перечисленных особенностей водных растворов ПАА, их можно рекомендовать для разбухания глинистых и соленосных пород при температурах на забое не выше 80° С при условии насыщения их солями. Применение водных растворов ПАА для вскрытия продуктивных пластов недопустимо.

Безглинистая промывочная жидкость на основе бурого угля, каустической соды и извести или алебастра (БУКА) предложена П. Г. Кулагиным. Кроме указанных компонентов и воды, при бурении в состав БУКА переходят тонкодисперсные частицы выбуренной породы, а при разбухивании соленосных отложений — водорастворимые соли. Свойства БУКА зависят в первую очередь от следующих химических процессов, происходящих в этой промывочной жидкости.

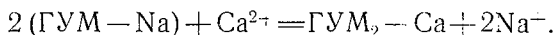
1. Образование гуматов натрия



2. Диссоциация сульфата кальция или гидроксида кальция



Образование гуматов кальция



Структура в БУКА создается благодаря образованию нерастворимых комплексов гуматов кальция, которые в этой промывочной жидкости выполняют роль дисперсной фазы. В состав дисперсной фазы входят также недиссоциированные частицы сульфатов кальция, частицы выбуренной породы и утяжелитель. Присутствие гуматов натрия обеспечивает низкую водоотдачу.

Таким образом, свойства БУКА зависят от количества гуматов и соотношения между гуматами натрия и гуматами кальция. Увеличение концентрации каустической соды вызывает перевод части гуматов кальция в гуматы натрия, что приводит к уменьшению водоотдачи, вязкости и СИС. Дальнейшее увеличение концентрации щелочи может привести к коагуляции гуматов и вследствие этого к повышению водоотдачи и потере стабильности.

Концентрация извести или сульфата кальция, который вводится в форме алебастра ($\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$) или гипса ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) должна быть всегда выше их растворимости (0,2%), но для сокращения частоты обработок необходимо вводить их не менее 5—8%. П. Г. Кулагин отдает предпочтение использованию извести вместо алебастра.

Приготовление БУКА можно осуществить непосредственно в скважине после спуска кондуктора. Для этого необходимо заменить применявшуюся ранее промывочную жидкость водой, растворить в этой воде 1,5—2% каустической соды и 5—8% извести. Пропуская всю циркулирующую жидкость через гидравлическую или механическую мешалку, ввести 20—25% порошкообразного

бурого угля. После нескольких циклов циркуляции, осуществляемой для выравнивания свойств БУКА можно приступать к разбуриванию цемента.

Как показали исследования [67], при использовании щелочных гуматных глинистых растворов для разбуривания майкопских глин в Краснодарском крае возникают непреодолимые осложнения, препятствующие бурению скважин. В то же время опыт применения растворов БУКА, имеющих высокое содержание щелочи, а также сульфата кальция или извести, показал, что эти растворы обладают определенным крепящим действием. Чем же объяснить, что

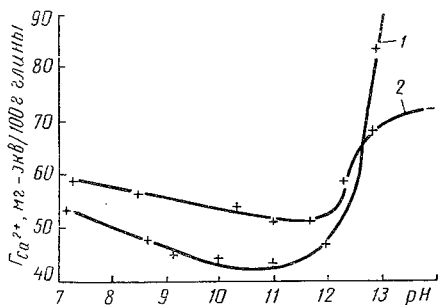


Рис. 54. Зависимость адсорбции Ca^{2+} саригюхским бентонитом от pH суспензии.
1 — CaCl_2 ; 2 — CaSO_4 .

при повышении щелочности в одних случаях вызывает осложнения при бурении в глинистых породах, а в других случаях препятствует им? Ответ на этот вопрос могут дать следующие исследования: в глинистые суспензии из саригюхского бентонита вводилось определенное количество сульфата кальция и щелочи или хлористого кальция и щелочи и определялась адсорбция Ca^{2+} глиной в зависимости от равновесной концентрации NaOH . Установлено, что при повышении равновесной концентрации NaOH в глинистых суспензиях до $\text{pH} = 12$ адсорбция катионов Ca^{2+} саригюхским бентонитом уменьшается (рис. 54). При дальнейшем повышении pH в интервале $\text{pH} = 12-14$ адсорбция катионов Ca^{2+} резко возрастает и достигает максимума при $\text{pH} = 14$, что соответствует концентрации щелочи в суспензии, равной 4%. Таким образом, при низкой концентрации NaOH адсорбция Ca^{2+} уменьшается, а при увеличении равновесной концентрации NaOH выше 0,4% резко возрастает, что приводит к упрочнению глины.

В процессе бурения свойства БУКА могут изменяться из-за уменьшения концентрации компонентов, изменения соотношения между ними, а также обогащения выбуренной породой. Быстрее других уменьшается концентрация NaOH , затем извести и гуматов. Поэтому повторные обработки каустической содой и известью осуществляют через 3—4 дня. Бурый уголь добавляют один раз в 10—15 дней в зависимости от изменения концентрации гуматов в промывочной жидкости.

Если БУКА применяется в течение длительного времени, то постепенно в промывочной жидкости накапливаются соединения кальция с гуматами, глинистыми и другими частицами выбуренной породы, а также свободные катионы кальция. В этом случае концентрация NaOH не может оказать заметного влияния на вязкость

и СНС и в качестве понизителя вязкости используют ССБ. Так же, как и для многих других промывочных жидкостей, введение 5—15% нефти улучшает свойства БУКА. Утяжеление БУКА осуществляют мелом, но если необходимо получить более высокий удельный вес, используют барит или железистый утяжелитель.

Несколько неожиданной оказалась высокая солейстойкость БУКА, которая проявляется в том, что при насыщении солью сохраняется низкая водоотдача, хорошая удерживающая способность, необходимые значения вязкости и СНС. Промышленные испытания показали, что БУКА обладает также определенным крепящим действием, т. е. способностью повышать устойчивость глинистых пород.

Хорошие результаты были получены при промышленном испытании БУКА в различных районах Украины и Белоруссии. В тресте Белнефтегазразведка вместо бурого угля для приготовления БУКА был использован торф (фрезерный или полубрикет), что способствовало снижению водоотдачи промывочной жидкости. В нормальных условиях БУКА имеет следующие параметры: $\gamma = 1,25-1,35$ гс/см³; $T = 60-120$ с; $B = 6-12$ см³; $K = 1-3$ мм.

При бурении высокотемпературной скважины на площади Кужерская использование БУКА не дало положительного результата. Поэтому до более полного исследования термостойкости этой промывочной жидкости необходимо ограничить область ее применения температурами 120—140° С.

ПАЛЫГОРСКИТОВЫЕ ГЛИНИСТЫЕ РАСТВОРЫ

Химическая обработка минерализованных глинистых растворов представляет весьма трудную задачу и приводит к значительным расходам дорогостоящих химических реагентов. Одним из путей уменьшения стоимости промывочных жидкостей при разбурировании соленосных отложений является применение палыгорскитовых растворов.

Палыгорскиты (аттапульгиты) обладают полезными свойствами. Глинистые растворы, приготовленные из палыгорскита, отличаются тем, что при попадании в них соли основные параметры (B , T , θ) мало изменяются, не происходит ни резкого загустевания, ни коагуляционного разжижения. Палыгорскитовые растворы, по зарубежным данным, имеют и ряд недостатков, главными из которых являются большой расход химических реагентов для снижения водоотдачи по сравнению с глинистыми растворами из обычных глин и трудности, возникающие при попытках снижения вязкости и статического напряжения сдвига, что особенно важно при бурении газовых скважин.

Исследования солеустойчивости палыгорскитов, отобранных на месторождениях, не имеющих промышленного значения, показали, что палыгорскит одинаково хорошо набухает в пресной воде и соленой, суспензии палыгорскита отличаются повышенной

агрегативной устойчивостью по сравнению с суспензиями, приготовленными из других глин. Добавки исследованных палыгорскитов к разрушенным глинистым растворам (содержащим 25% соли и 2% КМЦ) в количестве всего 5—8% приводят к резкому их загустеванию, в то время как добавки кудиновской глины или аскангеля не оказывают заметного воздействия на структурно-механические свойства суспензии.

В 1959 г. Е. Г. Куковский и А. Б. Островская [47] впервые обнаружили промышленные запасы палыгорскитов, входящих в состав Черкасского месторождения. Последующими исследованиями было установлено, что наибольшее содержание минерала палыгорскита приурочено к третьему слою Черкасского месторождения. Достаточно большое скопление палыгорскита (около 50%) наблюдается и в четвертом слое.

Исследования свойств глинистых растворов, приготовленных из черкасских палыгорскитов, показали, что черкасские палыгорскиты набухают сильнее в пресной воде, чем в минерализованной, и их набухаемость уменьшается с увеличением концентрации соли. Отмечается [61, 63] повышенная седиментационная устойчивость черкасских палыгорскитов в минерализованных глинистых растворах.

С целью изучения особенностей минерализованных глинистых растворов, приготовленных из различных по минералогическому составу глин, нами были проведены исследования. На рис. 55 представлены зависимости вязкости глинистых растворов, приготовленных из различных глин, от концентрации поваренной соли. При добавлении соли вязкость глинистого раствора, приготовленного из часовъярского монотермита, резко повышается уже при содержании 1,5—2% NaCl, вязкость суспензий палыгорскита мало изменяется при увеличении концентрации NaCl до 20%, а вязкость суспензий бентонита несколько понижается.

На рис. 56 показаны зависимости вязкости глинистых растворов от содержания соли для глинопорошка из часовъярской глины, выпускаемой Константиновским заводом «Утяжелитель», и для смесей этого порошка с черкасскими палыгорскитами. Как видно из рис. 56, вязкость глинистого раствора из часовъярского глинопорошка становится неудовлетворительной уже при попадании в его состав свыше 1% NaCl. Добавка 10% палыгорскита к часовъярскому глинопорошку обеспечивает стабилизацию вязкости при наличии не более 2% соли. Повышение содержания палыгорскита до 30% (от общего количества глины) стабилизирует вязкость уже при минерализации 5%. Количество палыгорскита, которое нужно добавить к часовъярскому глинопорошку для стабилизации вязкости глинистого раствора при разной минерализации, приведено в табл. 39.

Вязкость глинистых растворов, приготовленных из черкасских палыгорскитов, остается удовлетворительной даже при насыщении глинистого раствора солью.

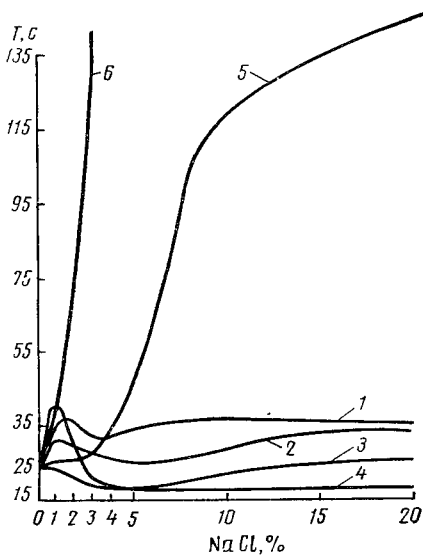


Рис. 55. Зависимость условной вязкости глинистых растворов, приготовленных из различных глин, от содержания NaCl.

1 — черкасский палыгорскит (3-й слой); 2 — смесь черкасских палыгорскитов и бентонитов (4-й слой); 3 — саригуохский бентонит; 4 — черкасский бентонит (2-й слой); 5 — кудиновский монотермит; 6 — часовьярский монотермит.

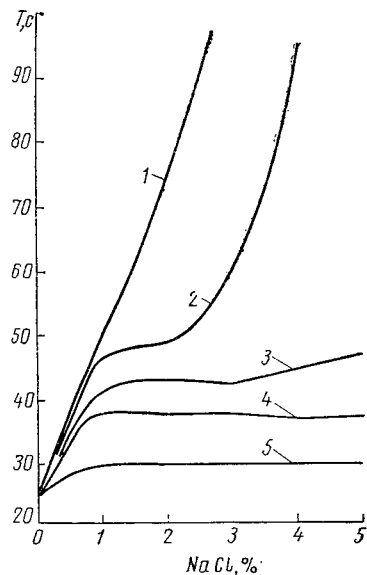


Рис. 56. Зависимость условной вязкости глинистых растворов от содержания NaCl для смесей черкасского палыгорскита с часовьярским монотермитом.

Содержание палыгорскита: 1 — 0%; 2 — 10%; 3 — 30%; 4 — 50%; 5 — 100%.

Таблица 39

| Содержание NaCl в глинистом растворе, % | 2 | 5 | 10 | 20 |
|--|----|----|----|-----|
| Минимальная концентрация черкасского палыгорскита, в % от общей концентрации глины | 10 | 30 | 50 | 100 |

Изменение водоотдачи глинистых растворов, приготовленных из разных глин, показано на рис. 57. Из рис. 57 видно, что глинистые растворы из черкасских палыгорскитов при отсутствии минерализации имеют большую водоотдачу, чем растворы, приготовленные из краснодарского глинопорошка и саригуохского бентонита. С увеличением минерализации (NaCl) водоотдача палыгорскитовых глинистых растворов почти не изменяется, в то время как водоотдача глинистых растворов, приготовленных из бентонита, увеличивается в 5—6 раз.

Изучение солестойкости глин разных месторождений и пластов показало, что наибольшей коагуляционной устойчивостью обладают черкасские палыгорскиты (3-й и 4-й слой). Глинистые растворы из бентонитовых глин под действием NaCl быстро теряют рабочие свойства (повышается водоотдача и понижается стабильность). Глинистые растворы из часовъярских глин под действием даже небольшого количества NaCl сильно загустевают. Таким образом, при использовании бентонитовых глинистых растворов для бурения

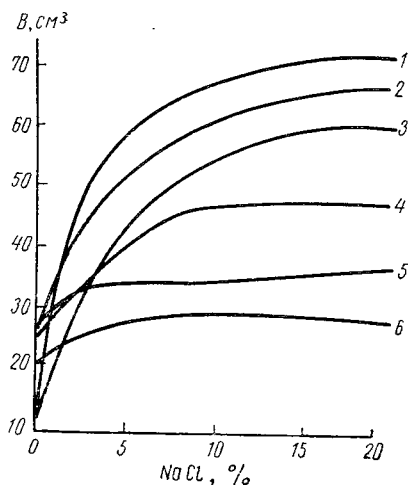


Рис. 57. Влияние NaCl на водоотдачу глинистых растворов, приготовленных из разных глин.

1 — саригюхский бентонит; 2 — краснодарский глинопоршок; 3 — черкасский бентонит; 4 — часовъярский монотермит; 5 — черкасский палыгорскит (4-й слой); 6 — черкасский палыгорскит (3-й слой).

палыгорскит несколько сильнее загущает раствор, но большей разницы в действии черкасского палыгорскита и обычного бентонита на структурно-механические свойства глинистых растворов не наблюдается. При добавках палыгорскита, так же как и бентонита, заметный рост структурно-механических показателей глинистых растворов наблюдается только после введения 20% глины. Эти результаты свидетельствуют о большом различии между теми образцами, которые были использованы в работе и глинами Черкасского месторождения. Следует отметить снижение водоотдачи при введении глины в соленый раствор, не содержащий КМЦ (см. рис. 58).

Причем при добавках палыгорскита водоотдача снижается на большую величину, чем при добавках бентонитового глинопоршка.

в соленых отложениях основной задачей является снижение водоотдачи и повышение стабильности. При использовании глин с пониженным монтмориллонитовым составом основной задачей является снижение вязкости.

Действие добавок черкасских палыгорскитов к минерализованным глинистым растворам изучалось в сравнении с действием бентонитового глинопоршка, выпускаемого Краснодарским заводом. Для этого готовился исходный глинистый раствор из кудиновской глины на соленой воде. Часть его обрабатывалась 1% КМЦ. Затем обе части приготовленного таким образом раствора делились пополам. К одной части добавлялся глинопоршок из палыгорскита, а к другой, для сопоставления, — бентонитовый глинопоршок. Результаты, представленные на рис. 58, показывают, что хотя

В другом случае (рис. 59) водоотдача повышается с увеличением концентрации глины, когда глинопорошки добавлялись в соленый раствор, содержащий КМЦ.

Таким образом, в результате исследований было установлено, что использование черкасского палыгорскита для повышения структурно-механических показателей глинистых растворов не является особой функцией исследуемых глин, так как эту задачу с тем же успехом можно решать и с помощью обычных глин. Для повышения структурно-механических свойств глинистых растворов (в случае необходимости) более целесообразно применять обычный глинопорошок, например из часовъярской глины. Суспензии этой глины, как и других глинистых групп каолина, характеризуются резким повышением вязкости при минерализации. Черкасский палыгорскит набухает и диспергируется больше в пресной воде, чем в соленой, и с увеличением концентрации соли набухание замедляется.

Результаты исследований черкасских палыгорскитов дали возможность рекомендовать проведение промышленных испытаний в районах, где в результате попадания соли (NaCl) в глинистый раствор требуется большой расход химических реагентов-понижителей водоотдачи. Вследствие того, что параметры глинистых растворов из палыгорскитов при попадании в них соли изменяются незначительно, применение таких растворов при разбурировании соленосных отложений должно способствовать снижению расхода химических реагентов.

Первые промышленные испытания палыгорскитового раствора, проведенные автором совместно с А. М. Лазукиной в тресте Сталиславбурнефть, подтвердили правильность этих выводов. Скв. 517 была пробурена в соленосных отложениях без химической обработки. На этой скважине было достигнуто сокращение стоимости промысловой жидкости, значительно повысилась устойчивость

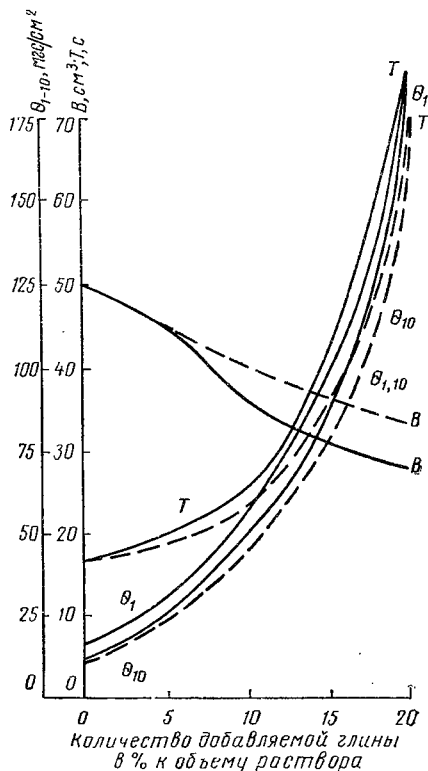


Рис. 58. Изменение параметров деформированных соленых глинистых растворов при добавлении глинопорошков. Сплошная линия — добавки черкасского палыгорскита; пунктирная линия — добавки бентонита.

стенок, скважины, что отразилось на резком сокращении числа работок. Подобные результаты были также достигнуты при использовании палыгорскитовых глинистых растворов в Казахстане [62] и Узбекистане. Благодаря применению палыгорскитовых растворов при бурении наклонной скважины в соленосных породах на месторождении Урта-Булак были достигнуты значительная экономия химических реагентов и ускорение работ. На основе промышленных испытаний разработаны следующие рекомендации по применению палыгорскитовых глинистых растворов.

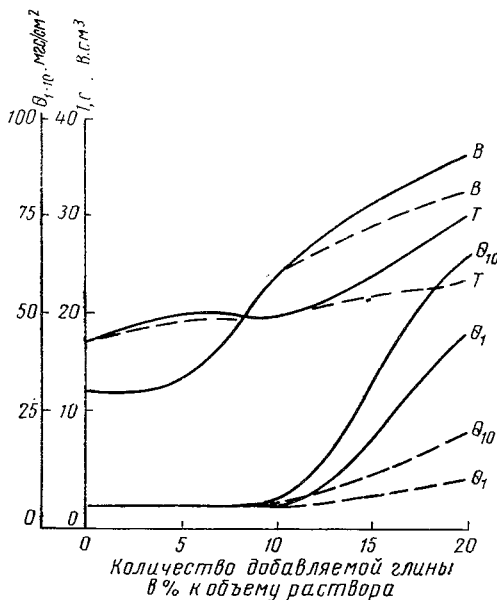


Рис. 59. Изменение параметров соленых глинистых растворов при добавлении глинопорошков. Сплошная линия — добавки черкасского палыгорскита; пунктирная линия — добавки белтонита.

1. Палыгорскитовый глинистый раствор готовят с помощью обычных механизмов (фрезерно-метательная мельница, глиномешалка и т. п.) путем перемешивания палыгорскитового порошка (или комового палыгорскита) с пресной водой с последующим насыщением солью в случае необходимости.

2. Снижение вязкости палыгорскитового раствора достигается разбавлением минерализованной (или пресной) водой.

3. Повышение вязкости осуществляется путем добавления свежеприготовленного на пресной воде палыгорскитового раствора с повышенной концентрацией глины.

4. Если во время бурения водоотдача повысилась, то ее снижают путем введения свежеприготовленного палыгорскитового раствора.

5. При бурении рекомендуется добавлять в палыгорскитовый раствор около 10% нефти.

6. Производить химическую обработку палыгорскитовых глинистых растворов, за редким исключением, нецелесообразно.

Химические необработанные палыгорскитовые глинистые растворы могут быть использованы при разбуривании соленосных и глинистых пород в том случае, если в разрезе не встречаются проницаемые пласты большой мощности.

Попадание водорастворимых солей в глинистые растворы приводит к резкому изменению параметров: загустеванию или разжижению, повышению водоотдачи, потере стабильности. Меньше других подвержены указанным явлениям палыгорскитовые глинистые растворы. Однако палыгорскитовые растворы имеют довольно высокую водоотдачу и поэтому могут быть использованы в том случае, если разрез скважины сложен в основном непроницаемыми породами. Если же соленосные породы сочетаются с проницаемыми породами, имеющими большую мощность, то повышенная водоотдача недопустима. При большой водоотдаче на стенках скважины образуется толстая фильтрационная корка, которая при остановке циркуляции быстро нарастает и упрочняется под действием температуры и перепада давлений и может привести к прихвату бурильной колонны. Кроме задачи поддержания низкой водоотдачи минерализованных глинистых растворов, не меньшее значение имеет регулирование вязкости и предельного статического напряжения сдвига. В одних случаях эти задачи связаны с необходимостью уменьшения T , θ_1 и θ_{10} , в других — повышения и сохранения стабильности глинистых растворов. Указанные явления в первую очередь зависят от концентрации солей в глинистом растворе. Поэтому необходимо рассмотреть регулирование параметров глинистых растворов по группам в зависимости от концентрации солей.

Минерализованные глинистые растворы можно разбить на четыре группы в зависимости от концентрации солей: слабоминерализованные 1—3% NaCl; минерализованные 3—10% NaCl; высокоминерализованные 10% — до насыщения NaCl; минерализованные хлористым кальцием — больше 0,2% CaCl₂.

Химическая обработка слабоминерализованных глинистых растворов не вызывает особых затруднений. На слабоминерализованные глинистые растворы действуют практически все понизители водоотдачи и понизители вязкости, но с несколько меньшей эффективностью, чем в пресных глинистых растворах. При 3%-ной концентрации NaCl особенно заметно снижается эффективность таких реагентов, как УЩР, нитролигнин, хлорлигнин, ПФЛХ. Действие NaCl на глинистые растворы из саригюхского бентонита, кудиновского монотермита и нефтеабадского глинопорошка показано в табл. 40.

Небольшие добавки NaCl вызывают повышение вязкости и предельного статического напряжения сдвига и увеличение водоотдачи. У бентонитовых глинистых растворов максимум T и θ наблюдается при более низких концентрациях NaCl (1%), а при дальнейшем увеличении концентрации NaCl происходит коагуляционное разжижение. Для глинистых растворов, содержащих в основном минералы группы каолина, максимум T и θ наступает при значительно более высоких концентрациях NaCl (свыше 10%) и,

| Глина | Добавка NaCl, % | Параметры глинистого раствора | | | | | |
|---|-----------------------|-------------------------------|---------|-----------------------|----------|-------------------------------------|--|
| | | γ , гс/см ³ | T , с | B , см ³ | K , мм | θ_1 , мгс/см ² | θ_{10} , мгс/см ² |
| Саригюхский бентонит | — | 1,07 | 25 | 12 | 1 | 88 | 92 |
| То же | 3 | 1,08 | 39 | 43 | 4 | 112 | 118 |
| Кудиновский монотер- мит | — | 1,22 | 25 | 28 | 2 | 98 | 120 |
| То же | 3 | 1,23 | 31 | 32 | 3 | 111 | 118 |
| Нефтеабадский глино- порошок | — | 1,29 | 25 | 29 | 4 | 94 | 96 |
| То же | 3 | 1,30 | 30 | 31 | 4 | 121 | 123 |

следовательно, в данном случае повышение минерализации вызывает повышение вязкости и предельного статического напряжения сдвига.

При максимальной для данной группы концентрации соли большинство щелочных реагентов, в которых преобладают гидроксильные группы OH^- , перестают действовать. К числу таких реагентов относятся нитролигнии, ПФЛХ. Для снижения водоотдачи слабоминерализованных глинистых растворов можно использовать КССБ, сунил, КМЦ, водорослевый реагент, гипан. При концентрации NaCl до 3% и при приготовлении глинистых растворов на морской воде может быть использован УЩР, хотя его активность при этом уменьшается. Действие перечисленных реагентов на параметры глинистых растворов показано в табл. 41.

Таблица 41

| Добавки химических реагентов | Параметры глинистого раствора | | | | |
|-------------------------------------|-------------------------------|-----------------------|----------|----------------------------------|-------------------------------------|
| | T , с | B , см ³ | K , мм | θ_1 , мгс/см ² | θ_{10} , мгс/см ² |
| — | 25 | 29 | 4 | 94 | 96 |
| 3% NaCl | 30 | 31 | 4 | 122 | 126 |
| 3% NaCl+30% УЩР (10:2) | 24 | 12 | 2 | 111 | 123 |
| 3% NaCl+1% КМЦ | 22 | 6 | 1 | 0 | 0 |
| 3% NaCl+2% сунила | 19 | 9 | 2 | 34 | 38 |
| 3% NaCl+4% КССБ | 26 | 7 | 1 | 108 | 112 |
| 3% NaCl+4% ССБ | 24 | 21 | 3 | 94 | 97 |
| 3% NaCl+0,5% гипана | 36 | 4 | 1 | 218 | 222 |
| 3% NaCl+0,5% ВР | 38 | 4 | 1 | 225 | 228 |

Наибольшее снижение водоотдачи достигается при использовании гипана, водорослевого реагента и КМЦ. Однако гипан и водорослевый реагент повышают T и θ , а КМЦ снижает предельное статическое напряжение сдвига. Поэтому использование гипана,

КМЦ и ВР для обработки слабоминерализованных утяжеленных глинистых растворов ограничено. Наиболее перспективными химическими реагентами для обработки слабоминерализованных глинистых растворов являются КССБ и сунил, а при низких концентрациях NaCl (до 1,5%) — УЩР, нитролигнин и ПФЛХ.

Минерализованные глинистые растворы, содержащие 3—10% NaCl. В этом интервале минерализации происходит разжижение глинистых суспензий из бентонитов и загустевание глинистых суспензий, содержащих минералы группы каолина, что можно проследить по данным табл. 42 в сравнении с данными табл. 40.

Таблица 42

| Глина | Параметры глинистого раствора, содержащего 10% NaCl | | | | | |
|----------------------------|---|----------|-----------------------|----------|----------------------------------|-------------------------------------|
| | γ , см ³ | T , с | V , см ³ | K , мм | θ_1 , мгс/см ² | θ_{10} , мгс/см ² |
| Саригюхский бентонит | 1,14 | 19 | 58 | 6 | 83 | 84 |
| Кудиновский монопотермит | 1,29 | Не течет | 37 | 5 | 169 | 179 |
| Нефтебадский глинопо-рошок | 1,40 | „ „ | 35 | 5 | 165 | 165 |

Для снижения водоотдачи минерализованных глинистых растворов могут быть использованы следующие реагенты: КССБ, КМЦ, ВР, КР, гипан, сунил. Однако действие перечисленных реагентов на реологические параметры различно. Водорослевый и крахмальный реагенты, а также гипан вызывают повышение вязкости. Поэтому гипан, ВР и КР могут быть использованы только при комбинированной обработке совместно с КМЦ, которая в данном случае выступает как понизитель вязкости и особенно предельного статического напряжения сдвига. Однако при использовании КМЦ для химической обработки минерализованных глинистых растворов существует опасность деструкции с потерей стабильности, приводящей к выпадению твердой фазы из промывочной жидкости. Больше других соответствуют задачам химической обработки минерализованных глинистых растворов КССБ и сунил, которые снижают водоотдачу, но не вызывают деструкции. Хорошие результаты могут быть получены при совместном использовании КМЦ, КССБ и сунилы. В этом случае достигаются низкие водоотдачи и необходимая вязкость без опасности деструкции. Непременным спутником КССБ являются пеногасители.

Химическая обработка высокоминерализованных глинистых растворов вызывает наибольшие трудности, особенно в случае насыщения водной фазы растворимыми солями. Действие высоких концентраций NaCl на глинистые растворы показано в табл. 43 (в сравнении с табл. 40).

| Глина | Параметры глинистого раствора, содержащего 20% NaCl | | | | | |
|-----------------------------|---|----------|--------------------|-------|--------------------------------------|--------------------------------------|
| | γ , гс/см ³ | T, с | V, см ³ | K, мм | $\theta_{1/2}$, мгс/см ² | $\theta_{1/2}$, мгс/см ² |
| Саригуохский бентонит | 1,18 | 18 | 71 | 7 | 75 | 72 |
| Кудиновский монотермит | 1,33 | Не течет | 46 | 5 | 179 | 192 |
| Нефтеабадский глино-порошок | 1,42 | 72 | 38 | 5 | 186 | 181 |

В концентрированных растворах NaCl и KCl, по-видимому, не содержится свободной воды, так как вся вода, из-за высокой концентрации солей вошла в их первые сольватные оболочки. Границы полной гидратации (ГПГ), по К. П. Мищенко [58], для NaCl и KCl имеют значения (при 25° С), указанные в табл. 44.

Таблица 44

| Соль | Координационные числа ионной гидратации | | | Границы полной гидратации | |
|------|---|-------|------|---------------------------|-------|
| | катион | анион | соль | моли | % |
| NaCl | 6 | 8 | 14 | 3,965 | 23,07 |
| KCl | 8 | 8 | 16 | 3,469 | 25,86 |

Химические реагенты в большей мере подвержены действию водорастворимых солей. При увеличении концентрации солей в растворе наблюдается переход от растянутой формы молекулы к глобулярной. При образовании клубка расстояние между отдельными звеньями молекулы уменьшается, что приводит к возникновению внутримолекулярных связей. Глобулярная (сжатая) конформация молекул в растворе характеризуется минимальным эффективным гидродинамическим объемом и высоким содержанием внутримолекулярных связей, тогда как развернутая конформация характеризуется большим гидродинамическим объемом молекул и отсутствием спирализованных участков [41]. Концентрация внутримолекулярных карбоксил-карбоксильных Н-связей в глобулах значительно выше, чем межцепных, потому что локальная концентрация их внутри клубка намного выше средней концентрации в растворе.

Свойства молекул полиэлектролитов, как показали исследования [73], в солевых растворах аналогичны свойствам незаряженных молекул в хороших растворителях. Между цепями молекул или их отдельными звеньями образуются в основном гидрофобные связи, агрегаты молекул уменьшаются в объеме, происходит свертывание молекул в клубки. Это подтверждается результатами исследований зависимости вязкости водных растворов от concentra-

ции NaCl, приведенными на рис. 60. На рис. 60 отчетливо видно резкое уменьшение вязкости водных растворов реагентов при увеличении концентрации NaCl, что свидетельствует о глобулизации большинства химических реагентов. Глобулизация начинается уже при небольших концентрациях NaCl, и для разных реагентов заканчиваются в интервале 10—15% соли. При дальнейшем повышении концентрации NaCl до 20—25% возникают ассоциации молекул, что можно наблюдать по повышению вязкости водных растворов реагентов в этом интервале концентраций. Обращает на себя внимание различие в способности исследованных полимеров сохранять высокую вязкость при повышении концентрации NaCl в растворе. Как показали исследования, способность полимеров сохранять высокую вязкость при увеличении минерализации связана с их способностью снижать скорость фильтрации глинистых суспензий: полимеры, водные растворы которых имеют более высокую вязкость, более эффективно снижают скорость фильтрации глинистых суспензий.

С целью изучения механизма снижения водоотдачи минерализованных глинистых суспензий высокомолекулярными водорастворимыми полимерами в глинистые суспензии, приготовленные из глинопорошка Биклянского глинокарьера и содержащие 20% NaCl, вводились водные растворы химических реагентов: крахмального (КР), одного из акриловых полимеров (К-4) и карбоксиметилцеллюлозы со средней степенью полимеризации 600 (КМЦ-600). Были получены зависимости водоотдачи суспензий V , коэффициентов преломления центрифугатов n_1 и фильтратов n_2 глинистых суспензий от концентрации каждого из полимеров (в пересчете на абсолютное сухое вещество), которые представлены на рис. 61—63. На рис. 63 показана также зависимость водоотдачи от концентрации водного раствора крахмального реагента без глины (кривая 2). Рефракция водных растворов, центрифугатов и фильтратов глинистых суспензий определялась с помощью рефрактометра ИРФ-22.

Анализ результатов экспериментов позволил выяснить ряд особенностей, из которых наиболее интересной оказалась взаимосвязь между водоотдачей и концентрацией реагентов в фильтрах глинистых суспензий. С уменьшением рефракции фильтратов уменьшается также и водоотдача. При введении небольших количеств полимеров (до 0,5%) в минерализованные глинистые суспензии происходит некоторое увеличение V и n_2 , что свидетельствует о глобуляции полимеров. При дальнейшем повышении концентрации полимеров в суспензии уменьшается их концентрация в фильтрате и одновременно снижается водоотдача. В то же время концентрация полимера в центрифугате глинистой суспензии закономерно растет с ростом концентрации полимера в суспензии. Расхождение кривых, отображающих величины n_1 и n_2 , исключает вероятность адсорбции полимеров глиной, так как в случае адсорбции уменьшилась бы величина n_1 , которая, как мы убедились, растет.

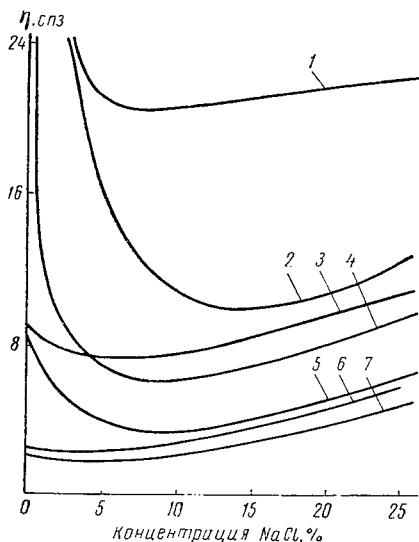


Рис. 60. Зависимости вязкости водных растворов от концентрации соли.

1 — целлюлоза (0,1%); 2 — крахмал (1,5%); 3 — КМЦ-350 (1,5%); 4 — К-4 (1,5%); 5 — гипам (1,5%); 6 — КССБ (3%); 7 — сунил (3%).

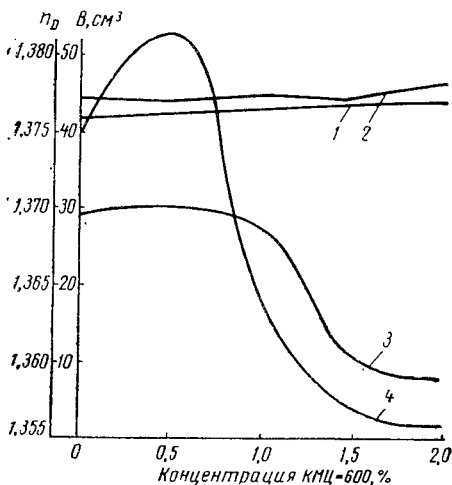


Рис. 61. Зависимость водоотдачи и рефракции фильтратов и центрифугатов глинистой суспензии от концентрации КМЦ-600:

1 — рефракция центрифугата водного раствора КМЦ-600; 2 — рефракция центрифугата глинистой суспензии; 3 — рефракция фильтрата глинистой суспензии; 4 — водоотдача глинистой суспензии.

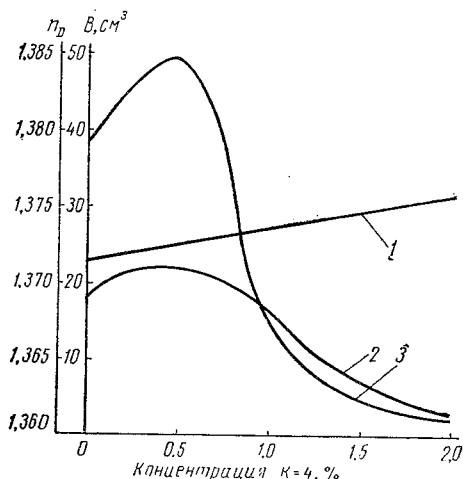


Рис. 62. Зависимость водоотдачи и рефракции фильтратов и центрифугатов глинистой суспензии от концентрации К-4.

1 — рефракция центрифугата глинистой суспензии; 2 — рефракция фильтрата глинистой суспензии; 3 — водоотдача глинистой суспензии.

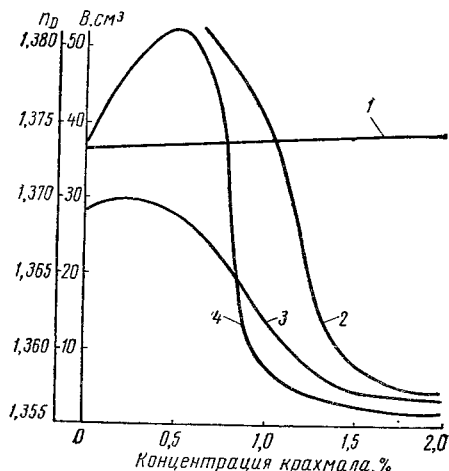


Рис. 63. Зависимость водоотдачи и рефракции фильтратов и центрифугатов глинистой суспензии от концентрации крахмала.

1 — рефракция центрифугата глинистой суспензии; 2 — водоотдача водного раствора крахмала; 3 — рефракция фильтрата глинистой суспензии; 4 — водоотдача глинистой суспензии.

Следовательно, уменьшение концентрации полимеров в фильтра-тах глинистых суспензий при увеличении их концентрации в самой суспензии свидетельствует о том, что при более высоких концен-трациях благодаря гидрофобным связям растут размеры ассоциа-ций полимеров и они становятся настолько большими, что не про-ходят через тонкие каналы в фильтрационной корке.

О том, что причиной снижения водоотдачи является укрупнение молекул полимеров, свидетельствует также изменение скорости фильтрации водных растворов самих полимеров (без глины). Как видно из рис. 63 (кривая 2), водоотдача самого водного раствора КР также уменьшается с увеличением концентрации полимера. Одновременно с этим уменьшается и показатель преломления про-фильтрованной части этого водного раствора.

Проведенные исследования позволяют считать, что основой ме-ханизма снижения водоотдачи минерализованных глинистых су-спензий является образование ассоциаций молекул полимеров при достижении определенной их концентрации в суспензии. Большое значение имеет также глобулизация молекул полимеров, которая приводит к заметному изменению свойств реагентов.

ГЛИНИСТЫЕ РАСТВОРЫ С КОМБИНИРОВАННОЙ ХИМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКОЙ

Комбинированная химическая обработка высокоминерализо-ванных глинистых растворов заключается во введении нескольких солейстойких химических реагентов одновременно или последо-вательно через небольшой интервал времени, что позволяет исполь-зовать положительные свойства каждого из химических реагентов. При этом недостатки одних химических реагентов исправляются за счет введения других и, кроме того, используется синергетиче-ский эффект [94], т. е. усиление действия каждого из реагентов в присутствии другого.

Комбинирование химических реагентов основано на их индиви-дуальном действии, которое в высокоминерализованных глинистых растворах проявляется в следующем:

КМЦ — снижает вязкость, резко снижает СНС, слабо снижает водоотдачу;

К-4, гипан, ГПАА — хорошо снижают водоотдачу, повышают вязкость, снижают СНС, неустойчивы к поливалентным катионам;

КССБ — слабо снижает водоотдачу, мало влияет на вязкость и СНС, устойчив к поливалентным катионам;

сунил — слабо снижает водоотдачу, повышает вязкость и СНС, устойчив к поливалентным катионам;

крахмал — хорошо снижает водоотдачу, повышает вязкость, мало влияет на СНС.

С учетом перечисленных свойств разработаны и нашли опреде-ленное распространение глинистые растворы, в основе регулирова-ния свойств которых лежит комбинированная химическая обработка.

Глинистые растворы, обработанные КР и КМЦ. Одним из наиболее распространенных методов химической обработки насыщенных солью глинистых растворов является комбинирование крахмального реагента и КМЦ. При такой комбинации крахмальный реагент выполняет роль понизителя водоотдачи, а КМЦ — понизителя вязкости. Область применения этой системы химической обработки определяется в основном свойствами крахмального реагента, так как он менее термостоек (до 100—120°) и подвержен ферментативному разложению. Поэтому комбинированная обработка КР и КМЦ наиболее эффективна при температурах до 100°С и при полном насыщении промывочной жидкости солями. При недонасыщении солями химическая обработка несколько усложняется, так как требуется применение антиферментатора (формалина, крезола и т. п.).

Первичная химическая обработка крахмалом и КМЦ осуществляется следующим образом. За 50—60 м до вскрытия солей прекращают введение химических реагентов, которые использовались до этого. За 20—30 м до вскрытия солей вводят в промывочную жидкость 0,5—2% КМЦ (в виде 7—8%-ного раствора) и приступают к насыщению солью. Обычно соль вводят через гидравлическую или механическую мешалку. Растворение солей необходимо закончить до вскрытия соленосных пород, чтобы избежать образования каверн. В это же время заготавливают крахмальный реагент. В зависимости от качества крахмала в лаборатории предварительно определяется оптимальное соотношение между крахмалом, каустической содой и водой. Крахмальный реагент начинают вводить при повышении водоотдачи в период насыщения глинистого раствора солью. Расход КР на первичную обработку зависит от уровня водоотдачи, которая установлена программой химической обработки. Обычно на первичную обработку расходуется до 4% крахмала (в расчете на сухой).

Расход химических реагентов на 1 м обрабатываемого интервала при этой системе весьма велик. Так, расход химических реагентов на 1 м проходки при разбуривании соленосных пород на площади Памук в тресте Каршинсфтегазразведка составил: крахмала 32 кг, каустической соды 6,4 кг, формалина 3,2 кг, КМЦ 2,15 кг.

Существенным недостатком рассматриваемой системы химической обработки является высокая щелочность, что не позволяет рекомендовать ее при наличии в разрезе набухающих глинистых пород.

Глинистые растворы, обработанные КР, КМЦ и гипаном. Отличием этой системы химической обработки от предыдущей является замена частиц КМЦ и крахмала гипаном, что приводит к достижению более низкой водоотдачи при меньшем суммарном расходе химических реагентов. Однако и в этом случае расход химических реагентов чрезвычайно высок.

Недостатком рассматриваемой системы химической обработки является низкая стойкость к полиминеральной агрессии. Катионы

Ca^{2+} и Mg^{2+} образуют нерастворимые комплексы с акрилатами, вызывая повышенный расход химических реагентов и снижая их эффективность.

При первичной обработке глинистого раствора перед вскрытием соленосных пород вначале входят в промывочную жидкость примерно 0,5% КМЦ и столько же гипана и приступают к насыщению солью. Крахмальный реагент, приготовленный заранее, вводят при повышении водоотдачи, происходящей при растворении солей.

При повторной химической обработке порядок введения химических реагентов обратный: вначале вводят крахмальный реагент, а затем КМЦ и гипан (или К-4).

Глинистые растворы, обработанные КР и КССБ. Комбинирование КР и КССБ позволяет поддерживать низкую водоотдачу в тех случаях, когда в промывочную жидкость поступает значительное количество (больше 0,2%) катионов Ca^{2+} и Mg^{2+} . Кроме того, в этом случае отчетливо наблюдается синергетический эффект. Так, добавка 20% КССБ привела к снижению водоотдачи минерализованных глинистых растворов с 42 до 14 см³; добавка 20% КР (6%-ной концентрации) снизила водоотдачу растворов с 42 до 15 см³, а совместная добавка 10% КССБ и 10% КР — позволила снизить водоотдачу до 7 см³.

Порядок ввода химических реагентов и в этом случае имеет большое значение. Наиболее целесообразно сначала вводить КССБ, затем КР и после этого насыщать раствор солью. Если же производится химическая обработка минерализованного глинистого раствора, то вначале целесообразнее ввести КР, а затем КССБ.

Термостойкость глинистых растворов, обработанных КР и КССБ, обусловлена низкой термостойкостью крахмала, т. е. не превышает 100°С. Другим недостатком данной системы является необходимость применения антиферментатора для предупреждения разложения крахмала и пеногасителя для предупреждения образования пены, вызванного присутствием КССБ.

Глинистые растворы, обработанные КР и щелочной ССБ. При комбинированной обработке высокоминерализованных глинистых растворов крахмальным реагентом и щелочной ССБ по методу, разработанному Е. П. Охрименко и В. Д. Малеванским [64], большое значение имеет способ приготовления реагентов. По этому методу приготовление крахмального реагента осуществляют при подогреве до 60—70°С. В глиномешалку или другой смеситель наливают воду (2/3 от объема) и при перемешивании засыпают крахмал. Полученную суспензию подогревают до 40°С и вводят водный раствор каустической соды 20%-ной концентрации. Смесь продолжают перемешивать, доводя температуру до 60—70°С, и наблюдают за изменением цвета. Об окончании клейстеризации крахмала свидетельствует появление желто-соломенного цвета. В этот момент доливают смеситель водой и выключают подогрев. Приготовленный крахмальный реагент при охлаждении сильно загустевает, поэтому его вводят в глинистый раствор после охлаждения

до 35—40° С. Соотношение между весовыми частями крахмала, каустической соды и воды 10 : 1 : 89. Щелочную ССБ готовят путем растворения в щелочной воде товарной ССБ при соотношении между весовыми частями ССБ (в расчете на сухое), каустической соды и воды 15 : 3,75 : 82.

При комбинированной обработке высокоминерализованных глинистых растворов крахмальным реагентом и щелочной ССБ расходы крахмала сокращаются в 1,5—2 раза. Для снижения водоотдачи до 4,5—5,0 см³ при нормальной вязкости (30—40 с) и удельной вязкостью предельном статическом напряжении сдвига (30—70 мгс/см²) необходимо ввести в глинистый раствор 10% крахмального реагента и 15% щелочной ССБ. Комбинированную обработку крахмальным реагентом и щелочной ССБ можно производить и при обычном способе приготовления крахмального реагента.

Нефтеэмульсионные глинистые растворы, обработанные КР, КССБ и КМЦ. Комбинирование КР, КССБ, КМЦ позволяет получить промывочную жидкость, устойчивую к поливалентным катионам, уменьшить норму добавки КССБ, что приводит к уменьшению пенообразования, и уменьшить норму добавки КМЦ, что уменьшает опасность деструкции глинистых растворов. Добавка нефти к такой системе приводит к уменьшению количества растворенной в промывочной жидкости соли, что способствует уменьшению кавернообразования в солях. Кроме того, промывочная жидкость приобретает и другие положительные свойства, характерные для гидрофильных эмульсий.

Перевод ранее применявшегося глинистого раствора в систему КССБ—КР—КМЦ наиболее целесообразно начать с введения 4—5% КССБ, затем 10—30% нефти, после этого производят насыщение солью с одновременной обработкой до 20% КР (7%-ной концентрации). КМЦ вводится при повышении вязкости и СНС. Если производится химическая обработка минерализованных глинистых растворов, то наиболее целесообразно сначала снизить водоотдачу крахмальным реагентом и КССБ, а затем, при необходимости снизить вязкость и СНС, использовать КМЦ.

Глинистые растворы, обработанные гипаном и КМЦ. Сочетание гипана и КМЦ, где оба химических реагента весьма чувствительны к катионам Ca²⁺ и Mg²⁺, может применяться для химической обработки в тех случаях, когда в промывочной жидкости содержится менее 0,2% указанных солей. В этой паре химических реагентов наименее термостойкой является КМЦ. Поэтому оптимальная область их применения ниже 140° С. Гипан в минерализованных глинистых растворах повышает вязкость, а КМЦ снижает ее, и оба химических реагента снижают водоотдачу. На этом основано их комбинирование.

При первичной химической обработке сначала вводят гипан в количестве 1—2%, а затем КМЦ. Учитывая, что оба химических реагента, и особенно КМЦ, снижают СНС, последнюю необходимо

добавлять небольшими порциями, опасаясь полной деструкции, приводящей к выпадению твердой фазы.

Глинистые растворы, обработанные сунилом и КМЦ. В минерализованных глинистых растворах сунил способствует поддержанию и даже некоторому повышению СНС, что позволяет избежать деструкции глинистых растворов, обычно происходящей при введении КМЦ. Кроме того, сунил относится к числу ограниченно термостойких химических реагентов, способствует повышению устойчивости глинистых пород и может быть использован при низких рН. Сочетание его с КМЦ позволяет получить достаточно низкую водоотдачу и оптимальные значения вязкости и СНС. Влияние сунила на показатели глинистого раствора, содержащего 0,75% КМЦ-350, показано в табл. 45.

Таблица 45

| Добавка сунила, % | Параметры глинистого раствора, содержащего 20% NaCl и 0,75% КМЦ-350 | | | |
|----------------------|--|--------------------------------|--------------------------|-----------|
| | вязкость, с | водоотдача, см ³ | СНС, мгс/см ² | |
| | | | за 1 мин | за 10 мин |
| — | 72* | 38* | 186* | 181* |
| 1,8 | 65 | 7,0 | 49 | 65 |
| 2,3 | 72 | 5,5 | 50 | 72 |
| 2,8 | 81 | 5,0 | 62 | 78 |
| 3,3 | 88 | 4,5 | 68 | 82 |
| 3,7 | 97 | 4,0 | 75 | 85 |

* Параметры исходного глинистого раствора.

Промышленные испытания комбинированной обработки глинистого раствора сунилом и КМЦ проводились в 1966 г. на скв. 7 площади Урта-Булак в тресте Бухаранефтегазразведка [69]. Эта скважина долгое время находилась в консервации, ствол скважины осложнился, проработка при спуске нового долота увеличилась до 120 м, подъем колонны производился с затяжками на 8—15 делений сверх собственного веса бурильной колонны. Поэтому было принято решение перейти на химическую обработку глинистого раствора сунилом. Первичное введение сунила производилось в процессе бурения, начиная с глубины 2004 м. Сунил вводился в виде 12—23%-ного водного раствора порциями по 5—10 м³ за один рейс долота. Уже после второго рейса, когда содержание сунила в фильтрате глинистого раствора достигло 1,0%, прекратились проработки и исчезли осложнения при спуско-подъемных операциях, хотя параметры глинистого раствора изменились незначительно. Для снижения вязкости добавили 0,5% КМЦ. Бурение велось в чередующихся пачках ангидритов и солей со сплошным отбором керна роторным способом, что в значительной степени замедлило темпы бурения. До глубины 2571 м, когда был вскрыт продуктивный горизонт, скважина проходила без осложнений. Параметры глинистого раствора при этом колебались в пределах:

$\gamma = 1,36 - 1,40$ гс/см³, $T = 60 - 180$ с, $B = 12 - 22$ см³, $K = 1,5 - 2$ мм, СНС: 170/176 — 58/64 мгс/см². Последняя обработка глинистого раствора перед спуском 219-мм обсадной колонны была произведена препаратом К-4, так как запас сунила к этому времени кончился. Спуск 219-мм промежуточной колонны на проектную глубину и цементировочные работы прошли без осложнений.

Промышленные испытания комбинированной обработки глинистого раствора сунилом и КМЦ, проведенные в скв. 7 площади Урта-Булак, позволяют сделать следующие выводы.

1. Сунил способствует устойчивости глинистой части разреза скважины, что позволяет осуществлять спуск 219-мм промежуточной колонны в ствол, пробуренный 269-мм долотом на глубину 2400 м.

2. Обработка сунилом с добавками КМЦ позволяет поддерживать удовлетворительные параметры промывочной жидкости и особенно сохранять ее структурно-механические свойства при полной минерализации.

3. Применение сунила для обработки глинистого раствора при разбуривании ангидрито-солевых отложений позволило сэкономить 69,5 кг пищевого крахмала на 1 м обрабатываемого интервала.

4. Благодаря применению системы обработки глинистого раствора сунилом и КМЦ достигнута экономия по расходу химических реагентов в среднем 22,5 руб. на 1 м бурения в солях.

5. Оптимальное содержание реагентов для нормальной работы при бурении в интервале ангидрито-солевой толщи составляет: сунила 2—3%, КМЦ или К-4 0,5—0,75% по весу сухого реагента к объему глинистого раствора.

6. Расход сунила на 1 м обрабатываемого интервала по скв. 7 Урта-Булак составил 27 кг.

Глинистые растворы, обработанные сунилом и К-4. Использование системы сунил — К-4 вместо сунил — КМЦ имеет следующие преимущества: не происходит резкого снижения СНС до нуля, промывочная жидкость всегда сохраняет хорошую удерживающую способность; термостойкость промывочной жидкости повышается до 150—160°С; достигается более низкая водоотдача промывочной жидкости; сокращается расход химических реагентов.

В системе сунил — К-4 основным химическим реагентом является сунил, а К-4 используется периодически, если водоотдача промывочной жидкости превысит величину, заданную программой химической обработки. Первичная обработка производится водным раствором сунила 20—25%-ной концентрации. После этого насыщают глинистый раствор солью, и окончательную доводку осуществляют с помощью реагента К-4. В процессе бурения следят за содержанием сунила в фильтрате промывочной жидкости, не допуская уменьшения его ниже 1%. Оптимальная концентрация сунила в фильтрате около 2%. Если при оптимальной концентрации сунила водоотдача превышает норму, то проводят дополнительную обработку К-4.

ПРОМЫВОЧНЫЕ ЖИДКОСТИ ДЛЯ БУРЕНИЯ В УСЛОВИЯХ ВЫСОКОЙ ТЕМПЕРАТУРЫ

ТЕМПЕРАТУРА ПРОМЫВОЧНЫХ ЖИДКОСТЕЙ

При нормальных условиях температура стенок скважин увеличивается с глубиной в соответствии со средним геотермическим градиентом, который равен примерно 3°C на каждые 100 м. Это значит, что температура породы увеличивается в среднем на 1°C при углублении на каждые 33 м. Однако существуют районы с аномально высоким геотермическим градиентом, достигающим $4\text{--}5^{\circ}\text{C}$ на 100 м. Вследствие этого на глубине 3300—2000 м температура стенок скважины может превышать 100°C , т. е. температуру кипения воды при нормальном давлении.

Теплота, передаваемая стенками скважин, вызывает нагрев промывочных жидкостей, так что при длительном покое температура промывочной жидкости становится равной температуре породы. Зависимость температуры покоящейся жидкости от глубины скважины показана на рис. 64.

Повышенный геотермический градиент обнаружен на Северном Кавказе, где температура забоя на глубине 4000 м достигает $120\text{--}180^{\circ}\text{C}$. В скв. 1 Галюгаевская при забое 5327 м температура составляла 195°C . Повышенный геотермический градиент также обнаружен на Камчатке, где температура $200\text{--}220^{\circ}\text{C}$ встречена на глубинах 500—600 м. Существуют районы с пониженным геотермическим градиентом. Так, геотермическая ступень в Татарии составляет 51 м на 1°C , а температура на глубине 2000 м не более 50°C .

При циркуляции промывочная жидкость охлаждает породу вокруг скважины. Восходящий поток получает тепло от стенок в нижней части скважины и, поднимаясь вверх, отдаст часть тепла стенкам скважины и нисходящему потоку. Зависимости температуры нисходящего и восходящего потоков от глубины скважины показаны на рис. 65. Из рис. 65 следует, что в процессе циркуляции

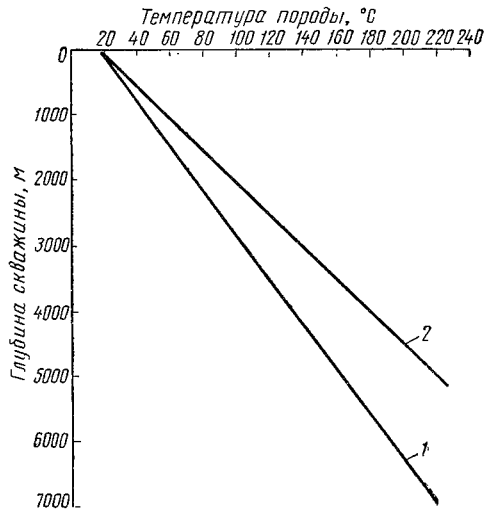


Рис. 64. Зависимость температуры покоящейся промывочной жидкости от глубины скважины.

1 — при нормальном геотермическом градиенте;
2 — при повышенном геотермическом градиенте.

температура промывочной жидкости достигает максимума несколько выше забоя скважины, после чего начинается охлаждение.

Исследования [48] показали, что теплоемкость глинистых растворов уменьшается при увеличении концентрации твердой фазы. Для нормальных, химически обработанных и утяжеленных растворов из карачухурской глины зависимость теплоемкости от удельного веса глинистого раствора, по данным [48], изображена на рис. 66.

С увеличением глубины растет не только температура, но и гидростатическое давление, в результате чего повышается темпера-

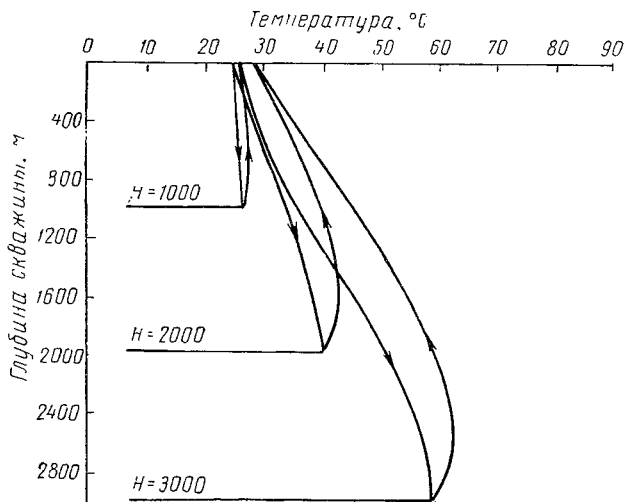


Рис. 65. Зависимость температуры восходящего и нисходящего потоков от глубины скважины.

тура кипения. Зависимость между температурой кипения воды и глубиной скважины при различных удельных весах промывочной жидкости показана на рис. 67. Из рис. 67 видно, что повышение гидростатического давления в скважине вызывает значительное повышение температуры кипения, опережающее нормальный рост температуры стенок скважины до глубин 10—11 тыс. м (для воды и легкой промывочной жидкости с $\gamma = 1,25$ гс/см³). В интервале 10—11 тыс. м температура стенок скважины станет выше температуры кипения воды и, следовательно, если будет применена промывочная жидкость на водной основе, то при достижении этой глубины жидкость перейдет в парообразное состояние. Если промывочная жидкость будет иметь удельный вес 2,0 гс/см³ и выше, то температура кипения превосходит температуру стенок скважины при среднем геотермическом градиенте. Однако и в этом случае будет происходить переход из жидкого состояния в парообразное после достижения критической температуры (374°С) на глубине

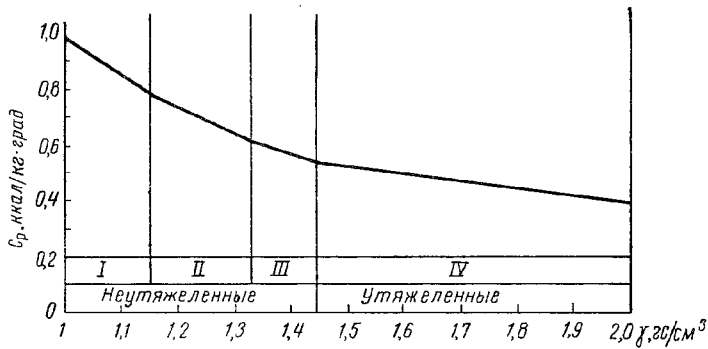


Рис. 66. Зависимость теплоемкости от удельного веса глинистых растворов.

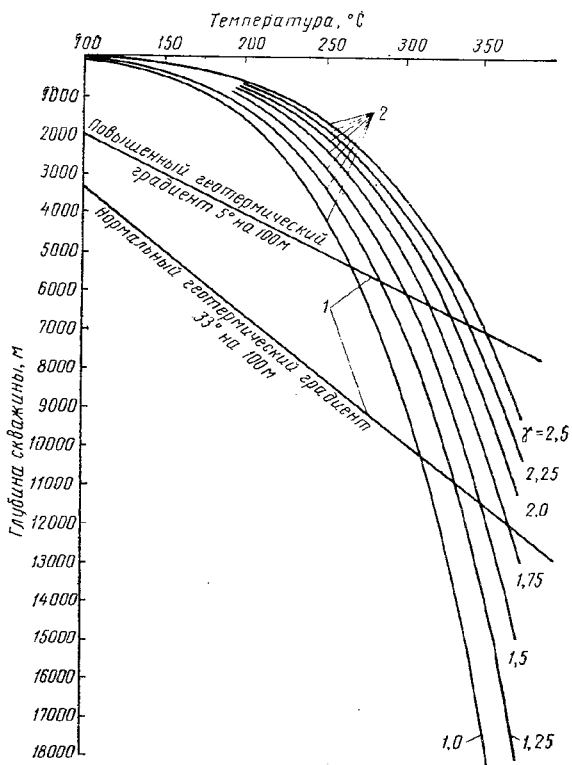


Рис. 67. Зависимость между глубиной скважины, температурой стенок и температурой кипения воды при различных удельных весах

Промывочные жидкости. 1 — температура кипения промывочной жидкости; 2 — температура стенок скважины.

примерно 12 тыс. м. При повышенном геометрическом градиенте достижение критической температуры, при которой вода может находиться только в парообразном состоянии, ожидается на глубине 7—8 тыс. м. Превышение температуры стенок над температурой кипения в этом случае ожидается на глубине менее 7 тыс. м.

Переход из жидкого в парообразное состояние коренным образом изменяет физические и химические свойства компонентов промывочной жидкости и характер взаимодействия между ними. Поэтому не исключено, что с глубин 8—10 тыс. м окажется более целесообразным применять промывочные жидкости на нефтяной основе, имеющие значительно более высокую температуру кипения.

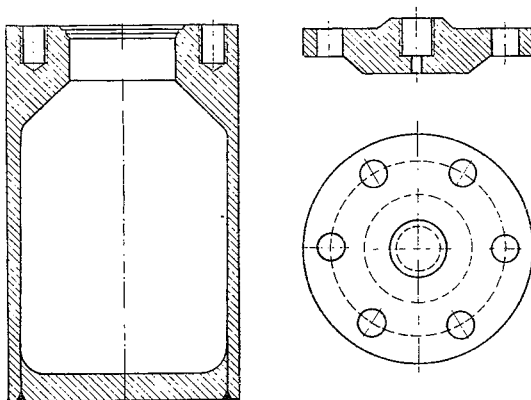


Рис. 68. Автоклав.

Температура кипения чистого дизельного топлива при нормальном давлении превышает 200°C . Добавки битума и твердых частиц повышают температуру кипения. Вследствие этого растворы на нефтяной основе, которые содержат дизельное топливо, битум и твердые частицы выбуренной породы и утяжелителя, могут быть использованы при значительно более высоких температурах, чем промывочные жидкости на водной основе.

Свойства промывочных жидкостей в значительной степени изменяются под действием высокого давления, циркуляции и температуры. Для того чтобы воспроизвести эти условия на поверхности, необходима весьма сложная аппаратура, рассчитанная на давление $500\text{--}1000\text{ кгс/см}^2$ и температуру $200\text{--}300^{\circ}\text{C}$. Такой аппаратуры пока нет, но во многих институтах ведутся работы по ее созданию.

В настоящее время наибольшее распространение получили методы исследования термостойкости промывочных жидкостей и химических реагентов с помощью небольших автоклавов. Автоклавы обычно изготавливают из нержавеющей стали. Одна из конструкций автоклава показана на рис. 68. Автоклав позволяет оценить только

необратимые изменения в промывочной жидкости, которые могут произойти при термообработке. Для термообработки автоклав заполняют на 70—80% объема промывочной жидкостью с известными параметрами, плотно закрывают крышку болтами, взвешивают и устанавливают автоклав в термостат, где выдерживают при определенной температуре (150—200°С) в течение 6—8 ч. Под действием высокой температуры часть промывочной жидкости испаряется, что создает в автоклаве повышенное давление. Автоклав не должен заполняться доверху из-за опасности его взрыва при нагревании. После окончания прогрева автоклав оставляют до полного остывания и взвешивают. Если вес автоклава с промывочной жидкостью не уменьшился, то автоклав открывают и измеряют параметры промывочной жидкости. Уменьшение веса автоклава свидетельствует о том, что крышка не была герметично закрыта. Такой опыт следует считать неудавшимся.

О необратимых изменениях в результате термообработки судят по изменению параметров до и после обработки.

В качестве примера в табл. 46 показаны результаты исследования термостойкости глинистых растворов, обработанных КМЦ и содержащих 3—5% NaCl, при температуре 160°С в течение 6 ч.

Таблица 46

| Содержание, % | | Термо- обработка, °С | Параметры глинистого раствора | | | | | |
|---------------|------|----------------------------|-------------------------------|---------|-----------------------|----------|--|--|
| КМЦ | NaCl | | γ , гс/см ³ | T , с | B , см ³ | K , мм | θ_{10} , мгс/см ² | θ_{10} , мгс/см ² |
| — | — | Нет | 1,22 | 25 | 28 | 4,0 | 98,0 | 120 |
| — | 3 | " | 1,25 | 25 | 32 | 5,0 | 111,0 | 117 |
| 1 | 3 | " | 1,22 | 31 | 4 | 0,5 | 2,6 | 23 |
| 1 | 3 | 160 | 1,22 | 22 | 34 | 5,0 | 37,0 | 49 |
| — | 5 | Нет | 1,27 | 34 | 34 | 5,0 | 126,0 | 135 |
| 1 | 5 | " | 1,23 | 28 | 5 | 1,0 | 10,0 | 29 |
| 1 | 5 | 160 | 1,23 | 21 | 34 | 6,0 | 59,0 | 62 |

Для оценки фильтрационных свойств промывочных жидкостей в условиях, близких к забойным, Г. В. Рогозиным сконструирован прибор, изображенный на рис. 69. Этим прибором можно измерить фильтрацию промывочных жидкостей при температуре до 200°С и перепаде давления на фильтре до 25 кгс/см².

Исследования [43], проведенные с помощью этого прибора, показали, что динамическая водоотдача глинистых растворов при повышении температуры до 150°С увеличивается в 6—8 раз. При этих температурах динамическая водоотдача глинистых растворов, содержащих 1% гипана, составила 44 см³, но после охлаждения уменьшилась до 8—14 см³.

Измерение статической водоотдачи при температурах до 200°С и перепадах давления до 50 кгс/см² осуществляется на установке

УИВ-1 (рис. 70). Для измерения водоотдачи на установке УИВ-1 испытуемый глинистый раствор подогревают под давлением в закрытой фильтрационной камере 10 с помощью электронагревателя 11 при перемешивании лопастной мешалкой, приводимой во вращение электродвигателем 8. Заданное давление в фильтрационной камере создается и поддерживается с помощью измерительного пресса 3, соединенного через блок вентиля 5 и разделительную

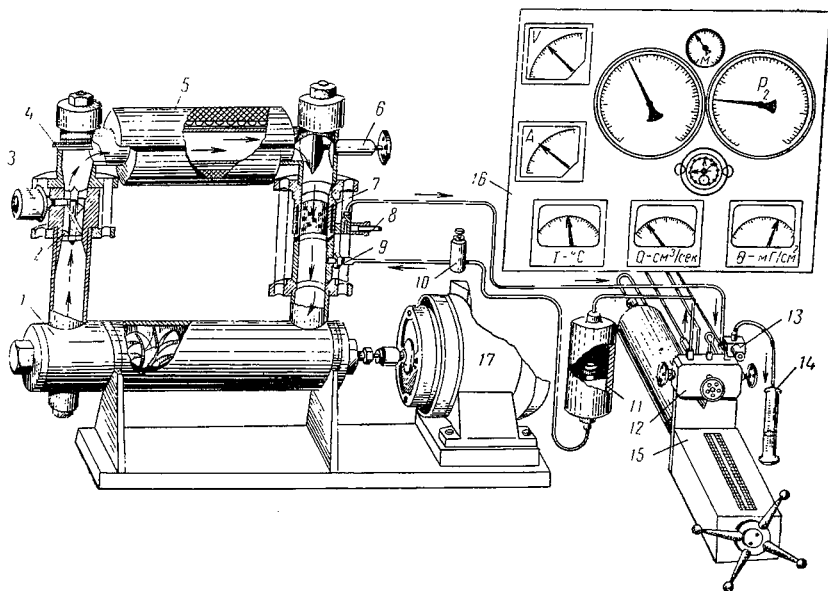


Рис. 69. Циркуляционный прибор для измерения свойств промывочных растворов при высоких температурах и давлениях.

1 — циркуляционный центробежно-осевой насос; 2 — турбодатчик расходомера; 3 — индукционная катушка расходомера; 4 — карман с термопарой; 5 — нагреватель; 6 — регулировочная задвижка; 7 — элемент радиальной фильтрации; 8 — запорный вентиль фильтрующего элемента; 9 — штуцер ввода дополнительного раствора; 10 — предохранительный клапан; 11 — разделительная емкость запасного раствора; 12 — блок управления давлением; 13 — редукционный клапан; 14 — мерный цилиндр для сбора фильтрата; 15 — измерительный гидропресс; 16 — пульт измерительных приборов; 17 — электродвигатель привода насоса.

камеру 6 с фильтрационной камерой. Контактный манометр 4 служит датчиком, по сигналам которого происходит включение и выключение электродвигателя 1, соединенного с измерительным прессом через электромагнитную муфту 2. Противодавление под фильтром измеряется манометром 7 и регулируется клапаном 12, устанавливаемым на определенное давление. Заданная температура в фильтрационной камере автоматически поддерживается регулирующим мостом 14 с термометром сопротивления 9. Водоотдачу определяют по количеству жидкости, отфильтровавшейся за 30 мин в мерный цилиндр 13. Эти показания дублируются показателями измерительного пресса, с помощью которого пополняется

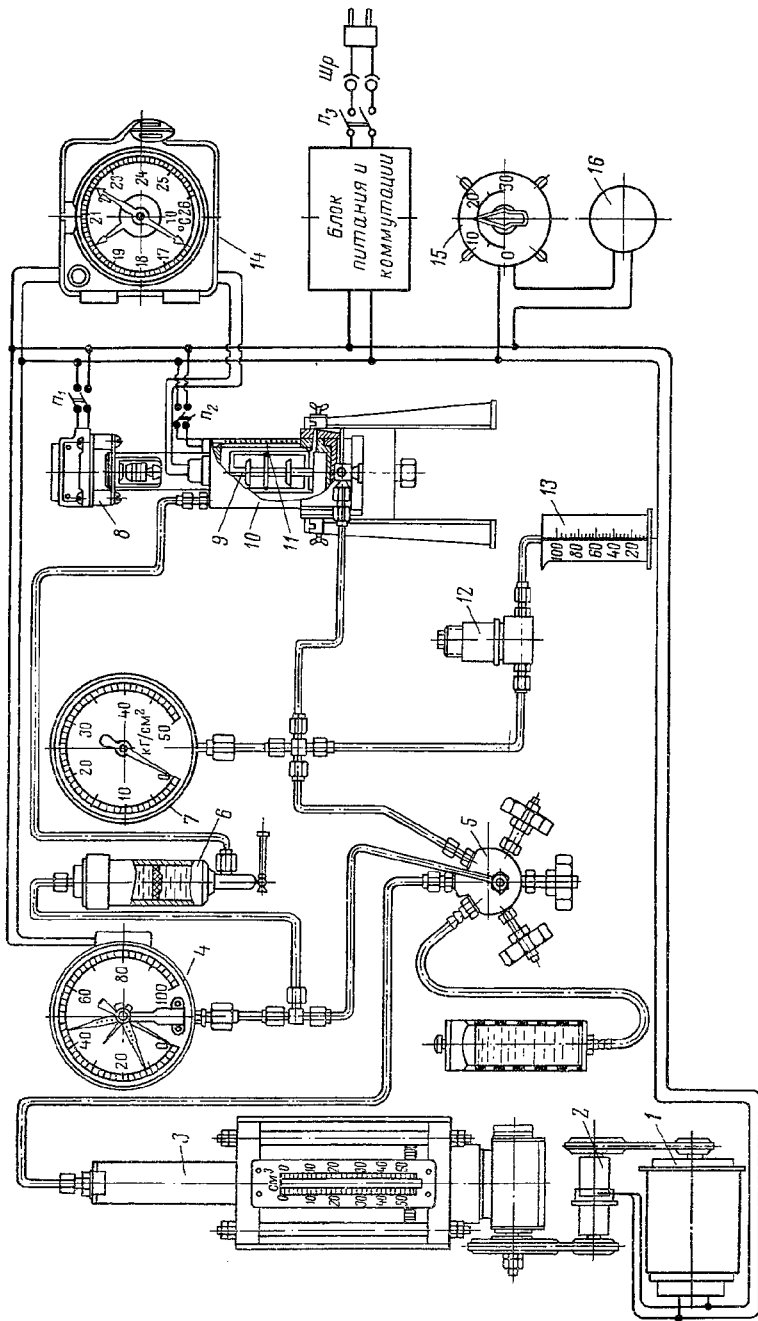


Рис. 70. Установка УИВ-1.

объем жидкости, уменьшающийся при фильтрации. Для того чтобы исключить ошибки при определении времени замера, установка снабжена реле времени 15, которое может включить звонок 16, извещающий об окончании замера водоотдачи.

ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНАЯ КОАГУЛЯЦИЯ ГЛИНИСТЫХ РАСТВОРОВ

Повышение температуры промывочных жидкостей вызывает следующие физико-химические процессы, приводящие к существенным изменениям свойств промывочных жидкостей: снижение вязкости дисперсионной среды, ускорение химических реакций, ослабление межмолекулярных сил притяжения, деструкцию химических реагентов.

Повышение температуры на 10°С вдвое увеличивает скорость большинства химических реакций. Если учесть, что промывочные жидкости нагреваются до 100—200°С, то становится понятным, почему многие компоненты промывочных жидкостей, химически малоактивные при низких температурах, вступают в реакции друг с другом при повышенных температурах в скважине. Особенно чувствительны к действию высоких температур глинистые растворы. При повышении температуры происходят процессы деструкции глинистых полимеров, в результате чего образуются растворимые соединения алюминия и кремния. В щелочной среде из этих веществ образуются химические соединения, состоящие из силикатов и алюминатов типа пермутитов. Поэтому глинистые растворы с высоким рН особенно чувствительны к действию высоких температур.

Повышение температуры приводит также к ослаблению межмолекулярных сил взаимодействия, в результате чего происходит десорбция молекул воды и химических реагентов с поверхности глинистых частиц. При нормальных температурах многие химические реагенты адсорбируются на поверхности глинистых частиц благодаря водородным связям и электростатическим силам взаимодействия с адсорбированными катионами, а также с катионами и анионами, входящими в состав кристаллической решетки глинистых минералов. Энергия этих связей относительно невелика и при повышенной температуре недостаточна для удержания адсорбированных молекул. Следовательно, при повышенной температуре глинистые частицы лишаются одновременно двух защитных факторов: адсорбционного слоя молекул воды и адсорбционного слоя высокомолекулярных веществ.

Автором совместно с В. Г. Довжуком исследовалось влияние термообработки на количество воды, связываемой глиной, и параметры глинистого раствора. Для исследований были приготовлены глинистые растворы из бентонита и подвергнуты термообработке в автоклавах. После охлаждения определяли количество связанной воды (в % к весу глины) и обычные параметры. Резуль-

таты исследований, представленные на рис. 71, показали, что следствием термообработки является термодиспергирование глинистых частиц, о чем свидетельствует повышение количества связанной воды (в охлажденных суспензиях), увеличение вязкости и предельного статического напряжения сдвига. Особенно заметное термодиспергирование происходит в интервале температур 80—140° С. После 140° С процесс термодиспергирования заканчивается, на что

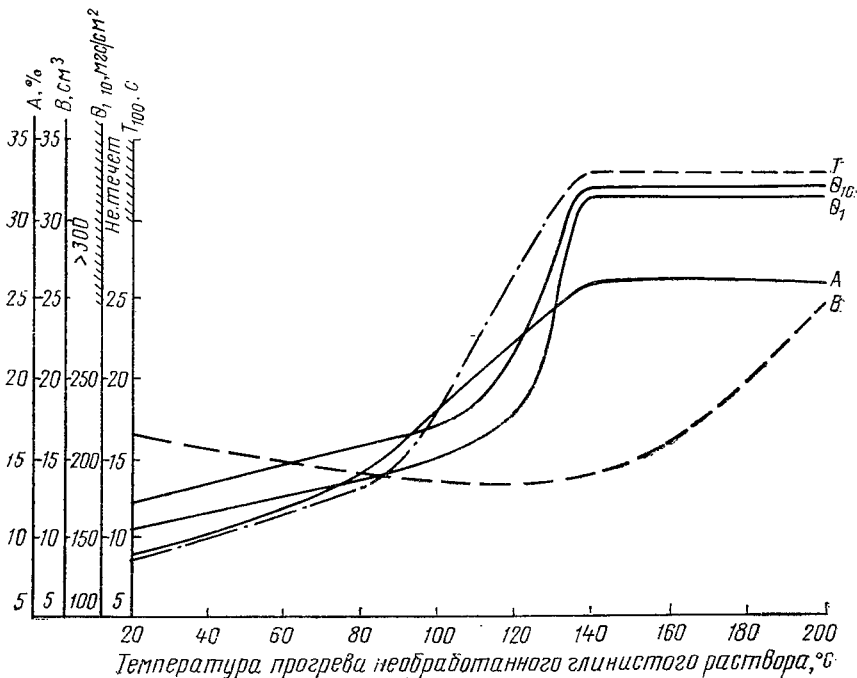


Рис. 71. Влияние термообработки на количество связанной воды и параметры бентонитового глинистого раствора.

указывает неизменность значений A , T , θ_1 и θ_{10} в этом интервале (140—200° С). Водоотдача вначале уменьшается при термообработке до 120° С, а затем увеличивается, что является следствием снижения ζ -потенциала термодиспергированных при высоких температурах (140—200° С) глинистых частиц.

Если же измерять водоотдачу не обработанных химическими реагентами глинистых растворов не после охлаждения, а при температуре прогрева, то можно проследить значительно увеличение водоотдачи с увеличением температуры. Эта зависимость имеет линейный характер в условиях динамической фильтрации, т. е. при циркуляции промывочной жидкости скоростью фильтрации растет пропорционально росту температуры. В статических условиях

водоотдача увеличивается с ростом температуры пропорционально корню квадратному из температуры.

Термостойкость глинистых растворов в значительной степени зависит от минералогического состава глин, используемых для приготовления глинистых растворов. Глинистые растворы, приготовленные из некоторых видов глин, обладают достаточной термостойкостью, чтобы противостоять температурам до 200° С без изменения каких-либо химических веществ. К числу таких глин относятся нефтеабадская и другие гидрослюды. Глинистые растворы, приготовленные из нефтеабадской глины, не загустевают при температуре до 200° С, а остальные параметры также почти не претерпевают изменений при высокой температуре. Более того, подобные результаты получены и при термообработке утяжеленных глинистых растворов, приготовленных из нефтеабадской глины. Повышенная термостойкость исходного глинистого раствора способствует повышению пределов действия химических реагентов. В табл. 47 приведены результаты термообработок трех глинистых растворов из нефтеабадской глины, включая утяжеленный баритом и обработанный сунилом.

Таблица 47

| Раствор | Параметры глинистого раствора до прогрева | | | | | Параметры глинистого раствора, после прогрева при 200° С в течение 6 ч | | | | |
|---|---|--------------------|-------------------------------------|--------------------------------------|-------------------------------|--|--------------------|-------------------------------------|--------------------------------------|-------------------------------|
| | T, с | V, см ³ | θ_{10} , мгс/см ² | θ_{100} , мгс/см ² | γ , гс/см ³ | T, с | V, см ³ | θ_{10} , мгс/см ² | θ_{100} , мгс/см ² | γ , гс/см ³ |
| Исходный | 25 | 26 | 93 | 96 | 1,30 | 25 | 27 | 61 | 70 | 1,30 |
| Утяжеленный баритом С добавкой 2% сунила | 60 | 21 | 160 | 192 | 1,60 | 56 | 23 | 134 | 166 | 1,60 |
| 10%-ной концентрации | 32 | 12 | 74 | 88 | 1,59 | 29 | 13 | 71 | 78 | 1,59 |

Исследования термостойких глинистых суспензий, приготовленных из глин различного минералогического состава [93], показали, что изменения реологических свойств при повышении температуры зависит от коллоидных свойств применяемых глин. Глинистые растворы из малоколлоидных глин, расход которых на приготовление 1 м³ раствора велик, вообще не загустевают при повышении температуры до 150—200° С, а чаще наоборот — разжижаются. Глинистые растворы из высококоллоидных глин, в том числе из бентонитов, чрезвычайно чувствительны к действию температуры. Они загустевают при температурах, близких к 100—120° С.

Особенно подвержены значительным изменениям в условиях скважин известковые растворы, что выражается их резким загустеванием или даже затвердеванием после продолжительного воздействия высоких температур. В первую очередь это проявляется

при спуске каротажных снарядов и подобных им инструментов на забой скважины. В некоторых случаях, когда известковый глинистый раствор остается в скважине длительное время без движения, происходит его затвердевание под действием высоких температур.

В качестве примера приведем описание подобного случая. В одной из скважин бурильные трубы были спущены после загустевания раствора. Попытка восстановить циркуляцию оказалась бесплодной, и бурильные трубы не смогли извлечь из скважины. В течение 4 дней глинистый раствор затвердел с глубины 3732 м до башмака обсадной колонны, спущенной на глубину 2781 м. Затвердевание произошло вследствие передачи тепла бурильными трубами из нижней части скважины, где температура на забое была равна 150°С. Для ликвидации осложнения в этой скважине прибегли к проведению ловильных работ, которые продолжались 24 дня. Образцы затвердевших известковых растворов были подняты вместе с бурильными трубами. Один из поднятых кусочков затвердевшего раствора сохранил форму бурильных труб.

Критическая температура, при которой усиливается тенденция известковых растворов к загустеванию, равна примерно 120°С. Эта точка может смещаться в обе стороны в зависимости от характеристики раствора.

Исследования для выяснения причин высокотемпературного загустевания и затвердевания известковых растворов подтвердили тот факт, что именно температура, а не давление вызывает загустевание глинистого раствора. При помощи рентгеноструктурного анализа установлено, что каустическая сода и известь вступают в реакцию с глинистыми минералами и кремнеземом, образуя гидратированные алюмосиликаты и силикаты кальция. Эти продукты сходны с веществами, входящими в состав цементов.

ХИМИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА ГЛИНИСТЫХ РАСТВОРОВ ПРИ ВЫСОКОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ

При высокой температуре эффективность химических реагентов органического происхождения понижается, что связано с необратимыми и обратимыми изменениями их структуры. К числу необратимых изменений, происходящих под действием высокой температуры и среды, относятся деструкция химических реагентов, приводящая к уменьшению молекулярного веса и образованию мономеров, и пространственная полимеризация, приводящая к увеличению молекулярного веса, снижению растворимости и повышению вязкости. Обратимые изменения физико-химических свойств органических реагентов при высоких температурах проявляются в снижении адсорбционной способности реагентов и укрупнении молекул.

Из числа наиболее распространенных химических реагентов более других подвержены деструкции полимеры, имеющие эфирные связи между звеньями: крахмальный реагент, водорослевый реа-

гент и карбоксиметилцеллюлоза. Крахмальный и водорослевый реагенты разрушаются при температуре 100—120°С. Деструкция КМЦ начинается при температурах 120—130°С, а при 140—150°С КМЦ разрушается полностью [96]. Реагенты УЩР, ССБ, КССБ, нитролигнин, ПФЛХ, сунил относятся к числу ограниченно термостойких, т. е. их действие в малоагрессивной среде проявляется при температурах до 120—180°С. Однако снижение эффективности понизителей вязкости при повышении температуры до 200°С обычно не связано с деструкцией или полимеризацией самих реагентов. Так, например, качеством УЩР после прогрева до 200°С даже несколько улучшается. В агрессивных средах термостойкость всех реагентов и особенно щелочных резко снижается и зависит от индивидуальных свойств каждого реагента и среды. Термостойкость УЩР, НЛ, ПФЛХ и ССБ резко снижается при небольшой (до 1,5%, NaCl) минерализации. В глинистых растворах на пресной воде и при слабой минерализации КССБ снижает водоотдачу при температурах до 150—180°С, но не препятствует высокотемпературному загустеванию. Глинистые растворы, обработанные УЩР, загустевают при температурах свыше 100°С, причем с увеличением температуры загустевание усиливается.

Наиболее термостойкими являются акриловые полимеры: гипац, К-4 и РС-2, что обуславливается углерод-углеродной связью в главной цепи полимера. Для акриловых полимеров характерна способность поддерживать низкую водоотдачу при высокой температуре; они не только не препятствуют высокотемпературному загустеванию, но и, наоборот, повышают вязкость глинистых растворов. В отличие от химических реагентов, обладающих эфирной связью, акрилаты с повышением температуры не разрушаются, а наоборот, полимеризуются, что приводит к еще большему загустеванию глинистых растворов. Изучение свойств акриловых полимеров показывает, что в интервале температур 200—250°С должна происходить их пространственная полимеризация с образованием волокнообразного эластичного продукта.

Исследования термостойкости глинистых растворов, проведенные О. К. Ангелопуло, показали, что водоотдача глинистых растворов, обработанных различными химическими реагентами, при повышенной температуре увеличивается во времени. Через некоторое время после введения вследствие деструкции эффективно снижает водоотдачу только часть введенного химического реагента. Количество реагента в 1 м³ или в 1 т глинистого раствора, сохранившего эффективность, названо эффективной концентрацией. Эффективную концентрацию химических реагентов определяют по кривым зависимости водоотдачи от концентрации ($B-K$) при определенных температуре и минерализации. Несколько кривых $B-K$ показано на рис. 72 [5]. Вследствие того, что уменьшение эффективной концентрации во времени носит линейный характер, не представляет трудности по изменению водоотдачи определить

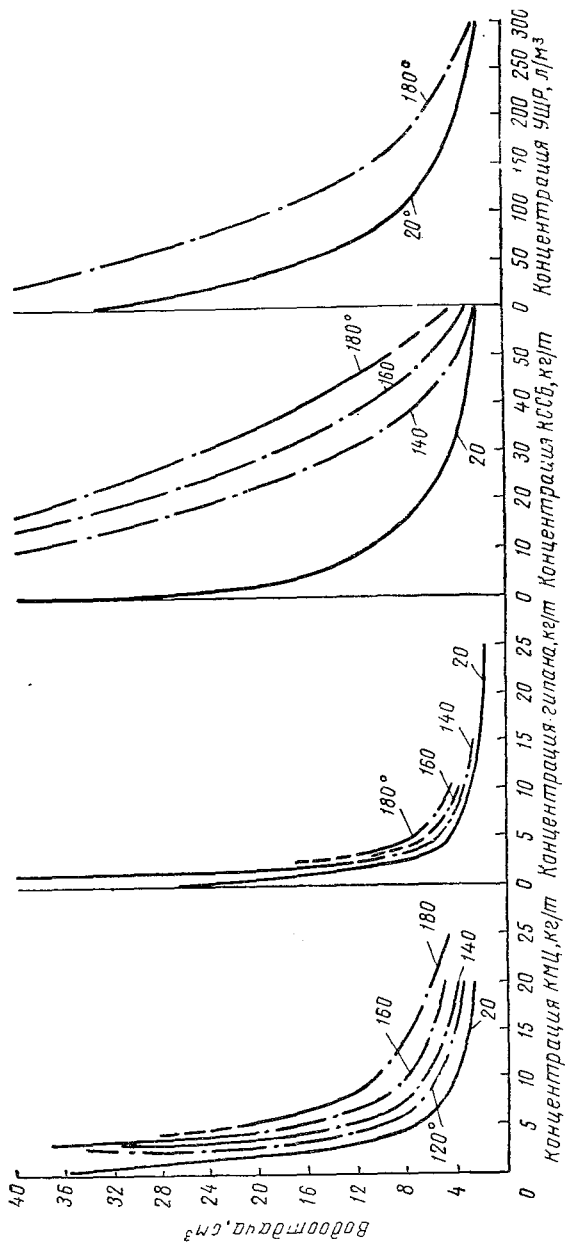


Рис. 72. Зависимость водоотдачи глинистых растворов, приготовленных из кудиновской глины, от концентрации реагентов.

разность между исходной концентрацией и эффективной концентрацией после термообработки. Разделив эту разность на время, в течение которого произошло уменьшение эффективной концентрации реагента, получим температурный коэффициент расхода реагента:

$$K_{\text{рт}} = \frac{C_{\text{и}} - C_{\text{э}}}{t} \text{ кг/т} \cdot \text{ч}, \quad (59)$$

где $C_{\text{и}}$ — исходная концентрация реагента в кг/т; $C_{\text{э}}$ — эффективная концентрация реагента в кг/т; t — время термообработки в ч.

Температурный коэффициент расхода зависит от типа глины и концентрации твердой фазы, температуры и минерализации, а также от заданного диапазона изменения водоотдачи. В табл. 48 [5] приведены значения $K_{\text{рт}}$, необходимые для поддержания водоотдачи глинистого раствора из нефтегадской глины в пределах 5—7 см³ при температурах 120—180°С для гипана, КМЦ и КССБ.

Значения $K_{\text{рт}}$, приведенные в табл. 48, получены при термообработке без перемешивания глинистого раствора. Если же во время термообработки перемешивать глинистый раствор, то коэффициент

Т а б л и ц а 48

| Температура, °С | Содержание NaCl, % | $K_{\text{рт}}$, кг/т · ч | | |
|--------------------|-----------------------|----------------------------|-------|-------|
| | | КМЦ | гипан | КССБ |
| 120 | 4 | 0,21 | 1,60 | 5,00 |
| 140 | 4 | 0,36 | 2,30 | 7,50 |
| 160 | 4 | 1,47 | 3,20 | 10,00 |
| 180 | 4 | 5,27 | 11,40 | 10,00 |
| 120 | 15 | 0,43 | 3,80 | 1,33 |
| 140 | 15 | 1,45 | 7,90 | 2,67 |
| 160 | 15 | 2,05 | 13,60 | — |
| 180 | 15 | 6,00 | 23,70 | — |

$K_{\text{рт}}$ увеличивается примерно в 2,25—2,75 раза. Это значит, что ежедневный расход, например, гипана при минерализации 15% NaCl и температуре 180°С составит примерно 55 кг на 1 т глинистого раствора в 1 ч. Расходы КМЦ в этих условиях примерно в 4 раза меньше [5], но и эта величина чрезвычайно высока. Поэтому практика химический обработки пресных глинистых растворов при высокой температуре только понизителями водоотдачи (без хроматов) не получила широкого распространения.

ХРОМАТНЫЕ ГЛИНИСТЫЕ РАСТВОРЫ

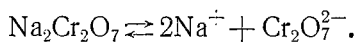
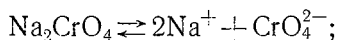
Неорганические вещества, присутствующие в промывочной жидкости, в большинстве случаев снижают термостойкость глинистых растворов. Присутствие щелочей способствует ускорению процессов деструкции химических реагентов, а также изменению

структуры глинистых минералов. Соединения кальция также способствуют высокотемпературному загустеванию глинистых растворов, что рассмотрено выше. Однако среди неорганических соединений имеются вещества, которые не только не способствуют высокотемпературному загустеванию, но и, наоборот, являются ингибиторами, предотвращающими загустевание.

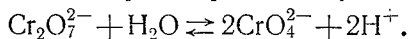
Соединения хрома как и в анионной, так и в катионной форме введенные в пресный глинистый раствор, защищают его от высокотемпературной коагуляции: способствуют сохранению или даже снижению водоотдачи, вязкости и предельного статического напряжения сдвига. Интересно отметить, что термостойкость повышают соединения трехвалентного хрома с органическими реагентами (гуматами, лигносульфонатами) и неорганические соединения шестивалентного хрома.

Наиболее известными химическими реагентами, содержащими хром в катионной форме, являются: феррохромлигносульфонат, хромлигносульфонат и хромгумат-хромлигносульфонат. Перечисленные химические реагенты позволили создать термостойкие растворы при температурах 150—200°С и успешно осуществлять буровые работы в глубоких скважинах [80]. Повышенной термостойкостью обладает также разработанная в ГрозНИИ КССБ-3, в которую введен хром. Однако промышленные опыты показывают, что независимо от способа введения хрома его присутствие в глинистом растворе на пресной воде обеспечивает термостойкость в пределах достигнутых в настоящее время забойных температур.

Наиболее просто можно ввести соединения хрома в глинистый раствор, используя хроматы (или бихроматы). Хроматы и бихроматы в водном растворе диссоциируют в соответствии с уравнением



Бихромат-ион в водных растворах подвергается гидролизу



Следовательно, в водных растворах присутствуют анионы CrO_4^{2-} . Хроматы и бихроматы вызывают уменьшение рН. Нормальный окислительный потенциал системы $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$ в кислой среде равен +1,36 в, а системы $\text{CrO}_4^{2-}/\text{Cr}_2\text{O}_3$ в щелочной среде при рН=14 равен 0,12 в. Следовательно, бихромат-ион в кислой среде сильный окислитель, а хромат-ион в щелочной среде слабый окислитель. Молекулярный вес бихромата натрия равен 162, причем значительная часть веса приходится на хромат-ион:

Повышение термостойкости при введении хроматов в глинистые растворы может происходить в результате следующих процессов.

1. Взаимодействия глинистых частиц с анионами хромовых солей, вследствие чего происходит достраивание кристаллической

решетки минералов. В результате такого взаимодействия изменяется природа этой поверхности (хромирование), что и служит, по мнению [108], одной из причин ингибирования глинистых растворов.

2. Хроматы образуют комплексы с некоторыми химическими реагентами, в частности с УЩР, в результате чего повышается термостойкость реагентов и сохраняется их защитная роль [108].

3. Соединения хрома замедляют окислительные процессы, которые происходят в глинистом растворе и приводят к деструкции химических реагентов, и поэтому повышают термостойкость химических реагентов независимо от того, в какой форме они присутствуют в глинистом растворе. В этом отношении их действие аналогично действию ингибиторов коррозии металлов.

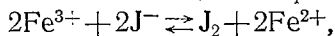
Э. Г. Кистер с сотрудниками [26] предложил схему стабилизации глинистых суспензий, обработанных УЩР, основанную на окислении их хроматами с образованием менее конденсированных водорастворимых продуктов, которые способны образовывать с поверхностными атомами кристаллической решетки устойчивые внутрикомплексные соединения, экранирующие коагуляционные воздействия. Он пришел к выводу, что для обеспечения разжижающего эффекта при обработке хроматами необходимо присутствие достаточного количества органических восстановителей, нагревание и щелочная среда.

Исследования взаимодействия хроматов с необработанными глинистыми растворами из бентонитовых глин показали, что хроматы химически не взаимодействуют с глинами и не адсорбируются глинами. Для изучения взаимодействия хроматов с бентонитами были приготовлены глинистые растворы путем смешивания глинопорошка с водным раствором калия. Исходная концентрация хромата в дисперсной среде глинистого раствора с учетом влажности глины составляла 0,294%. После перемешивания глинистый раствор был подвергнут термообработке при температуре 200°С в течение 6 ч. После охлаждения вновь определяли концентрацию хромата сульфитным способом, причем для повышения точности и исключения ошибки пользовались 0,01 н. раствором $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. В центрифугате термообработанного раствора было обнаружено 0,316% хромата, т. е. несколько больше, чем в исходном. Очевидно, некоторое повышение концентрации хромата связано с адсорбцией воды глиной. Многочисленные опыты показывают, что необработанные глинистые бентонитовые растворы с хроматами загустевают так же, как и без хроматов. Глинистые растворы из нефтеабадской глины, наоборот, не загустевают ни с хроматами, ни без них. Нефтеабадская глина также адсорбирует хромат-ион.

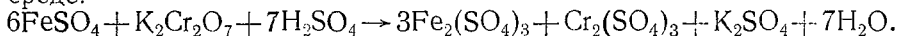
При введении хроматов в глинистый раствор, обработанный УЩР, после термообработки в фильтрате не удается обнаружить присутствия соединений шестивалентного хрома [108]. При исследовании взаимодействия гуматов с хромовыми солями было обнаружено [108], что хромовые соли взаимодействуют с гуматами,

в результате чего образуется термостойкий хромгуматный комплекс, обеспечивающий термостойкость глинистого раствора.

Исследования автора показали, что, во-первых, при определении хроматов сульфатным способом в темном фильтрате, окрашенном гуматами, трудно обнаружить характерное изменение цвета крахмального раствора при взаимодействии с йодом. Кроме того, присутствующие в растворе УЩР, двух- и трехвалентное железо влияют на результаты анализа вследствие реакции



завышая количество хрома. Во-вторых, при йодометрическом титровании в кислой среде выпадает обильный осадок гуминовых веществ, который приходится отфильтровывать. Это также вносит ошибки в определение и затрудняет анализ. В-третьих, для быстроты фильтрования (чтобы вызвать коагуляцию осадка гуминовых веществ) раствор нагревают. Это нарушает стабильность результатов, так как условия окислительно-восстановительной реакции непостоянны. Поэтому использовали потенциметрическое титрование растворов $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ раствором FeSO_4 (0,1 н.) в кислой среде:



Потенциометрическое титрование проводили с платиновым электродом на потенциометре ЛП-58. Определения вели при нормальной температуре кипения и после термической обработки растворов при температуре 150—200° С. На основании указанных опытов получен вывод о том, что взаимодействие УЩР с хроматами носит окислительно-восстановительный характер за счет двойных связей в функциональных группах гуминовых веществ. При этом были обнаружены следующие закономерности.

Окисление бихроматом протекает как и в кислой, так и в щелочной среде. Окисление при нормальной температуре протекает примерно на 30%, а при длительном взаимодействии в кислой среде — полностью. Температура увеличивает скорость реакции окисления-восстановления в щелочной среде. При незначительном содержании $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (0,5—0,1%) при температуре 150° С реакция протекает до конца. Влияние температуры на окисление УЩР как в кислой среде, так и в щелочной подтверждает окислительно-восстановительный механизм реакции.

В результате окислительно-восстановительных процессов, происходящих между УЩР и хроматами, в глинистом растворе появляются гуматы, в состав которых входит трехвалентный хром. Подобные соединения и являются ингибиторами высокотемпературного загустевания глинистых растворов.

Если принять аналогию с действием антикоррозионных ингибиторов, то и в этом случае используются те же вещества. В отношении соединений хрома это справедливо. Они являются одновременно антикоррозионными ингибиторами и ингибиторами высокотемпературного загустевания глинистых растворов. Действие других

антикоррозионных ингибиторов еще не проверялось. Таким образом, в настоящее время наиболее эффективными ингибиторами, предохраняющими глинистый раствор от высокотемпературного загустевания, являются хроматы и бихроматы.

Реагент их хроматов на буровой готовят путем растворения хромпика в воде. Обычно готовят 1,0—1,5%-ный раствор хроматов в воде с помощью глиномешалки или другого механизма. Раствор перемешивают в течение 20—30 мин до полного растворения хроматов. Расходы составляют 0,01—0,05% по весу сухого вещества к объему глинистого раствора.

Хроматы снижают вязкость и СНС глинистых растворов, загустевающих от действия температуры. Если глинистый раствор имеет достаточно низкую водоотдачу, то хроматы могут добавляться без других химических реагентов. Однако лучшие результаты достигаются при использовании хроматов вместе с понизителями вязкости: нитролигнином, сунилом, ПФЛХ, УЩР, ССБ. При обработке хроматами с сунилом рекомендуются следующие соотношения: сунил 0,1—0,2%, хроматы 0,01—0,02%. При этом достигается снижение вязкости и водоотдачи.

Расход монохромата натрия на 1 м обрабатываемого интервала рекомендуется определять по формуле

$$q = 0,0122 \frac{D^2 H T}{v_k}, \quad (60)$$

где D — диаметр долота в м; H — забой скважины в м; T — температура на забое скважины в °С; v_k — коммерческая скорость бурения в м/ст.-мес.

Исследования [5] показали, что комбинированная обработка пресных и минерализованных глинистых растворов КМЦ и хромпиком приводит к увеличению температурного коэффициента расхода КМЦ. Это значит, что комбинированная химическая обработка КМЦ и хромпиком не целесообразна, так как, не улучшая качество глинистых растворов, она приводит к увеличению расхода КМЦ. Комбинированная химическая обработка пресных глинистых растворов гипаном и хромпиком полезна, так как не вызывает увеличения $K_{рт}$ и в то же время способствует снижению вязкости промывочной жидкости. Если же гипан и хромпик применяются для химической обработки слабоминерализованных глинистых растворов, то в присутствии хромпика расход гипана увеличивается.

Авторы [65] предложили использовать хроматно-гуматные глинистые растворы для разбуривания осypающих глинистых пород. При этом установлена оптимальная концентрация хроматов в УЩР в пределах 3—6%. При меньших количествах хроматов в УЩР значительно возрастало время, затрачиваемое на проработки, и увеличивался диаметр скважины.

Таким образом, использование хроматных глинистых растворов не только позволяет успешно вести проводку высокотемпературных скважин при отсутствии минерализации, но и способствует некоторому повышению устойчивости глинистых пород.

ПРОМЫВОЧНЫЕ ЖИДКОСТИ ДЛЯ ВСКРЫТИЯ ПРОДУКТИВНЫХ ПЛАСТОВ

ВЛИЯНИЕ ПРОМЫВОЧНЫХ ЖИДКОСТЕЙ НА ПРОДУКТИВНЫЕ ПЛАСТЫ

Эффективность современных методов разработки нефтяных и газовых месторождений во многом зависит от состояния призабойной зоны эксплуатационных и нагнетательных скважин. Проникновение в эту зону промывочной жидкости или ее фильтратов вызывает уменьшение проницаемости продуктивного пласта, в результате чего вокруг скважины образуется зона с пониженной по сравнению с естественной проницаемостью. Важность правильного выбора промывочной жидкости можно оценить по данным анализа результатов применения различных промывочных жидкостей для вскрытия продуктивных пластов. Сравнение результатов вскрытия девонских пластов водой и глинистым раствором в районах Татарии и Башкирии показало, что в большинстве случаев добыча нефти за первое полугодие эксплуатации из скважин, в которых нефтяные пласты вскрыты с промывкой глинистым раствором, в 5—12 раз больше добычи нефти из скважин, вскрытых с промывкой водой. Ухудшение продуктивности скважин при вскрытии нефтяных пластов водой по сравнению с глинистым раствором подтверждается также результатами исследований по 141 скважине Куйбышевской области [25], изображенными на рис. 73.

При вскрытии продуктивных пластов в Западно-Сибирской низменности с использованием в качестве промывочных жидкостей технической воды и естественных растворов происходит значительное снижение проницаемости призабойной зоны [88], зависящее от времени воздействия промывочной жидкости на призабойную зону, проницаемости пласта, наличия глинистого цемента в пласте, количества поглощенной жидкости и других факторов.

Фильтраты гуматных глинистых растворов резко снижают проницаемость призабойной зоны по сравнению с фильтратами хлоркальциевых глинистых растворов. Все эксплуатационные объекты, вскрытые с применением хлоркальциевых глинистых растворов, дали промышленные притоки нефти, а почти 50% скважин, вскрытых с УЩР, промышленного притока нефти не дали.

Заслуживает внимания вскрытие продуктивных пластов с продувкой естественным газом. На Тахта-Культинской и Расшеватской площадях благодаря вскрытию продуктивных пластов с продувкой естественным газом удалось увеличить дебит газовых скважин на 30% и предупредить образование песчано-глинистых пробок.

Вскрытие нефтяного пласта водой настолько вредно, что многие скважины оказались неосвоенными в течение длительного периода. Добавка к воде коллоидных веществ типа КМЦ вызывает закупоривающее действие.

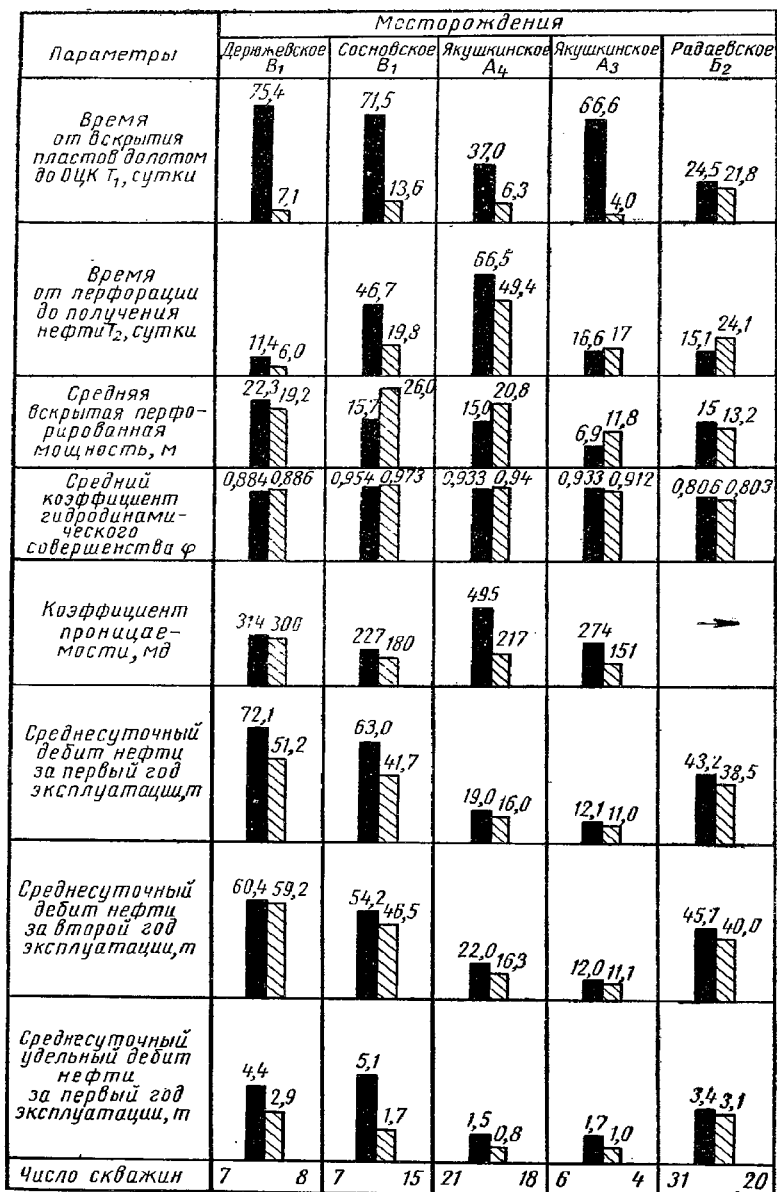


Рис. 73. Зависимость продуктивности скважин от качества промышленной жидкости и параметров пласта.

1 — глинистый раствор; 2 — техническая вода;

Снижение проницаемости нефтеносных пород под действием промывочных жидкостей происходит по следующим причинам.

1. Глинистые минералы, присутствующие в продуктивной части пласта, набухают при соприкосновении с водой и особенно с щелочными водными растворами и закрывают поровые отверстия. Проведенные автором эксперименты показали, что проникновение фильтрата глинистого раствора в керны, содержащие 2—3% глины, вызывает дополнительное уменьшение проницаемости на 30—40% по сравнению с кернами, не содержащими глины. При большем содержании глины этот эффект усиливается. Увеличение количества глины в песчаниках свыше 6—8% приводит к тому, что такие породы после взаимодействия с водой становятся практически непроницаемыми для нефти.

2. В результате проникновения твердой фазы в поры и особенно в трещины продуктивных пластов резко уменьшается проницаемость призабойной зоны. В результате фильтрации трещины заполняются плотной пастообразной глинистой массой, которая на длительный срок закупоривает пути движения нефти в скважине.

3. При попадании фильтрата промывочной жидкости в продуктивные пласты образуются устойчивые водонефтяные эмульсии, которые препятствуют движению жидкости в поровом пространстве. По данным И. Е. Шевалдина [106], добавление к пресной воде 0,2—2% Na_2CO_3 , NaOH , NaCl , CaCl_2 делает эмульсии неустойчивыми. Этими же исследованиями было установлено, что смешивание нефти с соленой водой приводит к образованию неустойчивых эмульсий, разрушающихся в течение 2—1 суток. Проникновение фильтратов промывочных жидкостей в поры продуктивных пластов вызывает обменные реакции с солями Ca и Mg , содержащимися в пластовых водах. При этом образуются малорастворимые комплексы, закупоривающие поры.

4. Вместе с промывочными жидкостями в продуктивные пласты попадают бактерии, вызывающие закупорку пласта продуктами своей жизнедеятельности или своей массой. Наиболее опасными в этом отношении являются сульфатовосстанавливающие бактерии и железобактерии. Для подавления жизнедеятельности бактерий необходимо применять ПАВ, обладающими бактерицидными свойствами.

5. Промывочные жидкости под действием перепада давлений вызывают раскрытие естественных трещин, заполняют их фильтрационной массой, проницаемость которой составляет сотые и тысячные доли миллиарды, и преграждают пути движения нефти и газа к забою скважин.

Уменьшение проницаемости продуктивных пластов происходит также и при цементировании скважин. Исследования [19] показали, что даже при небольших перепадах давления свыше 90% воды, использованной для затворения цемента, фильтруется в пласты. В результате фильтрации и проникновения частиц цемента в поры проницаемость призабойной зоны еще больше уменьшается,

причем величина зоны воздействия фильтратов цементных растворов может превышать длину перфорационных каналов (0,5—6,0 м).

Работами ВНИИ показано, что для частичного восстановления проницаемости призабойной зоны следует применять деэмульгаторы — поверхностно-активные вещества, роль которых заключается в вытеснении прочных асфальтеновых пленок, покрывающих капельки эмульгированной нефти. Наиболее эффективные ПАВ (ОП-7 в водном растворе и оксиэтиллированный дибутилфенол) восстанавливают проницаемость песчаников всего на 43—48%. Аналогичная работа, проведенная УфНИИ, показала, что одним из высокоэффективных ПАВ для восстановления проницаемости призабойной зоны является УФЭ₈. Однако и этот ПАВ восстанавливает проницаемость песчаников всего на 50%.

При выборе методов вскрытия нефтяного пласта необходимо учитывать современное состояние технологии и техники бурения скважин, достигнутые показатели по скорости бурения, стоимость буровых работ. Так например, коммерческая скорость бурения по многим скважинам Татарии и Башкирии превысила 3000 м/ст.-мес, а по отдельным скважинам 4000 и даже 5000 м/ст.-мес. При таких достижениях мы не можем говорить, например, о применении ударного бурения для вскрытия нефтяного пласта. Необходимо изыскать такие методы, которые существенно не влияют на показатели бурения ни по скорости, ни по стоимости буровых работ. В то же время проблема вскрытия пласта на современном этапе имеет не менее важное значение, чем развитие и усовершенствование, например, техники бурения. Об этом убедительно говорят многочисленные исследования. Поэтому разработка методов вскрытия продуктивных пластов и особенно выбор промывочных жидкостей для этой цели являются наиболее важными задачами научно-исследовательских работ.

В настоящее время наметились четыре направления в решении проблемы эффективного вскрытия продуктивных пластов.

1. Московский институт нефтехимической и газовой промышленности им. И. М. Губкина разработал и испытал в производственных условиях различные рецептуры растворов на нефтяной основе, позволяющих вскрывать продуктивные пласты с сохранением их естественной проницаемости. Недостатками растворов на нефтяной основе, затрудняющими их массовое внедрение, являются трудности проведения электрометрических работ в скважине (поэтому растворы на нефтяной основе могут применяться при бурении на хорошо разведанных площадях) и ухудшение условий труда буровой бригады. Имевший место в прошлом недостаток этих растворов, заключающийся в сложности приготовления, в настоящее время устранен. Растворы на нефтяной основе могут готовиться из известково-битумного порошка с помощью обычных глиномешалок или гидросмесителей. Производство такого порошка освоено в Башкирии [59].

2. Татарский научно-исследовательский институт (ТатНИИ) в течение ряда лет проводит работы по использованию для вскрытия девонских песчаников естественных водных растворов. По данным [106], естественные водные растворы при содержании 100—150 мг-экв/л ионов хлора практически не оказывают вредного воздействия на величину дебитов нефтяных скважин. По нашему мнению, такой вывод является слишком оптимистичным и не соответствует фактическим результатам вскрытия нефтяных пластов при бурении с применением водных растворов в Татарии.

3. Всесоюзный нефтяной исследовательский институт (ВНИИ) и Уфимский нефтяной исследовательский институт (УфНИИ) продолжают работы по добавкам к промывочным жидкостям поверхностно-активных веществ, снижающих поверхностное натяжение. Согласно данным ВНИИ и УфНИИ, с помощью ПАВ можно значительно увеличить дебиты скважин и сократить сроки освоения, однако эти же исследования показали, что таким путем не достигается полного восстановления проницаемости призабойной зоны, и следовательно, этот метод не является достаточно эффективным. Поверхностно-активные вещества оказывают различное влияние на сроки освоения и дебиты скважин в зависимости от химических свойств ПАВ. Анионоактивные ПАВ, типа сульфонола, при взаимодействии с минерализованными пластовыми водами коагулируют с образованием хлопьевидных осадков, приводящих к дополнительной закупорке поровых каналов и снижению проницаемости. По данным [39], при использовании воды с добавками сульфонола при вскрытии продуктивных пластов на Арланском месторождении в Башкирии получены весьма низкие коэффициенты продуктивности скважины. При использовании неионогенных ПАВ УФЭ₈ и ОП-10 достигается увеличение коэффициента продуктивности скважин по сравнению со скважинами, где продуктивные пласты вскрыты с промывкой технической водой. Одновременно с этим увеличиваются и технико-экономические показатели бурения.

4. Одним из направлений в развитии методов вскрытия продуктивных пластов с сохранением их естественной проницаемости является разработка технологии бурения с применением аэрированной жидкости, воздуха или газа.

ВЛИЯНИЕ ПРОМЫВОЧНЫХ ЖИДКОСТЕЙ НА ДЕБИТ СКВАЖИН

Дисперсионная среда промывочной жидкости, циркулирующей в зоне продуктивного пласта бурящейся скважины, под действием перепада давления Δp фильтруется в пористые и пропиаемые пласты. Если в качестве промывочной жидкости используются растворы на нефтяной основе, гидрофобные эмульсии или нефть, то в продуктивные пласты фильтруется жидкость, состоящая из углеводородов. В остальных случаях фильтрат представляет собой

воду, содержащую растворенные химические вещества. В большинстве случаев проникновение фильтрата в продуктивные пласты вызывает уменьшение проницаемости продуктивных пластов и, как следствие этого, уменьшение дебитов скважин.

Для оценки вредного влияния фильтратов промывочных жидкостей на дебиты скважин необходимо знать коэффициент восстановления проницаемости β и радиус зоны пониженной проницаемости R_1 .

Для экспериментального определения коэффициента восстановления проницаемости пользуются прибором для определения проницаемости кернов ВКДВ-1 или другим аналогичным прибором, приспособленным для проведения фильтрации глинистого раствора через керн.

Исследуемый образец керна укрепляют в стальном цилиндре с помощью сплава Вуд или резиновых уплотнений. При этом керн имеет две открытые плоские поверхности. Одна поверхность в процессе эксперимента всегда изображает собой элемент поверхности стенок скважины, через которую осуществляется фильтрация промывочной жидкости из скважины в «пласт». Вторая свободная поверхность сообщается с «пластом». Через нее производится фильтрация нефти из «пласта» в «скважину». Таким образом, керн, помещенный в цилиндре, моделирует участок призабойной зоны пласта, прилегающий к стенке скважины.

В качестве модели нефти используют углеводородные жидкости — смесь трансформаторного масла и керосина, подобранные таким образом, что вязкость нефти соответствует вязкости этой смеси. Так, например, вязкость смеси, содержащей 70% трансформаторного масла и 30% керосина при 20°С, равна примерно 12 спз. Подготовка образцов заключается в обработке их на наждачном круге для получения соответствующих размеров. Выбор длины кернов для экспериментального определения величины β основан на следующем. При фильтрации глинистого раствора через керн частицы глины обычно проникают внутрь керна на небольшое расстояние, в результате чего проницаемость образца будет изменяться по его длине, уменьшаясь с той стороны, откуда фильтровался глинистый раствор. Поэтому при использовании коротких кернов влияние небольшой, но сильно засоренной части будет отражаться на результатах исследования. При использовании кернов длиной 40 мм и более это влияние незначительно и не отражается на результатах исследования.

Перед началом эксперимента производится операция, которая не осуществима в реальных условиях в скважине, — измеряется проницаемость образца для нефти до фильтрации через него промывочной жидкости (определение K_0). Следующая операция: фильтрация промывочной жидкости через керн при определенном перепаде давления Δp в направлении из «скважины» в «пласт» в течение времени t (Δp и t выбирают, исходя из фактических значений этих величин для данного месторождения). В процессе эксперимента

измеряют количество фильтрата, прошедшего через керн. Керн, содержащий фильтрат промывочной жидкости, выдерживается в течение 24 ч в эксикаторе. Это время необходимо для взаимодействия фильтрата с пористой средой.

Заключительной операцией является восстановление проницаемости керна путем фильтрации через него модели нефти в направлении из «пласта» в «скважину» при различных перепадах давления. При этом скорость фильтрации модели нефти выбирают с учетом фактических скоростей движения нефти в призабойной зоне пласта в процессе освоения и эксплуатации скважин. В наших экспериментах скорости фильтрации модели нефти составляли 0,001—0,003 см/с. Опыт продолжают до тех пор, пока скорость фильтрации не станет постоянной. В заключение измеряют восстановленную проницаемость K_1 . Вредное воздействие промывочной жидкости на проницаемость керна оценивается коэффициентом восстановления проницаемости

$$\beta = \frac{K_1}{K_0}. \quad (61)$$

Фильтрация глинистых растворов. Количество отфильтрованной жидкости зависит от физико-химических свойств промывочной жидкости и пластов. Фильтрация промывочной жидкости происходит как во время перерывов в циркуляции (статическая фильтрация), так и при циркуляции (динамическая фильтрация).

Для определения количества жидкости, фильтрующейся в проницаемые пласты в динамических условиях Φ_d , можно использовать следующие эмпирические формулы:

$$\Phi_d = \Phi_0 + v_d t_d \text{ см}^3; \quad (62)$$

$$\Phi_0 = 1,845 \cdot 10^{-2} \alpha_{тд} B^{-0,5} v^{-5} \Delta p^{0,24}; \quad (63)$$

$$v_d = 1,845 \cdot 10^{-4} \alpha_{тд} v B e^{-0,743v} \Delta p^{0,24v} \quad (64)$$

где Φ_0 — динамическая неустановившаяся фильтрация в см^3 ($\text{мл}/\text{см}^2$); v_d — скорость установившейся динамической фильтрации в $\text{см}/\text{мин}$; v — средняя скорость выходящего потока промывочной жидкости в $\text{м}/\text{сек}$; Δp — перепад давлений между скважиной и пластом, в $\text{кгс}/\text{см}^2$; $\alpha_{тд}$ — температурный коэффициент динамической фильтрации; t_d — продолжительность динамической фильтрации в мин.

$$\alpha_{тд} = \frac{\mu^{20^\circ}}{\mu^{x^\circ}}, \quad (65)$$

где μ — вязкость фильтратов соответственно при 20°C и $x^\circ \text{C}$.

Формула для определения количества жидкости, фильтрующейся в пласт во время прекращения циркуляции Φ_c , получена из

решения двух уравнений:

$$\frac{B}{A} = \sqrt{m_c t_1}; \quad (66)$$

$$\frac{\Phi_c}{a} = \sqrt{m_c t_c}, \quad (67)$$

где A и a — площади фильтрации соответственно в приборе и скважине; t_1 и t_c — продолжительность статической фильтрации соответственно в приборе и в скважине в ч; $a = \pi Dh$; $t_1 = 0,5$ ч; D — диаметр скважины в см; m_c — коэффициент статической фильтрации; h — суммарная мощность проницаемых пластов в см.

Решая совместно уравнения (66) и (67), получаем

$$\Phi_c = 0,101 BDh \sqrt{t_c} \text{ см}^3. \quad (68)$$

По формуле (68) можно определить количество жидкости, фильтрующейся в проницаемый пласт при температуре 20°C и перепаде давления в 1 кгс/см^2 . Для того чтобы иметь возможность определить количество жидкости, фильтрующейся в условиях скважины, введем поправки на температуру и давление. Температурный коэффициент статической фильтрации $\alpha_{тс}$ можно определить из выражения

$$\alpha_{тс} = \sqrt{\frac{\mu^{20^\circ}}{\mu^{t_s}}}. \quad (69)$$

С учетом поправок на температуру и давление формула (68) примет вид

$$\Phi_c = 1,01 \cdot 10^{-1} hBD\alpha_{тс} \Delta p^{0,2} \sqrt{t_c} \text{ см}^3. \quad (70)$$

С целью проверки формула (70) нами совместно с М. А. Велкосельским проведены исследования фильтрационных процессов в статических условиях. Эти условия позволили уточнить формулу (70), которая окончательно имеет следующий вид:

$$\Phi_c = 8,60 \cdot 10^{-2} \alpha_{тс} DBh \Delta p^{0,2} \sqrt{t_c} \text{ см}^3. \quad (71)$$

В табл. 49 показаны значения температурных коэффициентов статической и динамической фильтрации для химически необработанных глинистых растворов.

Таблица 49

| Температура промывочной жидкости, $^\circ\text{C}$ | 20 | 40 | 60 | 80 | 100 | 120 | 140 | 160 | 180 | 200 |
|--|----|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| $\alpha_{тс}$ | 1 | 1,24 | 1,46 | 1,67 | 1,84 | 2,00 | 2,18 | 2,46 | 2,57 | 2,66 |
| $\alpha_{тд}$ | 1 | 1,53 | 2,14 | 2,78 | 3,40 | 4,00 | 4,77 | 5,56 | 6,65 | 7,08 |

Зависимости $\alpha_{тс}$ от температуры для некоторых типов промысловых жидкостей показаны на рис. 74.

Для определения суммарного количества жидкости, фильтрующей в пласт, необходимо знать время фильтрации, т. е. продолжительность периода между вскрытием пласта и началом схватывания цементного раствора за колонной, а также соотношение между t_d и t_c .

Фильтрация воды и безглинистых промысловых жидкостей. При использовании в качестве промысловой жидкости воды количество воды, проникающей в пласт, зависит от перепада давления между скважиной и пластом, средней водопроницаемости пласта, вязкости жидкости и подсчитывается по формуле

$$\Phi = \frac{2\pi K_v h \Delta p}{\mu \ln \frac{R_k}{R_c}}, \quad (72)$$

где K_v — эффективная проницаемость пласта для воды в д; μ — вязкость промысловой жидкости в спз; R_k — расстояние между скважинами в м; R_c — радиус скважины в м; Δp — разность между забойным и пластовым давлениями в кгс/см²; h — мощность пласта в м.

Формула (72) может быть использована для ориентировочных подсчетов количества воды, проникающей в пласт в процессе бурения скважины.

Вода, поступающая в продуктивные пласты из скважины, не только оттесняет нефть от забоев, но и изменяет физико-химические свойства поровых каналов, снижая их проницаемость для нефти. Вода оттесняет нефть не равномерно, а проникает по наиболее хорошо проницаемым каналам. При этом образуется водо-нефтяная эмульсия, которая также способствует снижению проницаемости призабойной зоны.

При применении в качестве промысловой жидкости коллоидных растворов типа силикатно-солевых или безглинистых скорость фильтрации таких жидкостей в пласт уменьшается вследствие образования на поверхности порового пространства пленки, состоящей из коллоидного вещества. В пластовых условиях жидкость, проникающая в пласт, может находиться без движения в порах пласта

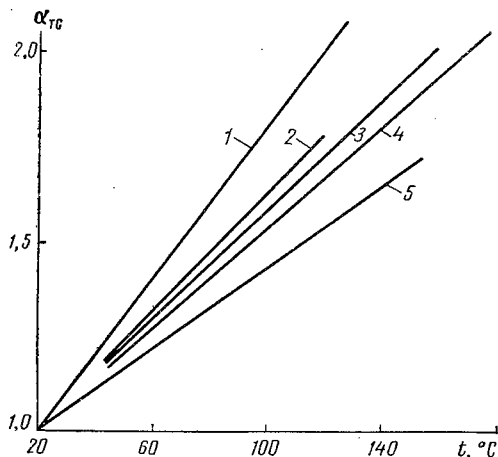


Рис. 74. Зависимость температурного коэффициента статической фильтрации от температуры для некоторых типов глинистых растворов.

1 — необработанный; 2 — обработанный КМП-500; 3 — обработанный КССБ; 4 — обработанный К-4; 5 — обработанный сунилом.

в течение продолжительного периода — с момента окончания бурения до начала освоения скважины. За это время может произойти тиксотропное загустение глинистого раствора, что еще более увеличит закупорку пор.

Определение глубины проникновения промывочной жидкости в пласт. В процессе фильтрации жидкости в пласт, содержащий нефть, происходит частичное вытеснение нефти и заполнение освоенного порового пространства фильтратом. Глубина проникновения фильтратов промывочной жидкости может быть определена из уравнения

$$\Phi = \pi (R_1^2 - R_c^2) m \alpha \text{ м}^3/\text{ч} \cdot \text{м}, \quad (73)$$

где R_1 — радиус проникновения фильтрата в пласт в м; m — пористость пласта; α — коэффициент остаточного нефтенасыщения.

Решая уравнение (73) относительно R_1 , получаем

$$R_1 = \sqrt{\frac{\Phi}{\pi \alpha m} + R_c^2} \text{ м}. \quad (74)$$

Дебит скважины, имеющей зону пониженной проницаемости. В результате проникновения фильтрата в пласт вокруг скважины образуется зона с пониженной проницаемостью K_1 , отличающейся от проницаемости остальной части пласта K_0 . Дебит скважины при наличии двух зон с различными проницаемостями можно определить, пользуясь формулой В. Н. Щелкачева

$$Q_1 = \frac{2\pi K_1 K_0 h \Delta p}{\mu \left(K_0 \ln \frac{R_1}{R_c} + K_1 \ln \frac{R_k}{R_1} \right)}, \quad (75)$$

где h — мощность пласта в м; Δp — разность между пластовым и забойным давлениями в кгс/см²; R_k , R_c , R_1 — соответственно радиусы контура питания, скважины и зоны с пониженной проницаемостью.

Если принять за эталонный дебит скважины

$$Q_0 = \frac{2\pi K_0 h \Delta p}{\mu \ln \frac{R_k}{R_c}}, \quad (76)$$

эксплуатирующей однородный пласт, то уменьшение дебита скважины в результате образования зоны с пониженной проницаемостью можно оценить из сравнения Q_1 с Q_0 , т. е. через коэффициент

$$\varphi_1 = \frac{Q_1}{Q_0} \quad (77)$$

или, подставляя значения Q_1 и Q_0

$$\varphi_1 = \frac{\beta \lg \frac{R_k}{R_c}}{\lg \frac{R_1}{R_c} + \beta \lg \frac{R_k}{R_1}}. \quad (78)$$

Для примера на рис. 75 показана зависимость φ_1 от R_1 при различных β .

Зная величины K_0 , β , Φ , R_k и R_1 и пользуясь приведенными формулами, можно сравнить влияние различных промывочных жидкостей на продуктивность скважин (табл. 50). Данные, приведенные в табл. 50, показывают, что вода и водные растворы коллоидных веществ наиболее сильно понижают дебит скважины. Глинистые растворы, особенно обладающие низкой водоотдачей, в меньшей

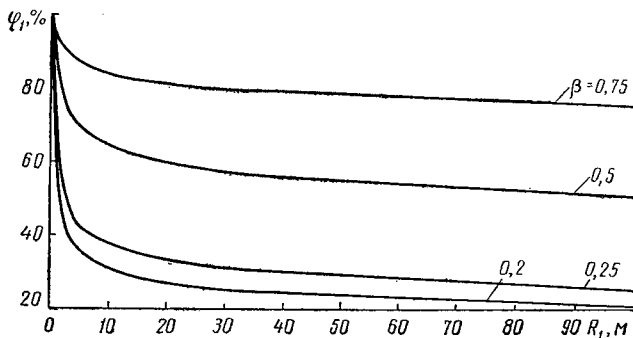


Рис. 75. Зависимость дебита скважины от радиуса зоны пониженной проницаемости при различных значениях коэффициента восстановления проницаемости.

степени оказывают вредное воздействие на пласт, чем безглинистые. Нефильтрующиеся жидкости не оказывают вредного воздействия на пласт.

Таблица 50

| Тип промывочной жидкости | K_0 , д | β , % | Φ , м ³ за 5 суток | R_1 , м | φ_1 , % |
|---|-----------|-------------|------------------------------------|-----------|-----------------|
| Вода | 0,452 | 43,4 | 228 | 26,66 | 52,6 |
| Силикатно-солевой раствор | 0,658 | 1,9 | 1,025 | 1,814 | 4,5 |
| Вода + 0,5% КМЦ | 0,538 | 38,8 | 37 | 10,90 | 41,8 |
| Глинистый раствор без химических реагентов (В-28) | 0,586 | 71,7 | 1,26 | 2,03 | 87,5 |
| Глинистый раствор + 10% УЩР (В-2) | 0,434 | 47,5 | 0,09 | 0,55 | 82,2 |
| Глинистый раствор + 1% КМЦ (В-1) | 0,430 | 59,8 | 0,045 | 0,40 | 91,1 |
| Раствор на нефтяной основе | 0,715 | 100,0 | 0 | 0 | 100,0 |

Результаты экспериментов, проведенных с естественными или искусственными зернами, показали, что во всех случаях после

фльтрации промывочной жидкости на водной основе проницаемость образцов понижается на значительную величину. Однако восстановленная проницаемость редко достигает 70% от естественной, что указывает на значительный вред, причиняемый продуктивности скважины в результате проникновения фильтратов. Особенно резко снижают проницаемость пластов фильтраты промывочных жидкостей, содержащих коллоидные вещества типа жидкого стекла или КМЦ. Так, после фильтрации силикатно-солевого раствора через искусственный образец его проницаемость была потеряна на 98,1%.

ВЛИЯНИЕ ПРОМЫВОЧНЫХ ЖИДКОСТЕЙ НА ДЕБИТ СКВАЖИН В ТРЕЩИНОВАТЫХ ПОРОДАХ

В трещиноватых породах основными путями притока нефти к забою скважин являются трещины, что можно оценить, например, по формуле, полученной из работы Г. К. Максимовича [51]:

$$\varphi_2 = \frac{Q_2}{Q_0} = \frac{\beta_2 \lg \frac{R_K}{R_c}}{\lg \frac{R_T}{R_c} + \beta_2 \lg \frac{R_K}{R_T}}, \quad (79)$$

где

$$\beta_2 = \frac{K_2}{K_0} \gg 1;$$

$$K_2 = \frac{K_T \omega + K_0 h}{\omega h};$$

$$K_T = \frac{10^8 \omega^2}{12};$$

R_T — радиус трещины в м; ω — ширина трещины в м.

Расчеты по формуле (78) показывают, что наличие трещин способствует увеличению дебитов в десятки раз. Влияние трещин при наличии малопроницаемых коллекторов еще более увеличивается. При проницаемости коллекторов 1—5 м промышленный приток нефти можно получить только при наличии трещин.

Хотя естественная раскрытость трещин на большой глубине обычно составляет 10—30 мк, но под воздействием давления промывочной жидкости трещины могут расширяться и достигать размеров нескольких сантиметров. Об этом свидетельствует опыт гидравлического разрыва пластов как при бурении, так и при эксплуатации скважин. Поэтому влияние промывочных жидкостей на продуктивность скважин в трещиноватых породах исследовалось нами совместно с П. Я. Алтуховым и П. И. Челпановым на моделях трещиноватого пласта (рис. 76). Модели трещиноватых пластов изготовлялись из блоков низкопроницаемого песчаника со средней проницаемостью 8—12 м и пористостью 0,09%. Благодаря созданию сети трещин с раскрытостью 1—4 мм средняя проницаемость модели увеличилась до 23,4 д (в 2000—3000 раз). При меньшей

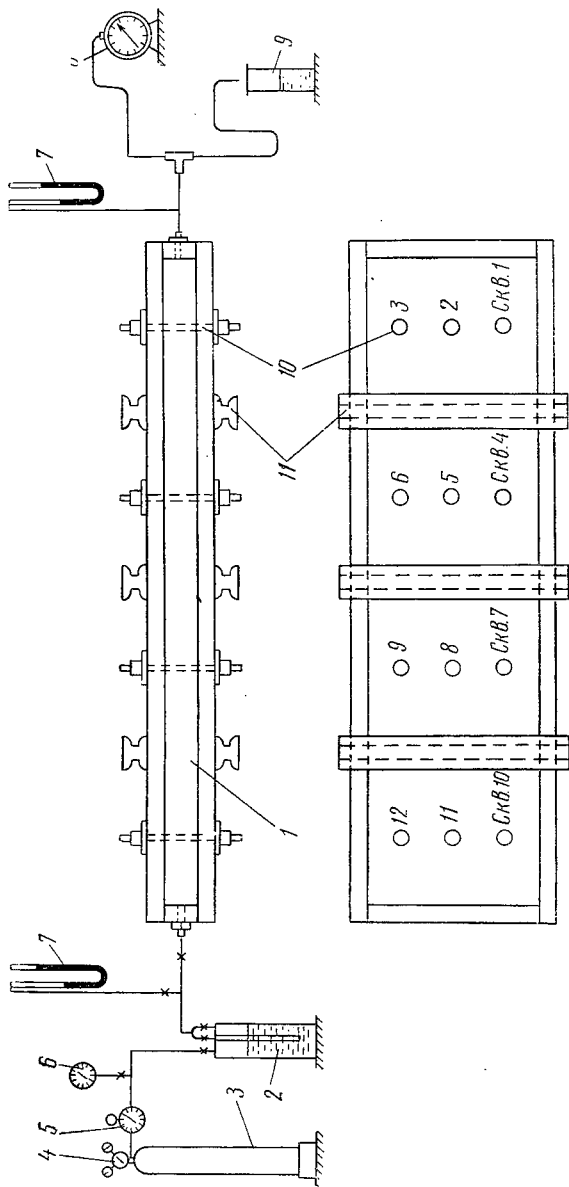


Рис. 76. Установка для изучения влияния промывочных жидкостей на проницаемость коллекторов трещинного типа.

1 — модель трещиноватого пласта; 2 — напорная емкость с промывочной жидкостью; 3 — баллон со сжатым азотом; 4 — редуктор; 5 — регулятор давления; 6 — образцовый манометр; 7 — ртутный манометр; 8 — газовый счетчик; 9 — сборник для фильтрата; 10 — скважины с фильтрами; 11 — стальные балки.

раскрытости (0,8 мм) средняя проницаемость модели составляла 4,35 д. Три ряда по четыре скважины были равномерно размещены по площади модели. Закачка и отбор флюидов осуществлялись через скважины и со стороны торцов модели. Каждый опыт включал измерение коэффициентов продуктивности по жидкости, насыщающей пласт до и после циркуляции глинистого раствора через скважину, а также последующую промывку скважины водой. Циркуляция глинистого раствора производилась при определенном давлении на забое (1,5—3 кгс/см²). Измерение коэффициентов продуктивности до и после загрязнения скважин глинистым раствором производилось при двухсторонней закачке жидкости в торцы модели и ее отборе из исследуемой скважины.

На модели с $K_{ср}=23,4$ в большинстве опытов циркуляция глинистого раствора через скважины осуществлялась при постоянной скорости ($v_{гп}=1$ м/сек). Через один из торцов модели производили отбор пластовой жидкости, вытесненной проникающим в пласт глинистым раствором и его фильтратом. На песчанике $K_{ср}=4,35$ д сначала изучалась интенсивность проникновения фильтрата в пласт при статической фильтрации без разрушения глинистой корки на стенке скважины потоком промывочной жидкости. Затем после прекращения или стабилизации интенсивности проникновения фильтрата в пласт производилась прокачка глинистого раствора через скважину и изучались закономерности проникновения фильтрата в пласт. Основные параметры глинистых растворов показаны в табл. 51.

Т а б л и ц а 51

| Наименование | Параметры глинистого раствора | | |
|--|-------------------------------|---------------------|------------------------|
| | необработанного | с добавкой 0,5% КМЦ | с добавкой 0,1% сунила |
| Вязкость T , с | 25 | 26 | 22 |
| Удельный вес γ , гс/см ³ | 1,32 | 1,30 | 1,32 |
| Водоотдача B , см ³ | 27 | 7 | 21 |
| Толщина корки K , мм | 4 | 1 | 3 |
| Напряжение сдвига θ_1/θ_{10} , мгс/см ² | 91/91 | 0/0 | 39/41 |

Результаты опытов на модели с проницаемостью 23,4 д показаны в табл. 52, 53. В табл. 52 даны номера загрязненных скважин, вид глинистого раствора, перепады между забойным и пластовым давлениями Δp , продолжительность опытов, объем вытесненной из пластов жидкости $V_{ф}$, величина средней проницаемости модели до и после опытов и др.

Как видно из табл. 53, после первого опыта по всем скважинам произошло существенное снижение коэффициента продуктивности, оцениваемое коэффициентом $\beta_2=K_2/K_0$. Величина коэффициента β_2 составила 30—35%, и лишь по скв. 7 коэффициент продуктивности уменьшился на 85,6%. Особенно существенно снизился

| № опыта | № скважины | Вид глинистого раствора | ΔP , кгс/см ² | Время фильтрации рас-твора, ч | $V_{ф}$, см ³ | Проницаемость модели, д | | Вид загрязнения |
|---------|------------|-------------------------|----------------------------------|-------------------------------|---------------------------|-------------------------|-------------|-----------------|
| | | | | | | до опыта | после опыта | |
| 1 | 4 | Необработанный | 1,36 | 0,15 | 2120 | 23,40 | 13,30 | Первичное |
| 2 | 6 | С добавкой 0,5% КМЦ | 1 | 0,10 | 940 | 18,20 | 6,40 | |
| 3 | 5 | То же | 0,9 | 0,12 | 530 | 8,10 | 2,99 | " |
| 4 | 8 | Необработанный | 1 | 0,17 | 318 | 3,30 | — | |
| 5 | 2 | " | 1 | 0,15 | 1576 | — | 2,40 | " |
| 6 | 8 | " | 2 | 25,10 | 740 | 2,41 | — | |
| 7 | 2 | " | 2 | 22,00 | 2680 | — | — | Повторное |
| 8 | 10 | " | 1 | 1,16 | 327 | — | 1,14 | |
| 9 | 3 | С добавкой 0,5% КМЦ | 1 | 28,00 | 1035 | 1,14 | — | Первичное |
| 10 | 9 | То же | 1 | 1,00 | 359 | — | — | |
| 11 | 11 | " | 1 | 125,00 | 255 | — | 0,63 | " |

Таблица 53

| № опыта | № скважины, подвергнутой фильтрации | Соотношение β_2 перед опытами по скважине | | | | | | | | | | | | Проницаемость модели перед опытом, д | |
|---------|-------------------------------------|---|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|--------------------------------------|-------|
| | | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | | |
| 1 | 4 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 23,40 |
| 2 | 6 | 71 | 70 | 68 | 45 | 61 | 63 | 14 | 76 | 69 | 65 | 64 | 70 | 18,20 | |
| 3 | 5 | 60 | 81 | 88 | 100 | 92 | 100 | 28 | 110 | 92 | 86 | 76 | 80 | 8,10 | |
| 4 | 8 | 35 | 42 | 69 | 81 | 53 | 38 | 13 | 68 | 75 | 70 | 37 | 37 | 3,30 | |
| 6 | 8 | 32 | 46 | 39 | 64 | 44 | 76 | 15 | 33 | 72 | 6 | 33 | 48 | 2,41 | |
| 12 | — | 21 | 15 | 40 | 24 | 19 | 31 | 10 | 43 | 34 | 26 | 44 | 18 | 1,14 | |

коэффициент продуктивности после опыта 3, когда использовался глинистый раствор, обработанный КМЦ. После контрольного замера (опыта 12) по большинству скважин коэффициенты продуктивности не превышали 20—30% от их первоначального значения. При этом коэффициент продуктивности в последних опытах не удалось восстановить даже при форсированных режимах промывки водой и газожидкостными смесями. От опыта к опыту снижалась также и средняя проницаемость пласта.

На трещиноватой модели со средней проницаемостью 4,35 д все опыты были проведены в необсаженных эксплуатационными колоннами скважинах. Объем вытесненного фильтрата и условия проведения опытов показаны в табл. 54.

В этих опытах фильтрация в большинстве скважин осуществлялась в статических условиях. В некоторых опытах производилась кратковременная циркуляция, что приводило к частичному разрушению глинистой корки на стенках скважин и обеспечивало

| № опыта | № скважины | Химическая обработка глинистого раствора | Δp , кгс/см ² | Продолжительность фильтрации, ч | V_f , см ³ | β_2 , % |
|---------|------------|--|----------------------------------|---------------------------------|-------------------------|---------------|
| 1 | 5 | Необработанный | 0,3—1,20 | 1,0 | 5 | — |
| 2 | 5 | " | 0,8—1,15 | 142,0 | 63 | 10,0 |
| 3 | 6 | " | 1,1—1,60 | 66,0 | 265 | 1,4 |
| 4 | 4 | " | 1,1—1,20 | 100,7 | 37 | 0 |
| 5 | 7 | 0,1% сунила . . . | 1,25 | 64,3 | 37 | 1,0 |
| 6 | 8 | 0,1% сунила . . . | 1,20 | 72,3 | 38 | 4,0 |
| 7 | 2 | 0,1% сунила . . . | 1,3—2,00 | 150,0 | 350 | 20,0 |
| 8 | 11 | 0,1% сунила . . . | 1,0—2,00 | 263,0 | 340 | 6,0 |
| 9 | 1 | 0,5% КМЦ . . . | 1 | 120,0 | 84 | 7,0 |
| 10 | 3 | 0,5% КМЦ . . . | 0,8—1,60 | 71,3 | 7 | 21,0 |
| 11 | 10 | 0,5% КМЦ . . . | 1 | 102,0 | 315 | 6,0 |

поступление на забой свежих порций глинистого раствора. Из табл. 54 видно, что по всем скважинам существенно снизился коэффициент продуктивности. По скв. 4 коэффициент продуктивности снизился до нуля, по скв. 6, 7, 8 — в десятки раз. Существенно снизился коэффициент продуктивности и по скв. 9, в которую не производилось закачки глинистого раствора. Средняя проницаемость пласта после первого опыта составляла 2,8 д, что также свидетельствует о проникновении раствора в трещины. Можно полагать, что степень снижения продуктивности скважин зависит в основном от наличия трещин в призабойной зоне, их раскрытости и числа.

Результаты экспериментов позволили сделать следующие выводы.

1. В трещиноватых породах в результате фильтрации глинистых растворов коэффициенты продуктивности снижаются более резко, чем в обычных пористых средах.

2. Загрязнение скважин трещиноватых коллекторов сопровождается существенным снижением средней проницаемости всего пласта.

3. Восстановить коэффициенты продуктивности загрязненных скважин в трещиноватых коллекторах не удастся даже при продолжительных промывках с высокими градиентами давлений.

4. Степень уменьшения коэффициентов продуктивности коллекторов тем выше, чем больше перепад между забойным и пластовым давлениями, чем продолжительнее время фильтрации и больше время простаивания загрязненных скважин.

5. Объем фильтрата и глинистого раствора, проникших в пласт, в трещиноватых коллекторах существенно выше, чем в обычных пористых средах.

Вследствие того что предупредить закупорку трещин твердой фазой промывочных жидкостей практически невозможно, наиболее

целесообразно вскрытие таких пород осуществлять с промывкой меловыми растворами. Кроме того, необходимо максимально снизить перепад давления, действующего на пласты и ограничивать продолжительность фильтрации промывочных жидкостей. При благоприятных условиях наиболее целесообразно вскрытие производить при превышении пластового давления над забойным.

РАСТВОРЫ НА НЕФТЯНОЙ ОСНОВЕ И ГИДРОФОБНЫЕ ЭМУЛЬСИИ

Рецептуры растворов на нефтяной основе. В Советском Союзе растворы на нефтяной основе начали применять с 1955 г. по инициативе К. Ф. Жигача. В течение 1955—1957 гг. под его руководством проводились промышленные испытания вскрытия нефтяных и газовых пластов при бурении с растворами на нефтяной основе в районах Татарии, Башкирии, Азербайджана.

Растворы на нефтяной основе (РНО) содержат в качестве дисперсионной среды дизельное топливо, а в качестве дисперсной фазы окисленный битум. Если проводить аналогию между глинистыми растворами и растворами на нефтяной основе, то роль глины в растворе на нефтяной основе выполняет битум, а роль воды — дизельное топливо. В отличие от частичек глины, обладающих способностью образовывать структуру в глинистом растворе, частицы битума обладают слабой способностью образовывать связнодисперсные системы. Поэтому в растворы на нефтяной основе добавляют небольшое количество структурообразователей. В качестве структурообразователей используют мыла жирных кислот или окись кальция.

Битум, используемый для приготовления растворов на нефтяной основе, должен обладать определенными свойствами, среди которых наиболее важным является его способность растворяться в дизельном топливе с образованием частиц коллоидных размеров. Обычные битумы, выпускаемые промышленностью, не обладают такими свойствами. Они растворяются в дизельном топливе до молекулярных размеров и образуют истинные растворы. Для получения битумов с необходимыми свойствами производят их окисление кислородом воздуха. Окисленный битум получают, на тех же установках, на которых получают и обычный битум, но с несколько увеличенной продолжительностью окисления. Температура размягчения окисленного битума, определяемая по методу «кольцо и шар», должна находиться в пределах 150—160° С. Окисленный битум обладает и другим важным свойством — высокой твердостью и хрупкостью. Благодаря этому облегчается процесс измельчения битума. Производство битумных порошков осуществляется в следующем порядке [59]: измельчение крупных кусков битума до размеров меньше 10 см с помощью щековой дробилки; измельчение битума до порошкообразного состояния в молотковой дробилке (типа С-218); отсеив крупных фракций на конусообразном

вращающемся сите с размерами ячеек 0,5 мм; упаковка порошкообразного битума в бумажные мешки.

С использованием окисленного битума в СССР применялись две рецептуры растворов на нефтяной основе, отличающихся структурообразователями.

По первой рецептуре [59] растворы на нефтяной основе готовятся из следующих компонентов (в %):

| | |
|--|-------|
| Дизельное топливо | 70—85 |
| Порошкообразный окисленный битум | 15—20 |
| Окисленный парафин | 1 |
| Каустическая сода | 1 |

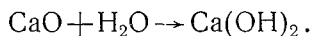
Недостатки этой рецептуры заключаются в том, что для приготовления растворов на нефтяной основе необходим подогрев до 60—80°С глиномешалки, в которой производится смешивание компонентов. В холодном состоянии битум диспергируется в дизельном топливе чрезвычайно медленно. Указанный недостаток в значительной мере устраняется при использовании в качестве структурообразователя окиси кальция, что предусмотрено во второй рецептуре.

Для приготовления растворов на нефтяной основе по второй рецептуре [59] применяют окисленный битум и негашеную известь с активностью не ниже 50%. Эти продукты измельчаются совместно или раздельно до размеров меньше 0,5 мм. В растворах на нефтяной основе между битумом и известью устанавливается соотношение от 1:1 до 1:2. Если требуется утяжеленный раствор на нефтяной основе, то количество извести снижается и вместо нее вводится утяжелитель.

Для приготовления раствора на нефтяной основе по второй рецептуре используются следующие компоненты (в %):

| | |
|--|-------|
| Дизельное топливо | 60—65 |
| Порошкообразный окисленный битум | 14—17 |
| Порошкообразная окись кальция | 10—40 |
| Вода | 3—8 |

Неутяжеленный раствор на нефтяной основе имеет удельный вес от 0,9 гс/см³ и выше в зависимости от содержания извести. Если при использовании растворов на нефтяной основе необходимо связать свободную воду, то применяют негашеную известь:



Из уравнения следует, что 56 г CaO соединяется с 18 г воды, или на 1 г воды приходится 3,1 г окиси кальция. Техническая окись кальция содержит примеси породы и частицы гашеной извести. Поэтому для определения потребного количества негашеной извести необходимо знать ее активность. С учетом активности количе-

ство извести, которое необходимо добавить в РНО, можно определить по формуле

$$C_{и} = \frac{3,1}{A} V \cdot b \text{ т.} \quad (80)$$

где V — объем РНО в м³; b — содержание воды в РНО в %; A — активность извести в %.

Формула (80) может быть использована для расчета количества извести, которое необходимо добавить в РНО для связывания небольших количеств воды, попавших в раствор при бурении.

Растворы на нефтяной основе могут быть приготовлены и с использованием гидрофобизированных глин. Гидрофобизация глин осуществляется [44] с помощью солей аминов (ацетатов), вводимых в водные глинистые суспензии. При этом органические катионы аминов замещают неорганические обменные катионы и поверхность глинистых частиц становится гидрофобной. Гидрофобизированная глина выпадает в осадок, промывается водой и высушивается. В результате такой обработки глина уже почти не набухает в воде, но приобретает способность набухать в углеводородных жидкостях (нефть, соляровое масло). Расход амина ($R = C_7 - C_9$) составляет 50—60 мг-экв на 100 г глины. Растворы на нефтяной основе, приготовленные из гидрофобизированных глин и солярового масла, имеют нулевую фильтрацию и хорошие реологические свойства [44] поддаются утяжелению.

В. К. Давыдов и др. [31] предложили мазутно-солярную промывочную жидкость, состоящую из мазута марки 100 или 40 и дизельного топлива типа ДЛ или ДЗ. Топочный мазут, имеющий удельный вес 0,93 гс/см³, выполняет роль дисперсной фазы, а дизельное топливо — дисперсионной среды. В качестве понизителя фильтрации применили натриевую соль жирных кислот $C_{20}H_{21}COONa$, а в качестве структурообразователя — кальциевую соль этой же кислоты $(C_{20}H_{21} \cdot COO)_2Ca$ и известь, гашение которой осуществлялось в самой промывочной жидкости. Неутяжеленный мазутно-соляровый раствор готовили с помощью цементировочного агрегата и гидравлической воронки. При этом в зависимости от соотношения компонентов получали промывочные жидкости со следующими свойствами (табл. 55).

Таблица 55

| Соотношение мазут 100/ДЛ | γ , гс/см ³ | T , с | B , см ³ |
|--------------------------|-------------------------------|---------|-----------------------|
| 1 | 0,93 | 56 | 0 |
| 0,5 | 0,91 | 34 | 0 |

Утяжеленный мазутно-соляровый раствор готовили в глиномешалке. Для этого в нее загружали материалы в следующей последовательности: 1 м³ дизельного топлива, 800 кг негашеной извести, 300 л воды, 76 кг СЖК, 300 л каустической соды 50%-ной

концентрации. При перемешивании смесь нагревалась до 120—150° С за счет гашения извести и в нее добавляли 1,76 м³ смеси мазута с дизельным топливом и 800 кг извести для утяжеления. В. К. Давыдов и др. [31] отмечают положительный результат, полученный при вскрытии нефтяных пластов с промывкой мазутно-соляровой промывочной жидкостью. Г. П. Бочкарев и др. [17] предложили для уменьшения удельного веса РНО использовать пластмассовые микробаллоны, представляющие собой сферические полые частицы из фенолформальдегидной или мочевино-формальдегидной смолы. Они имеют насыпной вес 0,1—0,25 г/см³ и размеры 50—300 мк. При этом необходимо, чтобы промывочная жидкость имела СНС, минимальную величину, которого можно определить по формуле (83).

Измерение основных параметров растворов на нефтяной основе.

К числу основных параметров РНО относятся: вязкость, удельный вес, водоотдача (фильтрация), предельное статическое напряжение сдвига и содержание воды. Некоторые из этих параметров (γ , B , θ_1 , θ_{10}) измеряются с помощью приборов, используемых для обычных глинистых растворов. При этом следует оговориться, что термин «водоотдача» следует заменить термином «фильтрация», так как фильтрат РНО обычно не содержит воды. Для измерения условной вязкости непригодна обычная воронка СПВ-5. Растворы на нефтяной основе обладают повышенной склонностью к адгезии. При течении через 5-мм трубку вискозиметра они покрывают поверхность трубки толстой пленкой, которая значительно уменьшает эффективный диаметр трубки. Поэтому истечение РНО из трубки вискозиметра резко замедляется. При измерении вязкости одного из РНО на буровой были получены значения $T = 1500 - 1800$ с, но давление в насосах при турбинном бурении было сравнительно невысоким и соответствовало давлению, которое создается при использовании обычного глинистого раствора с вязкостью 30—35 с. Растворы на нефтяной основе с несколько более высокой вязкостью вообще не текут через 5-мм трубку вискозиметра. Поэтому при использовании растворов на нефтяной основе для измерения вязкости необходимо применять вискозиметры с большим диаметром трубки (8—10 мм). Так, например, раствор на нефтяной основе с удельным весом 1,75 г/см³, нагретый до 60° С, «не течет» по СПВ-5. При измерении на малой воронке с 8-мм трубкой вязкость его T_M оказалась равной 50 с (T_M — время истечения 100 см³ промывочной жидкости при заполнении воронки на 200 см³). В промышленных условиях при использовании подобного по вязкости раствора на нефтяной основе давление на насосах мало отличалось от давления на выкиде насосов при использовании глинистого раствора с вязкостью 30—40 с.

Содержание воды в растворах на нефтяной основе можно определить двумя способами. При небольшой концентрации воды пользуются прибором Дина и Старка, а при увеличении концентрации воды свыше 10% — центрифугированием.

Регулирование свойств растворов на нефтяной основе заключается в уменьшении или повышении удельного веса и вязкости, снижении или повышении концентрации воды, повышении стабильности в условиях высокой температуры. Как правило, растворы на нефтяной основе имеют низкую статическую фильтрацию (обычно $B=0$).

Вязкость и предельное статическое напряжение сдвига растворов на нефтяной основе зависят от концентрации битума, извести и утяжелителя. Увеличение концентрации каждого из этих компонентов вызывает рост вязкости. Особенно заметно растет вязкость растворов на нефтяной основе при утяжелении, так как частицы утяжелителя являются центрами образования структуры. Поэтому для того чтобы приготовить маловязкие утяжеленные растворы на нефтяной основе, необходимо уменьшать концентрацию окисленного битума путем разбавления РНО дизельным топливом аналогично тому, как производят разбавление водой глинистых растворов перед утяжелением. В отличие от глинистых растворов, при использовании РНО не происходит физико-химического диспергирования выбуриваемых глинистых пород. Крупные кусочки глины отделяются от промывочной жидкости на выбросите вместе с остальной выбуренной породой, а мелкие переходят в состав промывочной жидкости и оказывают такое же действие, как и частицы выбуренных известняков, мергеля и т. п.

Если в скважине или на поверхности в раствор на нефтяной основе попадает вода, то он постепенно превращается в обратную эмульсию. С увеличением концентрации воды растет вязкость РНО и увеличивается фильтрация. Для удаления избытка воды из раствора на нефтяной основе пользуются гидроклонами. При этом вода вместе с частицами выбуренной породы удаляется через нижний слив, а нефтяная основа — через верхний. Таким же путем можно осуществлять регенерацию РНО, пришедших в негодность из-за обводнения.

Авторы [11], используя уравнение Эйнштейна

$$\eta = \eta_0 (1 + K\varphi), \quad (81)$$

определили толщину адсорбционного слоя битума марки 111 на частицах карбоната кальция с удельной поверхностью 8670 г/см². При температуре 121,5°С эта толщина составила 0,03 мк, а при 115,5°С — 0,18 мк. Эти данные свидетельствуют о большом влиянии температуры на свойства растворов на нефтяной основе, содержащих битум.

В отличие от глинистых растворов вязкость растворов на нефтяной основе с увеличением температуры уменьшается. Поэтому и термостойкость РНО оценивается по способности сохранять структуру и низкую фильтрацию в условиях забойной температуры. Чрезмерное уменьшение вязкости при высокой температуре может привести к потере стабильности, т. е. выпадению утяжелителя. Для повышения стабильности РНО при высоких температурах можно

использовать термостойкие нефтерастворимые ПАВ, а также порошкообразные материалы с органической поверхностью и, в частности, органические бентониты, получаемые путем взаимодействия обычных бентонитов с алифатическими аминами.

Удельный вес растворов на нефтяной основе регулируют обычными методами, которые применяются при регулировании этого параметра у глинистых растворов. Для утяжеления растворов на нефтяной основе используют известняк, мел, барит, железистый утяжелитель.

Преимущества и недостатки растворов на нефтяной основе.

Основным недостатком растворов на нефтяной основе является загрязнение рабочего места и спецодежды рабочих. Другим недостатком растворов на нефтяной основе является сложность проведения электрометрических работ в скважине, так как раствор обладает чрезвычайно высоким сопротивлением. Попытки проведения электрометрических работ в скважинах, заполненных растворами на нефтяной основе, не дали положительных результатов. В настоящее время удается произвести только кавернометрию и радиоактивный каротаж. Этого явно недостаточно, особенно для разведочных скважин. Вопрос о проведении электрометрических работ при использовании РНО нуждается в разрешении.

По сравнению с глинистыми растворами при использовании растворов на нефтяной основе достигаются следующие преимущества: меньшие расходы для поддержания необходимых свойств промывочной жидкости, пониженный износ труб при трении об обсадную колонну, снижение крутящего момента и трение в скважине, уменьшение прихватов колонны бурильных труб и обсадной колонны, предупреждение коррозии. Растворы на нефтяной основе почти не фильтруются в хорошо проницаемые пласты, а их фильтраты не оказывают вредного воздействия на продуктивные пласты.

Гидрофобные эмульсии на основе битумных порошков. В процессе бурения в растворы на нефтяной основе может попадать вода или она добавляется специально. Вода диспергируется во время циркуляции и равномерно распределяется в РНО в виде мелких капелек, т. е. образуется гидрофобная эмульсия, дисперсионной средой которой являются углеводороды (РНО), а дисперсионной фазой — вода с растворенными в ней солями.

Гидрофобный эмульсионный раствор (ГЭР) может содержать от 30 до 80% воды, благодаря чему значительно снижается его стоимость. Если ГЭР готовится специально, то наиболее целесообразно использовать рецептуру, разработанную в УфНИИ. По этой рецептуре приготовление ГЭР осуществляется в два этапа. Вначале готовят безводный раствор РНО, состоящий из следующих компонентов (на 1 м³):

| | |
|-------------------------------------|---------|
| Дизельное топливо, л | 600—650 |
| Порошкообразный битум, кг | 100—140 |
| Негашеная известь, кг | 190—300 |
| Вода, л | 30—60 |
| Анионоактивные ПАВ | 1—2,5% |

Если необходимо, чтобы ГЭР содержал больше воды, то берутся нижние пределы, а при небольшом содержании воды — верхние пределы содержания компонентов. После приготовления безводного раствора осуществляют эмульгирование в нем воды с помощью глиномешалки или другого смесителя. Для этого РНО подается в глиномешалку, нагревается до 20—50°С и затем подается вода. Перемешивание осуществляют в течение 20—30 мин и затем, при необходимости, утяжеляют.

Приготовление ГЭР, минуя стадию приготовления безводного РНО, осуществляют в следующей последовательности: загружают в глиномешалку при перемешивании расчетное количество дизельного топлива, битума и извести, нагревают раствор открытым паром до 80—90°С, добавляют эмульгатор и через 15—20 мин заполняют глиномешалку расчетным количеством воды. В качестве эмульгаторов используют анионоактивные ПАВ (НЧК, СНС, сульфонат, азоляты А и Б, НП-1 и др.).

Готовый ГЭР содержит 150—400 л дизельного топлива, 20—70 кг битума, 40—150 кг извести, 5—12 кг ПАВ и 300—800 л воды. Неутяжеленный ГЭР имеет следующие параметры: $\gamma = 1,03$ — $1,1$ гс/см³; $T = 70$ — 1000 с; СНС-4 — более 200 мгс/см²; статическая фильтрация при $\Delta p = 1$ кгс/см² и температуре 20°С равна нулю. Утяжеление ГЭР осуществляется обычными утяжелителями.

Для регулирования вязкости и статического напряжения сдвига ГЭР изменяют состав компонентов. При этом учитывают, что с увеличением концентрации битума, утяжелителя и воды вязкость ГЭР повышается, а при их уменьшении, т. е. при увеличении концентрации дизельного топлива, — снижается. Вязкость может быть также снижена при введении негашеной извести. Исходя из этого, а также из необходимого удельного веса, для повышения вязкости можно добавить безводный РНО с повышенной концентрацией битума, а если концентрация воды не достигла заданного значения, то добавляют воду. Избыток воды можно удалить с помощью гидроциклонов. Снижение удельного веса достигается за счет улучшения очистки промывочной жидкости от выбуренной породы или разбавления дизельным топливом.

При пользовании ГЭР, кроме обычных технологических параметров (вязкость, СНС, водоотдача), необходимо регулярно определять содержание воды. Для определения содержания воды пользуются прибором Дина и Старка или центрифугированием.

Гидрофобные эмульсионные растворы по своим свойствам близки к РНО, но имеют и некоторые отличия, обусловленные высоким содержанием воды. Хотя внешней фазой ГЭР являются углеводороды, но контакт капель воды со стенками скважины не исключен. Благодаря этому вода может адсорбироваться на породе или проникать в пласты, а также растворять соли. Влияние ГЭР на проницаемость призабойной зоны в достаточной мере не изучено. ГЭР обладают несколько повышенной по сравнению с РНО способностью к фильтрации. Термостойкость рассмотренных

ГЭР ограничена, они не могут быть использованы при температурах выше 100° С.

Несомненным преимуществом ГЭР является низкая стоимость по сравнению с РНО (в 2—4 раза). ГЭР можно использовать для вскрытия продуктивных пластов и разбуривания соленосных пород.

ИНГИБИРОВАННЫЕ ГЛИНИСТЫЕ РАСТВОРЫ

СУЩНОСТЬ ПРОЦЕССОВ ИНГИБИРОВАНИЯ. СИЛИКАТНЫЕ РАСТВОРЫ. ГИПСОВЫЕ РАСТВОРЫ

В течение последних 10—15 лет были разработаны системы глинистых растворов, получившие название ингибированных. Ингибированные растворы обладают следующими отличительными признаками: способностью повышать устойчивость глинистых пород, слагающих стенки скважин; способностью предупреждать самозамес, т. е. диспергирование и переход в состав промывочной жидкости выбуренных глинистых пород; меньшей чувствительностью к действию электролитов; повышенной глиноемкостью.

В соответствии с установившейся терминологией ингибирование заключается в частичной регулируемой коагуляции глинистых частиц, приводящей к образованию агрегатов при сохранении общей связности, т. е. к образованию структур типа *б*, *в*, *г* (см. рис. 1). В ингибированных системах агрегация глинистых частиц ограничивается соответствующими химическими реагентами, а диспергирование предотвращается двух- и более валентными катионами, вводимыми в глинистые растворы в качестве ингибиторов. Поливалентные катионы являются связывающим звеном между отдельными частицами глины. Поэтому с увеличением концентрации поливалентных катионов возрастает величина агрегатов глинистых частиц и прочность связи между частицами.

Способность повышать устойчивость глинистых пород основана на замещении в обменном комплексе глины одновалентных катионов поливалентными, хемосорбции поливалентных катионов и коагулирующем действии. Устойчивость глинистых пород повышается с увеличением валентности катионов и их концентрации. Этими же факторами обеспечивается предупреждение или, по крайней мере, уменьшение самозамеса. Меньшая чувствительность к действию электролитов, попадающих в глинистый раствор вместе с выбуренной породой, объясняется тем, что глинистые частицы в ингибированном глинистом растворе уже подверглись частичной коагуляции обычно более сильным коагулятором, и сравнительно небольшие добавки электролитов не могут вызывать заметного действия в этих условиях. Однако если выбуренные породы содержат такое количество водорастворимых солей, что их коагулирующее действие превзойдет действие ингибиторов, то глинистый раствор может быть выведен из состояния регулируемой коагуляции.

Ингибированные глинистые растворы делятся на две системы, отличающиеся друг от друга по характеру регулирования концентрации свободных катионов: саморегулирующиеся системы и регулируемые системы.

В саморегулирующихся системах поддерживается небольшая, но постоянная концентрация ингибирующих катионов. В качестве источника поступления ингибирующих катионов в саморегулирующихся системах служат малорастворимые соли и гидраты окиси поливалентных металлов, имеющих небольшую растворимость. Указанные малорастворимые соединения ингибиторов добавляются в глинистый раствор в количествах, значительно превосходящих растворимость данного соединения. Вследствие этого в глинистом растворе содержатся одновременно ингибиторы в растворенной и нерастворенной (диссоциированной и недиссоциированной) форме. Диссоциированные катионы активно влияют на состояние глинистого раствора, а также на связность глинистых пород, слагающих стенки скважины, и на выбуриваемые глинистые породы. Уменьшение концентрации свободных катионов, происходящее вследствие адсорбции их породами и частицами в глинистом растворе, немедленно пополняется за счет растворения этих соединений, находившихся в нерастворенном состоянии. Таким образом, концентрация нерастворенной части ингибиторов постепенно уменьшается, а концентрация катионов остается постоянной. Периодически пополняя глинистый раствор ингибиторами, поддерживают запасы нерастворенной части.

Недостатком саморегулирующихся систем ингибированных глинистых растворов является сравнительно низкая концентрация диссоциированных ингибирующих катионов. Наиболее распространенными ингибирующими соединениями в саморегулирующихся системах являются гипс и известь, растворимость которых не превышает 0,2%. Как показал опыт применения ингибированных глинистых растворов и специальные исследования, для эффективного повышения устойчивости глинистых пород, слагающих стенки скважины, необходимо, чтобы концентрация катионов Ca^{2+} была не меньше 2—3%. Вследствие того что соединений кальция и других поливалентных катионов, имеющих растворимость в пределах 2—3%, не найдено, для создания промысловых жидкостей с более надежным крепящим действием стали применять регулируемые системы.

В регулируемых системах применяют хорошо растворимые соединения ингибиторов, например таких, как хлористый кальций. Растворимость хлористого кальция в воде достигает 40—60%. Следовательно, в регулируемых системах можно поддерживать необходимую концентрацию свободных катионов кальция, что является их положительным свойством. С другой стороны, повышенная концентрация коагулирующих ионов в регулируемых системах создает значительные трудности в снижении водоотдачи и поддержании необходимых реологических свойств.

Кроме уже названных (гипса, извести и хлористого кальция), в качестве ингибиторов могут быть использованы и другие неорганические соединения, в том числе жидкое стекло Na_2SiO_3 , гидроксид бария $\text{Ba}(\text{OH})_2$, ацетат кальция $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Ca}$. При ингибировании ацетатом кальция сохраняется низкая вязкость и СНС и предупреждается высокотемпературное загустевание.

Исследования влияния гидроокисей двухвалентных металлов на свойства глинистых растворов показали, что в отличие от извести гидроксид бария $\text{Ba}(\text{OH})_2$ не вызывает загустевания глинистых растворов при высокой температуре и в то же время обеспечивает получение необходимых свойств промывочной жидкости и ингибирование. $\text{Ba}(\text{OH})_2$ более эффективно, чем известь, предупреждает диспергирование глины. Гидроксид бария добавляют в глинистый раствор в виде пентагидрата бария, причем ежедневный расход пентагидрата составляет примерно 150—200 кг. Одновременно с пентагидратом в глинистый раствор добавляют небольшое количество понизителей вязкости и понизителей водоотдачи, а также 20—30 кг каустика для поддержания щелочности в пределах $\text{pH} = 8 - 10$. Замена извести гидроксидом бария способствует повышению ингибирующего действия и уменьшению опасности высокотемпературного загустевания глинистых растворов.

Ингибирование осуществляется не только неорганическими катионами, но и различными органическими соединениями и особенно поверхностно-активными веществами.

Силикатные растворы. Силикатные растворы рекомендованы для повышения устойчивости стенок скважин, сложенных осыпающимися аргиллитами или глинистыми сланцами. Согласно лабораторным исследованиям, приведенным в книге Ф. Роджерса [80] образцы искусственных и естественных аргиллитов, помещенные в силикатные растворы, сохранялись в течение длительного времени, в то время как в обычных глинистых растворах они быстро разрушались. Это послужило основанием для рекомендаций применять силикатные растворы с целью борьбы с осыпями глинистых пород. На практике подобные растворы не обеспечили предотвращения осыпей глинистых пород, хотя специалисты, проводившие эти работы, не потеряли надежды на успех. Одной из возможных причин недостаточно эффективного крепящего действия силикатных растворов является несоответствие между концентрациями жидкого стекла в растворах, которые использовались в лабораторных опытах, и концентрацией его в силикатных глинистых растворах, использованных на практике. Так, по данным [80] минимальная концентрация жидкого стекла, при которой не наблюдалось разрушения образца в течение недели, составляла 29%. Поддерживать такую высокую концентрацию жидкого стекла в глинистом растворе при бурении чрезвычайно трудно. Поэтому обычно концентрацию жидкого стекла снижают до 10—15%, что явно недостаточно для сохранения устойчивости осыпающихся глин.

В настоящее время известны и прошли промышленные испытания следующие типы силикатных растворов: силикатно-глинистые, силикатно-солевые, силикатно-солевые малоглинистые и безглинистые.

Силикатные глинистые растворы готовят из обычных глинистых растворов путем добавления жидкого стекла, реагентов-понижителей водоотдачи (обычно КМЦ) и понижителей вязкости. Если реагенты готовятся непосредственно на буровой, то предварительно необходимо заготовить 5—6%-ный раствор КМЦ с таким расчетом, чтобы общее количество сухого КМЦ составляло 0,5—1% от объема циркулирующего глинистого раствора. Полученный раствор КМЦ лучше смешать с жидким стеклом и вводить эту смесь в начале циркуляционной системы или через специальный смеситель, если такой имеется на буровой. При раздельном вводе реагентов, если он производится до вскрытия осыпающихся горизонтов, целесообразно вначале ввести КМЦ, а затем жидкое стекло. Если же осыпающиеся глины вскрыты, то вначале необходимо ввести жидкое стекло и затем, после нескольких циклов циркуляции, ввести КМЦ. Количество вводимых реагентов определяют по лабораторным данным, руководствуясь следующими положениями.

1. Обеспечение стабильности силикатных глинистых растворов достигается введением КМЦ. По данным лабораторных опытов подбирают минимальное количество КМЦ, которое при сочетании с 10—20% жидкого стекла обеспечивает высокую стабильность.

2. Крепящее действие силикатно-глинистых и других силикатных растворов зависит от концентрации жидкого стекла. В процессе бурения содержание жидкого стекла в глинистом растворе падает, так как оно адсорбируется стенками скважины и частицами выбуренной породы. Поэтому при бурении необходимо контролировать содержание жидкого стекла в фильтрате и дополнительными обработками поддерживать его концентрацию в пределах 50—100 г/л.

3. Крепящее действие растворов жидкого стекла повышается с увеличением модуля, т. е. отношения $\text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{O}$. Поэтому с точки зрения укрепления стенок скважины более целесообразно применять жидкое стекло с высоким модулем. Концентрацию SiO_2 можно повысить и за счет увеличения общей концентрации жидкого стекла. Однако и в том, и в другом случае резко повышается вязкость глинистых растворов.

4. Силикатные глинистые растворы склонны к загустеванию во времени. Поэтому необходимо вводить понижители вязкости, в качестве которых могут быть использованы полифосфаты, нитроглинин, ПФЛХ, сунил и др. Введение каустической или кальцинированной соды для снижения вязкости или предотвращения загустевания нецелесообразно, так как при этом уменьшается модуль.

Параметры силикатных глинистых растворов, содержащих 12—15% жидкого стекла, 0,5—1,0% КМЦ и небольшое количество

понижителя вязкости, могут иметь следующие значения: $T = 25-40$ с; $B = 8-10$ см³; $K = 1-2$ мм; $\theta_1 = 4-20$ мгс/см²; $\theta_{10} = 40-100$ мгс/см²; $pH = 12-13$.

Силикатно-солевые глинистые растворы отличаются от силикатных глинистых высоким содержанием NaCl (около 20%) и более высоким расходом КМЦ. Введение поваренной соли в состав силикатных растворов преследует две цели: снижение вязкости силикатных растворов и повышение ингибирующего эффекта.

Силикатно-солевые безглинистые растворы готовят из смеси водных растворов стекла и поваренной соли. Небольшое количество твердой фазы переходит в такие растворы в процессе бурения.

Дисперсионная среда (жидкая фаза) силикатно-солевого малоглинистого раствора состоит из водного раствора жидкого стекла (силиката натрия) с модулем 2 и соли (NaCl). В нее вводится небольшое количество высококоллоидной глины и при необходимости утяжелитель.

Состав растворов, %

| | |
|---|-------|
| Жидкое стекло (модуль 2, концентрация 45—50%) | 70—75 |
| Соль | 2—3 |
| Бентонит | 1—2 |
| Вода | 23—25 |

Удельный вес такой промывочной жидкости без утяжеления достигает 1,40—1,45 гс/см³. При утяжелении для снижения вязкости вместе с утяжелителем вводится дополнительно NaCl. Общим недостатком силикатно-солевых растворов является трудность регулирования их свойств. Силикатно-солевые растворы чрезвычайно чувствительны к катионам Ca²⁺ и Mg²⁺, которые образуют с жидким стеклом нерастворимые соединения. Поэтому в СССР такие промывочные жидкости не получили распространения. В США с подобными растворами за 14 лет пробурено около 100 скважин [80].

Гипсовые глинистые растворы. Гипсовые растворы относятся к числу саморегулирующихся ингибированных систем. Растворимость гипса CaSO₄ · 2H₂O, весьма незначительная при нормальных температурах, еще более понижается с увеличением температуры. Гипсовые растворы получили наименование по основному ингибирующему реагенту — гипсу, но практически гипс часто заменяют алебастром CaSO₄ · 0,5 H₂O. Гипс, алебастр и ангидрит отличаются от остальных кальциевых ингибиторов анионами, вводимыми вместе с кальцием в глинистый раствор. Анионы SO₄²⁻ обладают более высоким коагулирующим действием, чем OH⁻. Поэтому для защиты глинистых частиц от коагуляции при ингибировании гипсом требуются более эффективные понизители водоотдачи, чем при ингибировании известью. Опыт применения гипсовых растворов показал, что более эффективно снижают водоотдачу гипсовых растворов химические реагенты, содержащие сульфогруппы и не выпа-

дающие в осадок при взаимодействии с кальцием. Такими реагентами являются феррохромлигносульфонат, хромлигносульфонат, конденсированная сульфит-спиртовая барда и сунил.

В практике США получили распространение гипсовые растворы, обработанные ФХЛС. При первичной химической обработке для перевода в гипсовые растворы сначала разбавляют глинистый раствор до вязкости 25—30 с водой, а затем вводят от 0,3 до 1,5—2,0% гипса; 0,8—1,0% ФХЛС; 0,01—0,02% NaOH и 0,07—0,1% стеарата алюминия (пеногасителя). Для снижения коэффициента трения в этот же глинистый раствор добавляют 2—3% дизельного топлива или 5—10% нефти. В гипсовых глинистых растворах поддерживают низкий рН (8,5—10), причем с увеличением температуры снижают рН до 8,5—9,0. Гипсовые глинистые растворы, единственные из ингибированных кальцием, применяются при высоких температурах (до 200° С). Благодаря тому что в гипсовых глинистых растворах содержится небольшое количество свободных катионов кальция, для поддержания низкой водоотдачи можно использовать понизители вязкости, обладающие способностью снижать водоотдачу, в частности сунил.

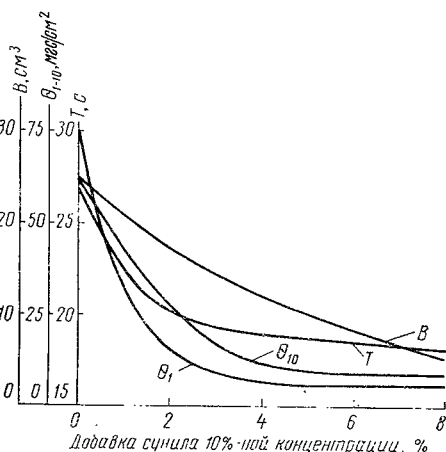


Рис. 77. Влияние добавок сунила на параметры гипсового глинистого раствора.

Влияние концентрации сунила на параметры гипсовых глинистых растворов показано на рис. 77. Как видно на рис. 77, неутяжеленные гипсовые растворы, обработанные сунилом, имеют низкую водоотдачу, низкую вязкость и предельное статическое напряжение сдвига.

При увеличении концентрации твердой фазы, особенно при утяжелении гипсовых растворов, предельное статическое напряжение сдвига значительно возрастает и обычно превышает СНС известковых глинистых растворов. Из-за высокого предельного статического напряжения сдвига не применяют высокоутяжеленные гипсовые растворы.

ИЗВЕСТКОВЫЕ РАСТВОРЫ

Известковые растворы применяются для предотвращения чрезмерного загустевания утяжеленных глинистых растворов при разбуривании глинистых пород [35].

Процесс обработки обычных глинистых растворов для перевода их в известковые называется известкованием. Известкование

включает раздельный или совместный ввод извести, каустической соды и реагентов-понижителей вязкости и понижителей водоотдачи, а также выравнивание, т. е. преодоление временного загустевания глинистых растворов, происходящего при известковании. Как следует из названия известковых растворов, основным веществом, определяющим последующие свойства таких растворов, является гашеная известь. Обычно для известкования применяют известковое молоко с концентрацией 7—10% CaO.

Рассмотрим основные химические свойства Ca(OH)₂, которые оказывают влияние на процессы, происходящие в известковых растворах.

1. Кальций является щелочноземельным металлом, т. е. его окислы придают глинистому раствору щелочную реакцию.

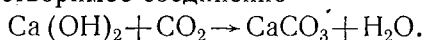
2. В ряду напряжений Ca²⁺ занимает следующее место: K, Ca, Mg, Zn, Fe, Sn, H, Cu, это значит, что кальций вытесняет из солей все металлы и водород, расположенные в этом ряду правее него.

3. Растворимость извести уменьшается с повышением температуры, как показано в табл. 56.

Т а б л и ц а 56

| Температура, °C | 0 | 20 | 50 | 100 |
|---|-------|-------|------|------|
| Растворимость Ca(OH) ₂ , % | 0,173 | 0,166 | 0,13 | 0,08 |

4. Известь активно поглощает углекислый газ из воздуха и переходит в малорастворимое соединение



При попадании в глинистый раствор водного раствора извести могут происходить следующие процессы. Кальций, обладающий двумя валентностями, может присоединиться либо обеими валентностями к одной частице глины, либо к двум глинистым частичкам, несущим отрицательный заряд, связывая их между собой. Таким путем могут образоваться цепочки, состоящие из глинистых частиц, соединенных между собой катионами кальция. В результате образования цепочковых структур вязкость глинистого раствора резко повышается, растворы теряют текучесть. Однако прочность связей в таких цепочках невелика, и при размешивании глинистого раствора цепочки рвутся, образуя более короткие цепочки, замкнутые кольца и агрегаты частиц, более крупные по сравнению с частицами до введения извести.

Для того чтобы снизить водоотдачу и предотвратить повторное возникновение длинных цепочек глинистых частиц, в состав глинистого раствора вводятся химические реагенты, устойчивые к действию кальция, и щелочь, которая понижает растворимость извести. При этом могут возникать короткие цепочки и агрегаты частиц. В результате общее число агрегатов глинистых частиц уменьшается. Одновременно понижается и гидрофильность частиц. В каче-

стве понизителя вязкости в известковый раствор обычно вводится ССБ, представляющая собой натриевую или кальциевую (натриево-кальциевую соль) хорошо растворимой лигносульфоновой кислоты.

Молекула лигносульфоната состоит из гидрофильной и гидрофобной частей. Присоединение лигносульфоната к кальцию происходит по гидрофильной части, в результате чего происходит обрыв цепи глинистых частиц. Молекулы лигносульфонатов адсорбируются и непосредственно на глинистой частице, защищая ее от соединения с кальцием. Таким образом, агрегаты глинистых частиц защищаются от соединения друг с другом.

При известковании происходит не только замещение катионов Na^+ катионами Ca^{2+} , но и необратимое поглощение Ca^{2+} с образованием гидросиликата кальция $6\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. В большой мере подвержены реакциям с $\text{Ca}(\text{OH})_2$, приводящим к образованию гидросиликата кальция, бентонитовые глины. В меньшей степени поглощают известь каолиновые глины. Эти поглощения обычно приводят к необратимым изменениям в кристаллической решетке глинистых минералов, вследствие чего снижается чувствительность глины к действию солей и химических реагентов.

Обычно содержание извести в известковом глинистом растворе составляет 1,7—2,3%, а иногда и больше, но ее и без того малая растворимость ограничивается присутствием гидроокиси натрия, так как с повышением концентрации щелочи растворимость извести уменьшается. Это в свою очередь уменьшает адсорбцию кальция и соответственно загустевание глинистого раствора. В связи с этим концентрация Ca^{2+} в фильтрате большинства известковых растворов находится в пределах 0,0075—0,015%. За счет постоянного присутствия в системе нерастворимого избытка извести осуществляется саморегулирование системы, так как этот избыток переходит в раствор по мере удаления из него ионов кальция. При отсутствии щелочи в диссоциированном состоянии находится большое число молекул $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Поэтому способность катионов Ca^{2+} к замещению одновалентных катионов на поверхности глинистой частицы достигает максимума. Однако ионный обмен зависит также от электрокинетического потенциала глинистых частиц. При небольших добавках щелочи электрокинетический потенциал повышается, что способствует ускорению ионного обмена. С увеличением концентрации NaOH происходит уменьшение электрокинетического потенциала и вследствие этого не только уменьшение скорости ионного обмена, но и уменьшение общего количества замещенного Na^+ .

Третьим компонентом известковых растворов, кроме обычных глин и воды, является реагент-понижитель вязкости (ССБ). Его задача сводится к снижению вязкости и регулированию процесса структурообразования. Одновременно ССБ снижает и водоотдачу.

Известковые растворы имеют ряд преимуществ перед глинистыми растворами, обработанными УЩР. Эти растворы обладают

меньшей чувствительностью к действию солей, чем глинистые растворы, обработанные гуматами. В то время как соленые воды сильно коагулируют глинистые растворы на пресной воде, известковые растворы, содержащие даже 5% соли, не подвержены чрезмерному загустеванию. Диспергирование выбуренных глинистых пород в процессе бурения в присутствии ионов кальция не повышает в такой степени вязкость известкового раствора, как в глинистых растворах на пресной воде. В результате уменьшается содержание твердой фазы в растворе. Это особенно относится к утяжеленным растворам, которые требуют добавления воды для уменьшения концентрации выбуренных частиц и особенно глини, диспергируемых в процессе бурения. Для восстановления удельного веса разбавленного глинистого раствора приходится добавлять утяжелитель. Но так как в известковых растворах для разжижения требуется меньше воды, то достигается экономия утяжелителя. Известковые глинистые растворы имеют низкое предельное статическое напряжение сдвига. Вследствие этого уменьшается гидродинамическое давление на стенки скважины при движении бурильных труб. На известковые растворы мало влияют обломки выбуренного цементного камня. В фильтрах известковых растворов глины не набухают в такой степени, как в пресных растворах.

Таким образом, основным преимуществом известковых растворов перед глинистыми растворами, обработанными УЩР, является их способность сохранять низкую вязкость при разбуривании глинистых пород. Это имеет особенно большое значение при использовании утяжеленных глинистых растворов. Вторым важным преимуществом известковых растворов является их уменьшенная чувствительность к минерализации, т. е. к попаданию в глинистый раствор небольших количеств солей. Экономически указанные преимущества выражаются в следующем: уменьшение расхода утяжелителя; уменьшение расхода химических реагентов; сокращение времени, затрачиваемого на выравнивание глинистых растворов; возможность турбинного бурения при использовании утяжеленных глинистых растворов.

Так, в районе Грозного на доведение удельного веса глинистого раствора при обработке УЩР до 2,0—2,15 гс/см³ затрачивалось до 20% календарного времени бурения, а общие затраты на утяжеление составляли 10—25% стоимости скважины. Благодаря известкованию расходы утяжелителя в этом районе сократились на 20—70%.

К недостаткам известковых растворов, ограничивающих область их применения, следует отнести в первую очередь способность к загустеванию под действием высокой температуры. Загустевать известковые растворы начинают при температуре 70—80°С. Однако в этом случае загустевание происходит при длительном прогреве в статических условиях. С повышением температуры время, в течение которого происходит загустевание глинистого раствора, сокращается. При длительном выдерживании

известковых глинистых растворов при температуре свыше 110°C происходит необратимое загустевание вследствие образования гидросиликата кальция $6\text{CaO} \times 3\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ при взаимодействии извести с глиной. Замещение катионов Na^+ катионами Ca^{2+} и образование гидросиликата кальция усиливается при повышении температуры. В большей мере подвержены реакциям с $\text{Ca}(\text{OH})_2$, приводящим к образованию гидросиликата кальция, бентонитовые глины. Каолиновые глины также поглощают $\text{Ca}(\text{OH})_2$, но в меньшей степени.

Другим недостатком известковых глинистых растворов является увеличение предельного статического напряжения сдвига во времени, что можно проследить по кривой, изображенной на рис. 78. Измерения предельного статического напряжения сдвига производились на скв. 455 (Абино-Украинская площадь, Краснодарский край). Лабораторные исследования (рис. 79) показали, что наибольшее повышение предельного статического напряжения сдвига во времени имеют известковые растворы (по сравнению с глинистыми растворами, обработанными УЩР, сунилом и КМЦ). Из рис. 79 видно, что увеличение θ не заканчивается в течение 18 ч.

Известкование глинистых растворов можно осуществлять тремя способами: поочередно вводить в глинистый раствор известь, щелочь и химические реагенты; одновременно, но раздельно вводить компоненты; предварительно переме-

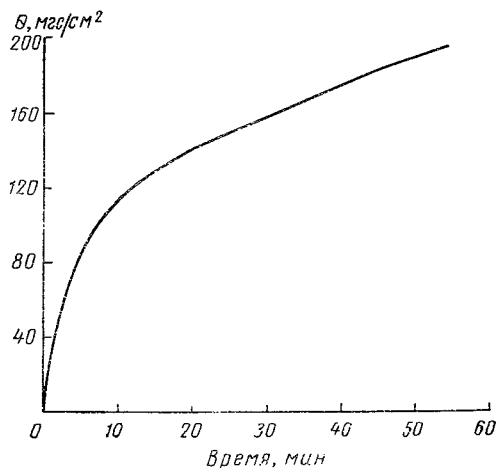


Рис. 78. Изменение СНС известковых глинистых растворов во времени.

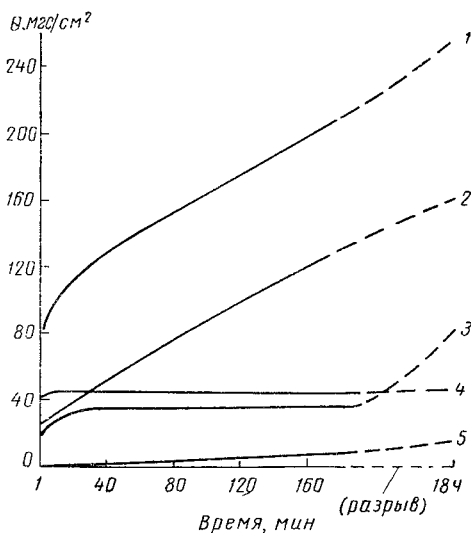


Рис. 79. Изменение СНС глинистых растворов, обработанных разными реагентами, во времени.

1 — 1% $\text{Ca}(\text{OH})_2 + 2\%$ ССБ; 2 — 10% УЩР (10 : 2); 3 — 1% $\text{Ba}(\text{OH})_2 + 2\%$ ССБ; 4 — 0,5% сунила; 5 — 0,5% КМЦ.

шивать реагенты, взятые в определенной пропорции, и совместно вводить их в глинистый раствор.

Выбор того или иного способа зависит от технических возможностей (наличие глинозавода, смесителей, автоцистерн и т. п.). Согласно данным А. И. Блохина, лучшие результаты были получены при известковании реагентом БКИ, представляющим собой смесь извести, каустической соды и ССБ, взятых в следующих пропорциях (табл. 57).

Таблица 57

| Реагент | Концентрация реагента, % вес. | Расход на 1 м ³ БКИ, м ³ |
|-----------------------------------|-------------------------------|--|
| Известковое молоко . . | 7 | 0,225 |
| Каустическая сода . . | 30 | 0,150 |
| Сульфит-спиртовая барда | 50 | 0,625 |

Приготавливают БКИ в обычной глиномешалке следующим образом. Сначала в глиномешалку или емкость заливают 900 л известкового молока, затем при перемешивании добавляют 600 л каустической соды и через 15 мин 2,5 м³ ССБ. Смесь перемешивают 30—40 мин, после чего БКИ готов к применению. На одну обработку затрачивается 1—5% БКИ.

Для предупреждения загустевания глинистого раствора в циркуляционной системе в момент известкования БКИ подводят непосредственно к всасывающему храловику бурового насоса. При этом интенсивное перемешивание и разрушение структуры происходят в буровом насосе, и выходящий из него в нагнетательную линию известковый раствор уже имеет нормальные вязкость и предельное статическое напряжение сдвига.

При одновременном, но раздельном вводе реагентов приготавливают необходимое количество известкового молока, каустической соды и ССБ и одновременно добавляют их в желоба во время циркуляции глинистого раствора. Этот метод имеет ряд недостатков, главный из которых заключается в трудности дозировки компонентов, что приводит к ухудшению качества известкования.

Последовательный ввод компонентов обычно практикуется на удаленных буровых при отсутствии в конторе бурения глинозавода. В этом случае порядок ввода компонентов подбирается в лаборатории. Если вводить сначала известь, а затем остальные компоненты, то происходит очень резкое увеличение вязкости глинистого раствора, что приводит иногда к полной потере текучести глинистого раствора. Если же вводить сначала каустик и ССБ, а затем известь, то раствор загустевает не так сильно и последующее разжижение его происходит быстрее. Недостатком последовательного метода известкования является длительность процесса.

Наиболее распространен в СССР способ известкования с помощью трех компонентов: извести, каустической соды и ССБ. Однако в некоторых районах наблюдаются и отклонения от него, связанные с особенностями петрографического состава разбурываемых пород или отсутствием одного из компонентов (чаще всего ССБ).

Минералогический состав разбурываемых пород также имеет значение. При наличии в разрезе водорастворимых солей кальция (ангидрит, гипс) величины добавок извести уменьшаются, так как глинистый раствор уже содержит некоторое количество ионов Ca^{2+} . Если разбуриваются кальциевые глины, то в этом случае также целесообразно уменьшать величину добавок извести. При разбуривании высококоллоидных натриевых глин добавки извести возрастают, а добавки каустической соды уменьшаются.

При отсутствии ССБ в некоторых районах применяются другие системы известкования. Так например, на площади Нефтяные Камни нашел применение следующий метод известкования. Сначала разбавляют глинистый раствор морской водой, а затем вводят пастообразную известь вместе с УЩР с помощью гидравлической воронки. Соотношение компонентов следующее: морская вода 8%, известь 0,2%, УЩР (10:2) 3%. Небольшая величина добавок извести в этом случае объясняется отсутствием ССБ. Образующиеся при обработке УЩР малорастворимые гуматы кальция способствуют связыванию ионов Ca^{2+} , т. е. уменьшают положительный результат, достигаемый при известковании.

В районах Грозного и Ставрополя принята следующая методика известкования. В течение первого цикла промывки скважины в глинистый раствор вводят 5% ССБ (50%-ной концентрации) и 2—3% каустической соды (40%-ной концентрации), затем во время второго цикла вводят 2—2,5% известкового молока с содержанием извести 0,8—1 т на 1 м³ воды (7—10%-ной концентрации). В тресте Полтавнефтегазразведка известкование глинистого раствора производят путем добавления 1,5—2,0% NaOH; 0,5—2,0% ССБ и 2,5—3,0% $\text{Ca}(\text{OH})_2$ с $\gamma=1,24—1,26$ гс/см³. Перед вскрытием ангидритов раствор обрабатывают 1% крахмального реагента и 0,2—0,3% КМЦ. В Башзападнефтегазразведке для первичного известкования расходуют 0,75% извести, 0,17% ПФЛХ (10:3) и 0,17% КМЦ (на сухое). При вторичном известковании расходуются 0,3% извести, 0,15% ПФЛХ и 0,15% КМЦ.

При известковании с сунилом используют только два компонента: известь и сунил. При этом достигаются удовлетворительные параметры известкового глинистого раствора без опасности получения нулевых значений СНС. В табл. 58 приведены результаты обработок глинистых растворов сунилом и известью.

В Туркмении разработан метод известкования утяжеленного глинистого раствора с удельным весом 1,9—2,0 гс/см³. Для известкования порцию глинистого раствора откачивают в глиномешалку, разбавляют ее 10% воды, добавляют 30 л щелочи с удельным весом 1,41 гс/см³, 14 кг извести и 28 л ССБ с удельным весом

| Состав глинистого раствора, % | | Параметры глинистого раствора | | | | |
|-------------------------------|--------|-------------------------------|----------------------------------|-------------------------------------|--------------------|-------|
| известь | сушиль | T, с | θ_1 , мгс/см ² | θ_{10} , мгс/см ² | B, см ³ | K, мм |
| 0,14 | 0,3 | 32 | 32 | 58 | 7,5 | 1 |
| 0,16 | 0,3 | 33 | 43 | 67 | 7,5 | 1 |
| 0,18 | 0,3 | 38 | 46 | 73 | 7,5 | 1 |
| 0,20 | 0,3 | 39 | 52 | 102 | 7,2 | 1 |
| 0,14 | 0,6 | 22 | 14 | 23 | 6,0 | 1 |
| 0,16 | 0,6 | 22 | 18 | 23 | 6,0 | 1 |
| 0,18 | 0,6 | 22 | 18 | 32 | 6,0 | 1 |
| 0,20 | 0,6 | 22 | 18 | 35 | 6,0 | 1 |

1,26 гс/см³. Затем при перемешивании утяжеляют глинистый раствор до исходного удельного веса ($\gamma = 1,9 - 2,0$ гс/см³) и сливают в циркулирующую промывочную жидкость. При этом не наблюдается временного загустевания, характерного для процесса известкования. Известкование заканчивают к моменту, когда вязкость и СНС всего глинистого раствора достигнут заданной величины. Расход реагентов на первичное известкование составляет: извести 0,3—0,35%, щелочи 0,4—0,5%, ССБ 1% (проценты по весу к объему глинистого раствора). В процессе бурения производят повторные обработки с добавкой по 3% каждого компонента к объему выбуренной породы. Общий расход на 1 м проходки составляет: извести 3,8 кг, щелочи 2,6 кг, ССБ 3,9 л.

В Восточной Сибири известкование глинистого раствора осуществляют без использования ССБ и NaOH только известковым молоком с концентрацией извести 3—7%. Количество известкового молока, затрачиваемое на первичную обработку, составляет 10—12%. После двух суток непрерывной циркуляции глинистый раствор приобретает удовлетворительные параметры. В дальнейшем для снижения водоотдачи в известковый глинистый раствор добавляют небольшое количество КМЦ.

ХЛОРКАЛЬЦИЕВЫЕ ГЛИНИСТЫЕ РАСТВОРЫ

Глинистые растворы, в которые введен хлористый кальций (CaCl_2), получили наименование хлоркальциевых. В периодической литературе иногда их называют высококальциевыми глинистыми растворами. В отличие от других ингибиторов хлористый кальций хорошо растворим в воде, в результате чего его ингибирующая способность значительно превосходит действие таких ингибиторов, как известь и гипс. Ингибирующее действие извести и гипса достаточно для того, чтобы защищать глинистые растворы от загрязнения выбуренной породой и недостаточно для сохранения устойчивости стенок скважины. Хлористый кальций эффективно повышает устойчивость стенок скважин, что объясняется

более высокой концентрацией свободных катионов Ca^{2+} . Растворимость хлористого кальция настолько велика, что позволяет увеличивать концентрацию Ca^{2+} до любых необходимых пределов.

Химическая основа крепящего действия высококальциевых глинистых растворов определяется главным образом способностью ионов кальция вступать во взаимодействие с глинистыми породами, в результате чего повышается связность и снижается набухаемость глинистых пород. Кроме того, благодаря увеличенной концентрации Ca^{2+} достигается более эффективное предупреждение самозамеса, т. е. перехода выбуренной глины в состав промывочной жидкости.

В отличие от известковых и гипсовых глинистых растворов, в которых поддерживается постоянная концентрация свободных катионов Ca^{2+} , в хлоркальциевых глинистых растворах содержание Ca^{2+} постоянно изменяется. Катионы Ca^{2+} адсорбируются выбуриваемыми породами и стенками скважин, выпадают в осадок при взаимодействии с некоторыми химическими реагентами, фильтруются в проницаемые пласты. Поэтому для сохранения крепящего действия необходимо пополнять концентрацию CaCl_2 .

Для обеспечения крепящего действия хлоркальциевых глинистых растворов необходимо поддерживать концентрацию 3500—5000 мгс/л катионов Ca^{2+} . Минимальная концентрация Ca^{2+} , обеспечивающая некоторое повышение устойчивости глинистых пород, равна 350—400 мгс/л. При введении в хлоркальциевый глинистый раствор извести благодаря повышению рН ускоряется ионный обмен. Оптимальное соотношение между хлористым кальцием, известью и лигносульфонатами равно 1 : 3 : 3.

Однако высокая концентрация Ca^{2+} создает серьезные трудности и в регулировании свойств самого глинистого раствора. В той же степени, в которой повышается крепящее действие, возрастают коагуляционные процессы в глинистом растворе: повышается водоотдача, растет или, наоборот, понижается вязкость, теряется стабильность. Для регулирования параметров хлоркальциевого глинистого раствора нужны химические реагенты, которые, с одной стороны, не выпадают в осадок при взаимодействии с Ca^{2+} и, с другой, — достаточно эффективно противодействуют коагуляции, вызываемой CaCl_2 . До последнего времени химические реагенты, удовлетворяющие этим двум условиям, не были известны. ССБ, выпадающая в осадок при взаимодействии с CaCl_2 , недостаточно эффективна в этих условиях, а УЩР, КМЦ, крахмал, гипан, нитролигнин и многие другие химические реагенты образуют при взаимодействии с CaCl_2 нерастворимые соли.

При промышленных испытаниях хлоркальциевых глинистых растворов с использованием КМЦ эти трудности проявились в полной мере. КМЦ, добавляемая для снижения водоотдачи, вызывала уменьшение содержания Ca^{2+} в фильтрате, а после введения CaCl_2 повышалась водоотдача. Новая обработка глинистого раствора КМЦ снижала концентрацию Ca^{2+} и т. д. Таким образом,

хлоркальциевые глинистые растворы на первом этапе их применения оказались экономически невыгодными из-за чрезмерно больших расходов КМЦ.

Разработанные во ВНИИБТ рецептуры хлоркальциевых глинистых растворов [26] предусматривают введение 0,5% CaCl_2 , 0,1—0,75% $(\text{CaOH})_2$, 0,5% КСБ и 1,5—2% КМЦ при первичной обработке, что обеспечивает концентрацию Ca^{2+} в пределах 800—1500 мгс/л. Таким путем можно получить неутяжеленные глинистые растворы с водоотдачей до 5 см³ и хорошими реологическими свойствами. Добавки оксиэтилированного фенола ОФ-30 также способствуют снижению водоотдачи хлоркальциевых глинистых растворов и повышению ингибирующего действия.

Значительно проще и эффективнее система хлоркальциевых глинистых растворов с использованием в качестве понизителя водоотдачи КССБ, разработанная в Волгограде. Конденсированная сульфит-спиртовая барда не выпадает в осадок при взаимодействии с хлористым кальцием, что позволяет использовать КССБ для снижения водоотдачи хлоркальциевых глинистых растворов. Однако увеличение концентрации КССБ свыше 5% без пеногасителя приводит к вспениванию.

Переход на хлоркальциевые глинистые растворы осуществляют за 50—100 м до вскрытия неустойчивых глинистых пород для того, чтобы иметь запас времени для регулирования состава и свойств промывочной жидкости. Первичная обработка заключается во введении 10% КССБ (20%-ной концентрации), 0,75—1,5% CaCl_2 , 0,2—0,5% извести и 2—3% пеногасителя. В качестве последнего в данном случае применяют суспензию резины в дизельном топливе (РС), которую готовят путем смешивания резинового порошка с дизельным топливом в соотношении 1 : 10. Вместо резинового порошка можно использовать и суспензию порошка полиэтилена в дизельном топливе (ПЭС), которая готовится так же, как и РС.

Повторные обработки производят при уменьшении концентрации Ca^{2+} в фильтрате, повышении водоотдачи или изменения реологических свойств. Увеличивать концентрацию катионов кальция можно двумя способами: добавками хлористого кальция и добавками извести. При этом необходимо учитывать, что небольшие добавки извести повышают рН и способствуют снижению вязкости, но с увеличением концентрации извести свыше 0,5% происходит резкое увеличение вязкости и предельного статического напряжения сдвига. При использовании меловых хлоркальциевых глинистых растворов повышение рН существенно ухудшает все параметры промывочной жидкости и особенно водоотдачу, которая резко увеличивается с увеличением рН (в несколько раз).

Расходы химических реагентов на регулирование свойств хлоркальциевых растворов значительно превосходят по величине расходы на обработку даже высокоминерализованных глинистых растворов. Так, при обработке хлоркальциевых растворов КССБ расходы

достигают 90—100 кг/м проходки, а расходы КМЦ 50—60 кг/м.

Хлоркальциевые растворы с феррохромлигносульфонатом готовят следующим образом [118]. Вначале в глинистый раствор добавляют 0,25—0,5% ФХЛС, затем 1—1,2% CaCl_2 и непрерывно в течение нескольких циклов еще 1—1,2% ФЛХС. Хлоркальциевые растворы должны иметь рН не выше 8, что достигается введением небольших количеств извести или щелочи. Повторные обработки в процессе бурения заключаются в ежесуточных добавках 0,1—0,25% CaCl_2 и 0,15—0,20% ФЛХС или смеси его с КМЦ.

Хлоркальциевые глинистые растворы наиболее целесообразно применять при бурении в неустойчивых глинистых породах и особенно при чередовании глинистых пород с проницаемыми, так как присутствие свободных катионов будет способствовать повышению устойчивости глинистых пород, а низкая водоотдача — уменьшению толщины фильтрационной корки.

ЗНАЧЕНИЕ КАЧЕСТВА ПРОМЫВОЧНЫХ ЖИДКОСТЕЙ ПРИ БУРЕНИИ В РАЗЛИЧНЫХ ГЕОЛОГИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ

ТРЕБОВАНИЯ, ПРЕДЪЯВЛЯЕМЫЕ К ПРОМЫВОЧНЫМ ЖИДКОСТЯМ ПРИ РАЗБУРИВАНИИ НЕСЦЕМЕНТИРОВАННЫХ ПОРОД

Изучение опыта применения промывочных жидкостей показало, что в различных районах СССР и за рубежом к ним предъявляют совершенно различные требования. Так, при бурении девонских скважин в Татарии и Башкирии применяют воду, не считаясь с ее большой фильтрацией и отсутствием удерживающей способности. В Краснодарском крае считают недопустимым СНС выше 20—50 мгс/см², а в районах Прикарпатья, наоборот, применяют глинистые растворы с неизмеримыми значениями статического напряжения сдвига. В Азербайджане для разбуривания глинистых пород применяют высокощелочные (обработанные УЦР) глинистые растворы, а на Украине — хлоркальциевые. Эти примеры показывают, что требования к промывочным жидкостям должны быть различными в зависимости от условий в скважинах.

При разработке требований к промывочным жидкостям следует исходить из необходимости решения следующих основных задач:

- 1) предупреждение или уменьшение осложнений;
- 2) обеспечение максимального дебита скважин;
- 3) достижение наиболее высоких показателей бурения.

В зависимости от наличия в разрезе скважин различных типов горных пород должны изменяться и требования, предъявляемые к промывочным жидкостям. Рассмотрим значение качества промывочных жидкостей при бурении в различных несцементированных рыхлых хорошо проницаемых породах. Устойчивость стенок скважин при бурении в таких породах достигается за счет глинизации,

т. е. заполнения пористого пространства вблизи ствола скважины пастообразной глинистой массой и образования на стенках скважин тонкой и малопроницаемой глинистой корки. Промывочная жидкость в этих условиях должна иметь максимальную водоотдачу (филтрацию), чтобы на стенках образовалась тонкая корка. Если несцементированная порода не содержит жидкости, то необходимо, чтобы в породе фильтровалось как можно меньше жидкости, так как фильтрат смачивает поверхности контакта между частицами породы, уменьшая коэффициент трения. Между тем трение между частицами в первую очередь способствует сохранению устойчивости рыхлых пород.

Вторым требованием, предъявляемым к промывочным жидкостям при бурении в рыхлых породах, является максимально возможное снижение удельного веса, чтобы обеспечить незначительное превышение гидростатического давления промывочной жидкости над пластовым (если породы насыщены жидкостью). Это необходимо для того, чтобы уменьшить количество жидкости, фильтрующейся в пласт под действием перепада давлений.

Предельное статическое напряжение сдвига промывочной жидкости должно быть достаточно высоким, чтобы в случае небольших осипей порода не оседала на забой скважины. Необходимое минимальное значение СНС может быть получено из рассмотрения сил, действующих на частицу выбуренной породы, находящуюся в покоящейся промывочной жидкости, которая имеет предельное статическое напряжение сдвига, равное θ . Сила тяжести отдельной частицы, имеющей сферическую форму, равна $\frac{4}{3} \pi r^3 (\gamma_{п} - \gamma)$. Падению частиц препятствует сила, обусловленная предельным статическим напряжением сдвига и равная $4\pi r^2 \theta$. Приравнявая обе силы, получаем формулу для определения минимальной необходимой величины θ :

$$\theta_{\min} = \frac{d (\gamma_{п} - \gamma)}{6} \text{ гс/см}^2, \quad (82)$$

где d — диаметр частиц в см; $\gamma_{п}$ — объемный вес пород в гс/см³; γ — удельный вес промывочной жидкости в гс/см³, или

$$\theta_{\min} = \frac{1000d (\gamma_{п} - \gamma)}{6} \text{ мгс/см}^2. \quad (83)$$

В частном случае, если $\gamma = 1,2 \text{ гс/см}^3$, $\gamma_{п} = 2,4 \text{ гс/см}^3$

$$\theta_{\min} = 200d. \quad (84)$$

Легко доказать, что формулы (82—84) справедливы и при другой (не сферической) форме частиц.

Для удержания во взвешенном состоянии частиц утяжелителя диаметром 10^{-2} см при удельном весе промывочной жидкости $1,8 \text{ гс/см}^3$ минимально допустимое значение СНС равно

$$\theta_{\min} = \frac{1000 \cdot 10^{-2} (4,8 - 1,8)}{6} = 5 \text{ мгс/см}^2.$$

Если промывочная жидкость содержит пузырьки газа, то возникает задача определения максимально допустимого значения предельного статического напряжения сдвига из условия выделения пузырьков. Для установления зависимости между диаметром пузырька $d_{п}$ и θ примем в формуле (81) $d = d_{п}$; $\gamma_{п} = 0$.

Тогда получим

$$\theta \geq \frac{-1000}{6} d_{п} \gamma. \quad (85)$$

Знак минус в формуле (85) показывает, что усилие в данном случае направлено вверх. Переменив знак неравенства, получим.

$$\theta \leq \frac{+1000}{6} \gamma d_{п}. \quad (86)$$

Из формулы (86) можно определить минимальный диаметр всплывающих пузырьков

$$d_{п} = \frac{6\theta}{1000\gamma}. \quad (87)$$

Расчеты по формуле (87) показывают, что даже при небольшом значении $\theta = 10$ мгс/см² и $\gamma = 1,5$ гс/см³ всплывают только пузырьки газа, имеющие диаметр больше 0,4 мм, а при $\theta = 100$ мгс/см² всплывают пузырьки газа, имеющие диаметр больше 4 мм.

В некоторых районах в качестве меры тиксотропии принимают отношение $\theta_{10} : \theta_1$ (объединение Краснодарнефтегаз и др.), что совершенно неверно. Например, если взять отношение $\theta_{10} : \theta_1$, то глинистый раствор с $\theta_1 = 20$ мгс/см², $\theta_{10} = 40$ мгс/см² и глинистый раствор $\theta_1 = 100$ мгс/см², $\theta_{10} = 200$ мгс/см² будут иметь одинаковую величину тиксотропии. На самом деле второй глинистый раствор имеет значительно большую тиксотропию, чем первый. Отсутствуют также указания о мере тиксотропии и у зарубежных авторов [80].

В качестве меры тиксотропии, в соответствии с определением этого реологического параметра, целесообразно принять скорость нарастания структуры в промывочной жидкости:

$$T_{т} = \frac{\theta_{10} - \theta_1}{10} \text{ мгс/см}^2 \cdot \text{мин}. \quad (88)$$

Высокая тиксотропия необходима для промывочных жидкостей, закачиваемых вместе с наполнителями в трещины для ликвидации поглощений, а также при консервации скважин. При нормальных условиях бурения необходимо стремиться, чтобы величина $T_{т}$ не превышала 5 мгс/см² · мин. Оптимальное значение $T_{т} = 1 - 2$ мгс/см² · мин.

Химический состав фильтрата при бурении в нецементированных породах чаще всего не имеет существенного значения. Если же породы слабощементированные, то наличие щелочи в фильтрате может привести к растворению цементирующего материала, т. е. к снижению устойчивости пород.

Рыхлые песцементированные породы (обычно песок, гравий), переходя в промывочную жидкость, вызывают повышение ее абразивности, что приводит к преждевременному износу деталей буровых насосов, турбобуров, долот и т. д. Поэтому очень важно хорошо очищать промывочные жидкости от песка с помощью гидрциклонов.

УСТОЙЧИВОСТЬ СТенок СКВАЖИН, СЛОЖЕННЫХ ГЛИНИСТЫМИ ПОРОДАМИ

Под устойчивостью стенок скважин обычно понимают сохранение диаметра ствола скважины близким к номинальному. Для количественной оценки устойчивости используется коэффициент устойчивости K_c , представляющий собой отношение фактического объема V_f интервала ствола скважины к номинальному объему этого же интервала. Величину K_c можно определить по формуле

$$K_c = D_{cp}^2 / D_n^2, \quad (89)$$

где D_{cp} и D_n — средний фактический диаметр интервала скважины и номинальный диаметр.

Признаками нарушения устойчивости являются сужение ($K_c < 1$) и каверны ($K_c > 1$). Нарушения устойчивости глинистых пород часто приводят к серьезным осложнениям, а иногда заканчиваются ликвидацией скважины. Проблема сохранения устойчивости стенок скважин в глинистых породах существует в течение всей истории развития бурения. Поэтому данной проблеме посвящены многие исследования [9, 105 и др.]. Автором совместно с Р. Г. Ахмадеевым проводились исследования факторов, влияющих на устойчивость глинистых пород на искусственных моделях глин, изготовленных фильтрационным методом. Сущность данного метода заключается в осаждении глинистого материала из суспензии на фильтре, имеющем нужные размеры и форму, при высоких давлениях. Процесс изготовления образцов глинистых пород состоит из следующих операций: 1) приготовление суспензии из глин определенного минералогического состава; 2) введение в суспензию определенных ионов с целью получения глин с заданным составом обменного комплекса; 3) фильтрационное отделение глинистой массы от воды; 4) уплотнение глинистой массы в фильтрпрессе при давлении 400—600 кгс/см²; 5) получение образцов с заданной влажностью при давлениях до 1500 кгс/см² и температурах до 110° С.

Полученные модельные образцы глин, а также образцы естественных глин, отобранные при бурении в различных районах, исследовались в лаборатории методами рентгеновской дифрактометрии, термографии, электронной микроскопии. Степень набухания глин исследовалась по методике А. М. Васильева с использованием приборов К. Ф. Жигача и А. Н. Ярова. Степень набухания определялась по формуле

$$P = \frac{V_t - V_0}{V_0} \cdot 100\%, \quad (90)$$

где V_t и V_0 — начальный и конечный объемы образца.

Разрушение-размокание модельных образцов одинаковых размеров и формы изучалось в водной среде, содержащей различное количество растворенных веществ. Количественная оценка и кинетика размокания-разрушения осуществлялась с помощью коэффициента ψ , определяемого по формуле

$$\psi_t = \frac{G_t}{G_0 \left[1 - \frac{W_t}{1 - W_t} - \frac{\gamma_{ж}}{\gamma_{п}} (1 - P_t) \right]}, \quad (91)$$

где G_t и G_0 — вес образца в момент времени t и в начальный момент; $\gamma_{п}$ и $\gamma_{ж}$ — удельный вес породы и жидкости; P_t — степень набухания; W_t — влажность образца.

Влияние минералогического состава глинистых пород. Автором совместно с Р. Г. Ахмадеевым установлено различие в механизме нарушения устойчивости глинистых пород, которые по характеру процессов набухания и размокания можно разделить на две большие группы: 1) набухающие глины (порода содержит значительное количество минерала монтмориллонита); 2) размокающие глины (порода состоит из глинистых минералов группы каолина, гидрослюды или иллита).

Набухание глинистых пород первой группы сопровождается увеличением межпакетного расстояния, более высокими значениями давления набухания. Размокание-разрушение носит характер отделения мельчайших частиц глины, в то время как основная ее масса продолжает увеличиваться в объеме, не подвергаясь разрушению на отдельные частицы.

При контакте глинистых пород второй группы с водой не происходит внутрипакетного набухания. Вода всасывается по капиллярам и микротрещинам и адсорбируется на поверхности частиц, что приводит к некоторому увеличению объема образцов, ослаблению связей между частицами и раскалыванию их на относительно крупные кусочки, подвергающиеся дальнейшему диспергированию.

Влияние щелочности промывочных жидкостей. Исследования методом рентгеновской дифрактометрии показали, что с увеличением концентрации NaOH происходит значительное увеличение межплоскостного расстояния у монтмориллонитов. Результаты исследования зависимости набухаемости бентонитов от концентрации NaOH , показывают, что с увеличением щелочности промывочных жидкостей до значений $\text{pH} = 12-12,5$ степень набухания увеличивается. Одновременно увеличивается и давление набухания. При дальнейшем увеличении pH до $13-14$ резко уменьшаются степень и давление набухания. В среде, содержащей $3-4\%$ щелочи, степень набухания бентонита уменьшается почти в 5 раз по сравнению с набуханием в дистиллированной воде. Качественно подобный эффект достигается и при введении гидроксида кальция, но в этом случае степень и давление набухания возрастают медленно до значений $\text{pH} = 9,5-10$, а затем наблюда-

ется снижение степени и давления набухания. В среде, насыщенной $\text{Ca}(\text{OH})_2$, степень и давление набухания в 1,5—2 раза меньше, чем в дистиллированной воде.

Глинистые породы второй группы (рис. 80) размокают в щелочной среде медленнее, чем в воде, и с увеличением pH размокание замедляется. Процесс размокания идет медленнее в среде с гидроокисью щелочных металлов, по сравнению со щелочпоземельными.

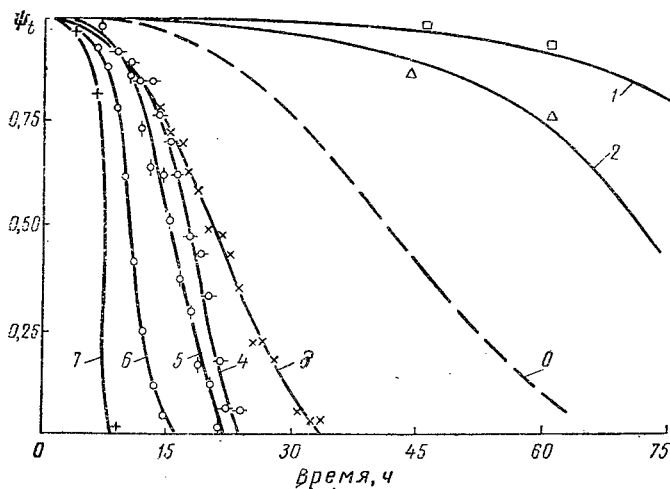
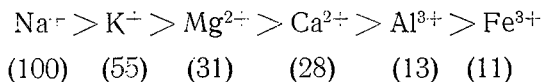


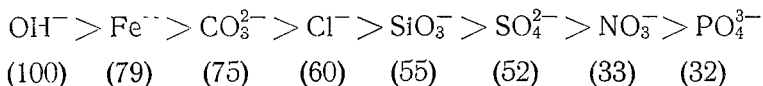
Рис. 80. Зависимости коэффициента разрушения-размокания гидрослюдистой глины от времени.

0 — в дистиллированной воде. В 1%-ных растворах: 1 — NaOH ; 2 — $\text{Ca}(\text{OH})_2$; 3 — NaCl ; 4 — Na_2SiO_3 ; 5 — CaCl_2 ; 6 — CaSO_4 ; 7 — $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$.

Влияние водорастворимых солей. С увеличением концентрации водорастворимых солей в промывочной жидкости происходит уменьшение степени набухания глин первой группы (рис. 81). Влияние катионного состава солей можно оценить следующим последовательным рядом сульфатов (степень набухания бентонита в среде с Na_2SO_4 принята за 100%):



Анионный состав солей также оказывает влияние на набухание монтмориллонитов в соответствии со следующим рядом (степень набухания бентонита в среде с NaOH принята за 100%):



Некоторые из перечисленных катионов и анионов в составе соответствующих солей (CaCl_2 , CaSO_4) применяются в качестве ингибиторов. Исходя из приведенных данных наибольшим ингибирующим эффектом обладают соли Ca , Al , Fe с анионами SO_4 , NO_3 и PO_4 , но практическое распространение получили соли кальция.

Кроме уменьшения степени и давления набухания поливалентные катионы могут служить связывающим звеном между частицами монтмориллонита. Эта связь напоминает некоторые полимеризационные процессы и приводит к общему повышению связности глинистой породы. Кальций замещает одновалентные металлы в обменном комплексе глин и тем самым уменьшает ζ -потенциал, следовательно, силы отталкивания между частицами глины. В подавлении ζ -потенциала принимают участие также анионы, которые вводятся в состав промывочных жидкостей вместе с кальцием.

Большое влияние на жесткость кристаллической решетки оказывает молекулярное соотношение $\text{SiO}_2 : \text{R}_2\text{O}_3$. Чем меньше это соотношение, тем более жесткой становится кристаллическая решетка. При этом сильно уменьшается набухаемость глины. Исследования Ф. Д. Овчаренко [60] показали, что при уменьшении молекулярного соотношения $\text{SiO}_2 : \text{R}_2\text{O}_3$ (в результате обработки бентонита серной или соляной кислотой) набухаемость естественных образцов кальциевых глин уменьшается в 7 раз, а натриевых — в 4 раза.

Таким образом, влияние растворенных в промывочной жидкости солей многовалентных металлов на устойчивость глинистых пород первой группы обусловлено следующим. Фильтрат промывочной жидкости проникает по трещинам в глинистую породу, которая при соприкосновении с водой обычно впитывает в себя влагу, увеличиваясь в объеме и диспергируясь. Однако присутствие в воде коагулянтов — растворенных солей поливалентных металлов — препятствует этому и замедляет процесс набухания.

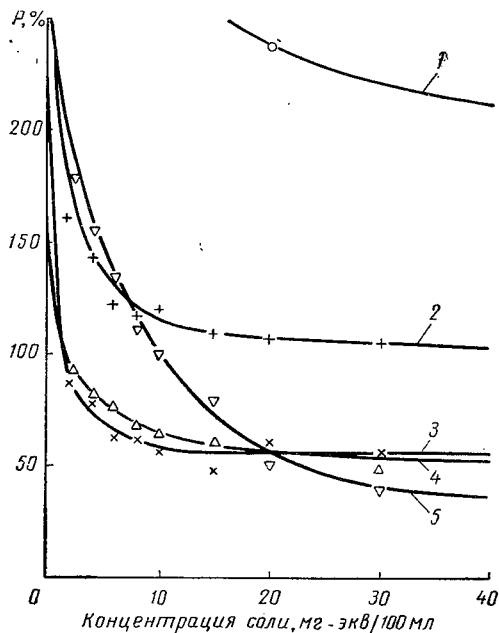


Рис. 81. Влияние концентрации солей на степень набухания саригюхского бентонита.
1 — NaCl ; 2 — CaCl_2 ; 3 — FeCl_3 ; 4 — $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$; 5 — $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$.

Одновременно вследствие избытка поливалентных катионов в фильтрате промывочной жидкости происходит изменение состава обменного комплекса и хемосорбция поливалентных металлов глиной. Кристаллическая решетка глины становится более жесткой и одновременно укрепляются и развиваются связи между отдельными глинистыми минералами; происходит полимеризация глины. В результате указанных процессов значительно повышается прочность и, следовательно, устойчивость глинистых пород, слагающих стенки скважины. В определенных условиях создается возможность отказа от применения дорогостоящего и сложного глинистого раствора и замены его дешевой и простой промывочной жидкостью — водой, способствующей значительно ускорению буровых работ.

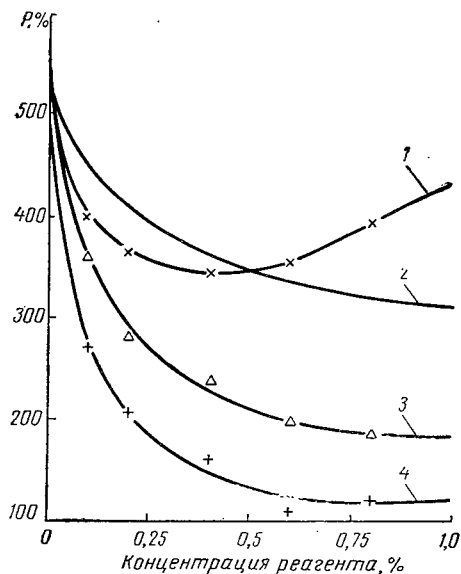


Рис. 82. Влияние концентрации химических реагентов на степень набухания саригюхского бентонита.

1 — УЦР; 2 — гипан; 3 — сунил; 4 — алкилсульфонат.

Влияние водорастворимых солей на устойчивость глинистых пород второй группы прямо противоположно их действию на монтмориллонитовые глины. Если стенки скважины сложены осыпающимися глинами, введение ингибиторов не способствует снижению кавернообразования. Скорость разрушения-размокания, как показано на рис. 80, возрастает с увеличением валентности катионов и несколько уменьшается в щелочной среде.

Влияние органических веществ. Рентгеноструктурные исследования продуктов взаимодействия глинистых минералов с различными химическими реагентами показали, что межплоскостные расстояния минералов не изменяются под влиянием этих органических соединений. Однако степень и давление набухания монтмориллонита в среде, содержащей реагенты с глобулярной формой макромолекул, значительно уменьшаются. Значительное снижение степени и давления набухания наблюдается также в растворах алкилсульфоната. На рис. 82 показано влияние различных органических веществ на степень набухания саригюхского бентонита. Из рис. 82 видно, что наибольшее снижение степени набухания достигается в растворах алкилсульфонатов и в растворах сунила. С увеличением концентрации УЦР, степень набухания вначале снижается, а затем

начинает расти, что связано с увеличением рН, происходящим при введении УЩР.

Исследование влияния органических полимеров на скорость размокания глинистых пород второй группы (рис. 83) показало, что большинство из них резко замедляют скорость размокания. Скорость размокания замедляется с увеличением вязкости фильтратов промывочной жидкости. В щелочных растворах линейных полимеров размокание замедляется по сравнению с нещелочными.

Влияние электрохимических процессов. Исследования Н. И. Титкова и сотрудников по электрохимическому закреплению грунтов

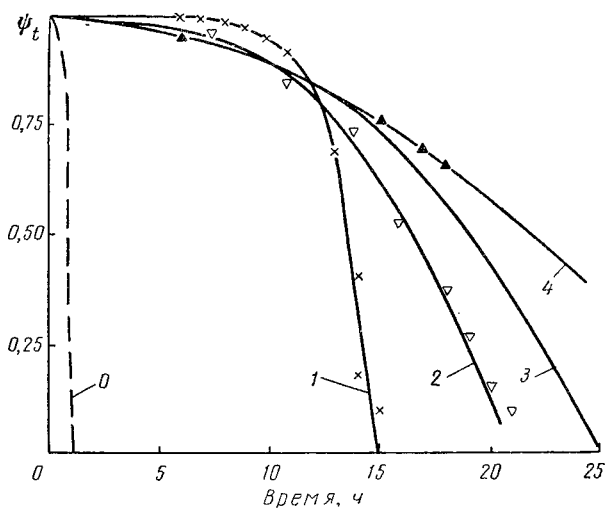


Рис. 83. Кривые размокания-разрушения образцов нефтесадской глины в 1%-ном растворе.

0 — дистиллированная вода; 1 — сунит; 2 — УЩР; 3 — КМЦ-500; 4 — крахмальный реагент.

показали, что физико-химические процессы играют основную роль в устойчивости стенок скважин, сложенных глинистыми породами. Изменяя состав катионов, термодинамический и электрокинетический потенциалы можно существенно изменить способность глин к набуханию или потере связности и тем самым влиять на устойчивость стенок скважин, сложенных глинистыми породами.

Одним из факторов, влияющих на повышение устойчивости глинистых пород при обработке электрическим током, является замещение одновалентных катионов K^+ , Na^+ двух- и трехвалентными катионами Ca^{2+} , Mg^{2+} , Al^{3+} , Fe^{3+} . Замещение одновалентных катионов поливалентными приводит к повышению устойчивости глинистых пород и без воздействия электрического тока, но в значительно меньшей степени.

Влияние горного давления. По одной из теорий, причиной потери устойчивости глинистых пород является действие горного

давления. По мнению А. А. Шамсиева [105], в соответствии с теорией горного давления, для того чтобы предупредить деформацию глинистых пород, слагающих стенки скважины, необходимо выполнить условие

$$\gamma = \varepsilon \gamma_n, \quad (92)$$

где γ_n — средний объемный вес пород ($\gamma_n = 2,3$ гс/см³); ε — коэффициент бокового давления, или коэффициент бокового распора.

В работе [105] произвольно принято значение ε для глинистых пород 0,75—0,8, для песков 0,35—0,41. По классификации П. М. Цимбаревича, даже плывуны имеют коэффициент бокового давления, равный 0,757, а для глинистых пород ε имеет значение в пределах 0,164—0,383, для песков $\varepsilon = 0,526$. Завышение коэффициента ε повлекло за собой рекомендации [105] о необходимости повышения удельного веса промывочной жидкости в качестве меры сохранения устойчивости глинистых пород.

Г. А. Стрелец и др. [92], воспользовавшись теорией наибольших касательных напряжений и формулами В. В. Булатова [18], получили уравнение для определения удельного веса промывочной жидкости, обеспечивающей упругое состояние пород на стенках скважины

$$\gamma = \varepsilon \gamma_n - \frac{k}{\mu}, \quad (93)$$

где $k = 0,5 - 0,578$ от σ_T ; σ — предел текучести горной породы.

Если рассматривать условия, при которых может происходить гидравлический разрыв пластов, то согласно Ю. П. Желтову выражение $\gamma = \varepsilon \gamma_n$ является также условием, при котором происходит раскрытие естественных трещин под действием гидростатического давления промывочной жидкости. Если учесть также, что в скважине вместе с гидростатическим давлением действует и гидродинамическое, то удельный вес промывочной жидкости должен быть уменьшен до безопасного значения, исходя из условия

$$\gamma \leq \varepsilon \gamma_n - \gamma_{гд}, \quad (94)$$

где $\gamma_{гд}$ — увеличение удельного веса, соответствующее гидродинамическому давлению в скважине.

Согласно исследованиям А. К. Мирзаджанзаде и др. [55], гидродинамическое давление на забое скважины в момент пуска буровых насосов можно определить по формуле

$$\Delta p_{гд} = \frac{4L\theta}{D-d}, \quad (95)$$

где L — длина колонны бурильных труб; D — диаметр скважины; d — диаметр бурильных труб; θ — статическое напряжение сдвига.

Из формулы (95) можно получить значение удельного веса эквивалентного величине $\Delta p_{гд}$. Разделив обе части на L , получим

$$\gamma_{гд} = \frac{4\theta}{D-d}. \quad (96)$$

В табл. 59 показана зависимость $\gamma_{гд}$ от СНС для наиболее распространенного соотношения между диаметрами долота (190 мм) и бурильных труб (140 мм).

Таблица 59

| θ , мгс/см ² | 10 | 50 | 100 | 150 | 200 | 250 | 300 | 500 |
|------------------------------------|-------|------|------|------|------|-----|------|-----|
| $\gamma_{гд}$, гс/см ³ | 0,008 | 0,04 | 0,08 | 0,12 | 0,16 | 0,2 | 0,24 | 0,4 |

Согласно исследованиям [55], более высокие значения $\gamma_{гд}$ до 0,21 гс/см³ возникают при спуске бурильной колонны без промывки и до 0,3 гс/см³ при спуске колонны с промывкой.

В зарубежной литературе почти не встречается исследований, подтверждающих необходимость повышения удельного веса промывочной жидкости для повышения устойчивости глинистых пород. В одной из последних работ Л. Рекордс [83] считает, что идеальный удельный вес промывочной жидкости должен лишь на 0,036 гс/см³ превосходить удельный вес, соответствующий равенству гидростатического и пластового давлений.

В некоторых случаях при бурении скважин в набухающих глинах можно наблюдать улучшение условий бурения при утяжелении глинистого раствора. В. С. Баранов [9] при бурении девяти экспериментальных скважин установил, что повышение удельного веса способствует уменьшению количества затяжек и прихватов только в тех случаях, когда в скважине образуются сальники и комки слипшейся породы. Повышение удельного веса способствует улучшению очистки скважины от массы таких слипшихся кусочков. Как установил В. С. Баранов, объемный вес слипшихся кусочков составляет 1,8 г/см³. Исходя из этого, он предложил для улучшения очистки ствола скважины в определенных условиях применять глинистый раствор с удельным весом 1,8—1,85 гс/см³. В настоящее время доступны более рациональные средства борьбы с загрязнением стволов бурящихся скважин и, в частности, увеличение количества промывочной жидкости. Исследования М. К. Сеид-Рза и др. [85] показали, что между критерием Рейнольдса и числом прихватов существует определенная зависимость: с уменьшением числа Рейнольдса возрастает число прихватов и наоборот.

Производственные данные. Рассмотрим в качестве примера систему химической обработки глинистых растворов на площади Карадаг в 1964 г. При бурении интервала от 3000 до 4800—5000 м на этой площади применяли утяжеленные глинистые растворы с удельным весом 1,5—1,9 гс/см³, обработанные УЩР. Наиболее опасные осложнения на этой площади были приурочены к глубинам от 4000 м и ниже. В этих интервалах происходили опасные прихваты колонны, ликвидация которых затягивалась на длительный срок и приводила к потере колонны, а иногда и скважины. Основной причиной осложнений при бурении скважин на площади Карадаг являлось большое количество щелочи, вводимой с УЩР. Поэтому очевидно, что необходимо было отказаться от применения УЩР на данной площади.

Для изучения влияния щелочности промывочной жидкости на устойчивость глинистых пород, слагающих стенки скважины, автором совместно с А. М. Лазукиной в 1961 г. проведены промышленные эксперименты при бурении скважин на Битковской площади (район Надворной, Иван-Франковской области). Для экспериментов были выбраны скв. 514 и 517, расположенные рядом и имеющие одинаковый геологический разрез.

Конструкция скв. 517 и 514 примерно одинакова: до глубины 150—200 м был спущен 324-мм кондуктор, дальнейшее бурение велось долотами диаметром 269 и 295 мм. В разрезе скважин имеются отложения быстрицкой и воротыщенской серий, которые характеризуются склошностью к набуханию и осыпям. Кроме того, породы воротыщенской серии насыщены солью. При разбуривании воротыщенских отложений глинистый раствор обогащается NaCl, что вызывает повышение его водоотдачи и вязкости. В качестве понизителей вязкости глинистых растворов при бурении скважин на Битковской площади применяют крахмальный реагент, содержащий 6% крахмала и 1,5—2,0% каустической соды, КМЦ, кальциированную соду и формалин как антиферментатор. Поводом для химической обработки обычно служит большая водоотдача глинистого раствора. Такая система химической обработки применялась и при бурении скв. 514.

Для исключения из программы химической обработки промывочных жидкостей введения щелочных реагентов при бурении скв. 517 не производилось никаких химических обработок глинистого раствора. Глинистый раствор приготавливался из палыгорскитового глинопорошка. Водоотдача раствора находилась в пределах 20—22 см³, а иногда поднималась до 27 см³. При бурении скв. 514 благодаря применению крахмала и КМЦ водоотдача глинистого раствора равнялась 8—12 см³.

Сравнение качества глинистых растворов на скв. 517 и 514 и анализ буровых рапортов и индикаторных диаграмм, а также беседы с буровыми мастерами показали, что в большинстве случаев проработки начиаются после химической обработки глинистого раствора крахмальным реагентом, содержащим большое количество щелочи. Обращает на себя внимание также чрезвычайно низкий рН, наблюдавшийся при анализе глинистых растворов по Битковской площади. В то же время можно заметить, что количество вводимых щелочей достаточно для того, чтобы обеспечить в глинистых растворах величину рН не ниже 12. Фактические данные показали, что после вскрытия отложений, склонных к обвалам, рН глинистых растворов находились в пределах 6--7. По-видимому, это явление связано с адсорбцией катионов Na⁺ глиной, в результате чего происходит диспергирование и обрушение глинистых пород в скважину.

Другим примером, подтверждающим значение щелочности глинистых растворов, является опыт совершенствования промывочных жидкостей на площади Западной Палванташ. На этой площади

вначале применялись глинистые растворы с высокой щелочностью и большим удельным весом. Снижение удельного веса хотя бы на 0,1 против указанного в геолого-техническом наряде считалось серьезным нарушением технологии бурения. В этот период было ликвидировано значительное количество скважин из-за прихватов. В 1961—1962 гг. по инициативе Б. И. Быкова, С. Б. Саркисова, А. Н. Беляева и автора была проведена работа по снижению удельного веса и щелочности глинистых растворов на этой площади. В результате стали применять химически необработанные глинистые растворы, приготовленные из черкасских бентонитов. Удельный вес исходного глинистого раствора был равен 1,04—1,05 гс/см³, но в процессе бурения в результате обогащения выбуренной породой удельный вес повышался до 1,10—1,20 гс/см³. Химическая обработка не производилась. В 1962 и 1963 гг. при бурении эксплуатационных скважин на площади Западный Палванташ совершенно не применялся утяжелитель. В результате полностью прекратились прихваты колонны, повысились скорости бурения и снизились затраты на химическую обработку и утяжеление глинистых растворов.

Рассмотрим фактические данные по Ахтырской конторе бурения. Изменение максимальных удельных весов промывочных жидкостей при бурении скважин в майкопской свите на Ахтырско-Бугундырской, Северо-Ахтырской и Левкинской площадях по годам шло следующим образом (табл. 60). Повышение удельного веса промывочных жидкостей было вызвано надеждой найти средство предупредить прихваты. Однако при использовании утяжеленных глинистых растворов возникали трудности в регулировании их свойств. Возросли затраты времени на вспомогательные работы и ликвидацию осложнений, резко сократились скорости бурения скважин.

Таблица 60

| Годы | 1958 | 1959 | 1960 | 1962 | 1964 | 1965 | 1966 | 1967 |
|---------------------------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| γ , гс/см ³ | 1,76 | 1,80 | 1,91 | 2,08 | 2,19 | 2,22 | 2,08 | 2,05 |

Утяжеленные глинистые растворы оказали вредное влияние на работу гидросистемы буровых установок, ремонт которых занимал 10% общего баланса времени. Значительное место в балансе времени составляли проработки стволов скважин (прорабатывались интервалы сужений в майкопских глинах) и промывки, в основном с целью выравнивания параметров утяжеленного глинистого раствора. Поэтому после увеличения удельного веса промывочной жидкости до 2,2 гс/см³, дальнейшее утяжеление раствора было прекращено, хотя количество прихватов не уменьшилось.

Анализ позволил установить, что при использовании УЩР для регулирования параметров глинистого раствора удавалось проходить

сравнительно неглубокие скважины, в которых мощность отложений майкопской свиты не превышала 230 м. Попытки пробурить большие по мощности майкопские отложения кончались неудачами и приводили к ликвидации скважин (например, скв. 650, 360, 575, 535 и т. д.), бурение которых сопровождалось постоянными затяжками и прихватами. Из характеристики стволов типичных скважин, пробуренных в майкопских глинах с обработкой гли-

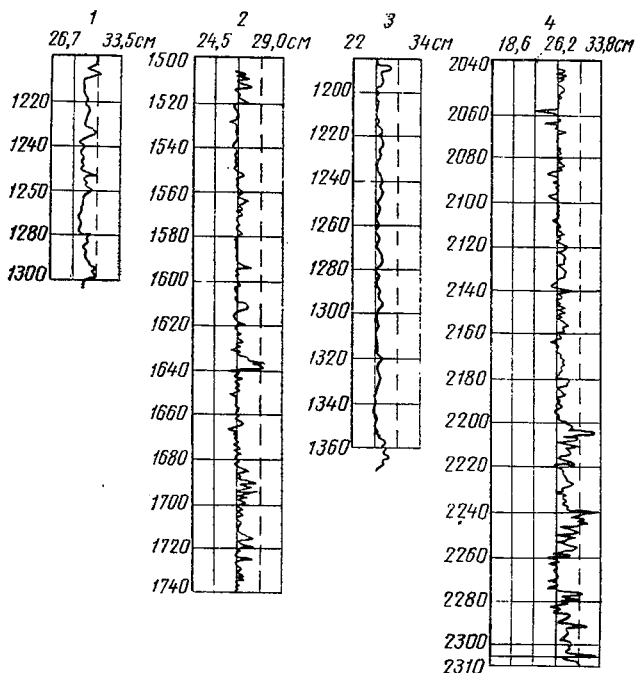


Рис. 84. Кавернограммы скважин, пробуренных в майкопской свите на глинистом растворе различного удельного веса с обработкой УЩР.

1 — скв. 25, $\gamma=1,35$ гс/см³; 2 — скв. 196, $\gamma=1,5$ гс/см³; 3 — скв. 333, $\gamma=1,56$ гс/см³; 4 — скв. 640, $\gamma=1,7$ гс/см³.

нистого раствора УЩР, которая приведена на рис. 84, следует, что при химической обработке глинистого раствора УЩР в интервале майкопских глин происходит сужение стволов скважин, причем размеры сужений иногда достигают 80—100 мм. Причиной сужения стволов скважин в интервале майкопских глин, на наш взгляд, является введение в раствор щелочи (вместе с УЩР), которая способствует набуханию глин. Размеры сужений больше, как правило, в тех скважинах, которые бурились на более тяжелом глинистом растворе (рис. 85). Зависимость коэффициента устойчивости от удельного веса глинистого раствора для скважин с примерно одинаковой мощностью майкопских глин, показанная на рис. 85,

свидетельствует о том, что увеличение удельного веса глинистого раствора при обработке УЩР ведет к большому сужению ствола скважин, т. е. к более частым затыжкам и прихватам бурильной колонны. Увеличиваются интервалы и время проработок ствола скважин. Причиной увеличения сужения скважин с ростом удельного веса глинистого раствора является, на наш взгляд, уменьшение скорости бурения при использовании утяжеленных растворов, а также повышение гидростатического давления на стенки скважин. Следует также отметить, что при прочих равных условиях ствол менее устойчив в тех скважинах, которые бурились долотами большего диаметра.

Эти факты убедительно показывают, что щелочь, вводимая в глинистый раствор вместе с химическими реагентами, поглощается породой, слагающей стенки скважины, или частично удаля-

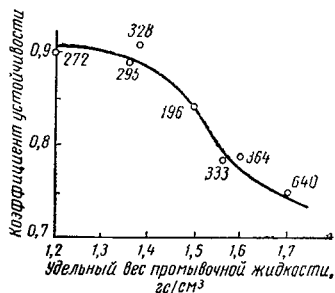


Рис. 85. Зависимость между удельным весом промывочной жидкости и коэффициентом устойчивости майкопских глин. Кружочки — номера скважин.

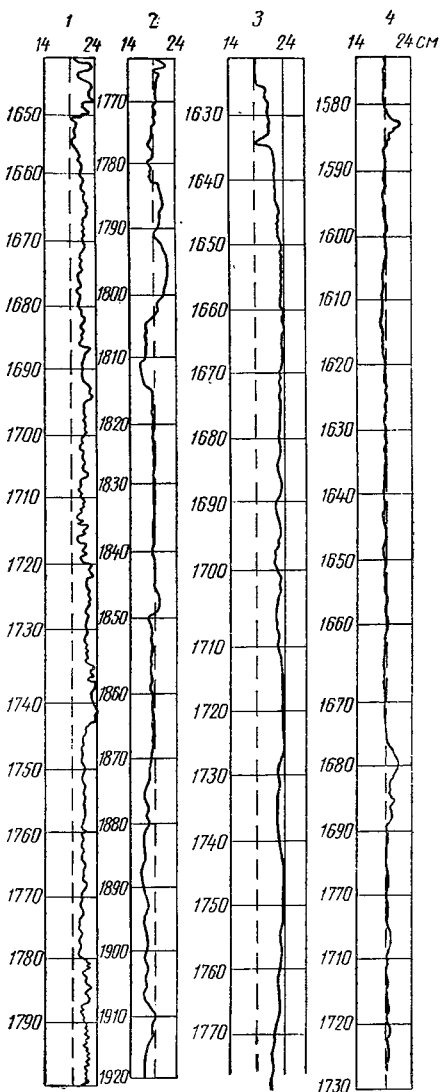


Рис. 86. Кавернограммы скважин Ахтырско-Бугундырского месторождения, пробуренных долотом диаметром 190 мм.

1 — скв. 775 (известкование); 2 — скв. 780 (известкование); 3 — скв. 795 (известкование); 4 — скв. 790 (обработка сунилом).

ется из циркуляционной системы вместе с выбуренной породой. В результате поглощения щелочи усиливается набухание глинистых пород, диспергирование и переход в циркулирующую

жидкость выбуренной породы. Одновременно из-за понижения концентрации Na^+ , адсорбируемого породой, происходит ослабление действия химических реагентов, уменьшение растворимости этих реагентов и выпадение их в осадок, что приводит к еще большему загустеванию промывочной жидкости.

Указанные закономерности нарушаются при введении в промывочный раствор значительных количеств щелочи (1—4%). В этом случае (см. рис. 54) адсорбция катионов кальция глиной резко увеличивается, что приводит к повышению связности глин монтмориллонитового состава.

В 1965 г. в конторе бурения НПУ Абиннефть при бурении скв. 790 Ахтырско-Бугундырская и скв. 205 Кудако-Киевская для обработки глинистых растворов применяли сунил. Работники конторы бурения отметили, что при использовании сунила параметры глинистого раствора восстанавливались гораздо быстрее, почти не наблюдалось затяжек бурильной колонны, а расходы сунила не превышали расходов УЩР и БКИ.

На рис. 86 показаны кавернограммы скважин, пробуренных на Ахтырско-Бугундырской площади долотами уменьшенного диаметра. Сравнение кавернограмм показывает, что сунил (кавернограмма 4) способствует сохранению устойчивости ствола скважины в майкопских глинах в большей степени, чем известковые глинистые растворы. Коэффициент устойчивости стволов скв. 790 и 205, пробуренных с промывкой глинистым раствором, обработанным сунилом, близок к единице.

Экспериментальные исследования и анализ производственных данных позволяют рекомендовать следующие меры повышения устойчивости стенок скважин в интервалах глинистых пород.

Для набухающих глин:

1) введение в состав промывочных жидкостей органических веществ, гидрофобизирующих глинистые частицы (алкилсульфонат, сунил);

2) введение в состав промывочных жидкостей водорастворимых солей, содержащих катионы Cr^{3+} , Fe^{3+} , Al^{3+} , Ca^{2+} и анионы PO_4^{3-} , NO_3^- , SO_4^{2-} и др.;

3) поддержание высокой щелочности промывочной жидкости (рН не ниже 13).

Для ненабухающих глин:

1) введение в состав промывочных жидкостей водорастворимых полимеров-понижителей водоотдачи;

2) поддержание щелочности промывочной жидкости (рН не ниже 9);

3) применение растворов на нефтяной основе.

ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫЕ ПРИХВАТЫ

Причины прихватов. Причины прихватов бурильной и обсадных труб в скважинах следующие: заклинивание долота; загрязнение ствола и образование сальников; перепад давления между сква-

жиной и пластом; сужения ствола вследствие разбухания и выпучивания пород; обвалы пород; сужения ствола вследствие отложения и упрочнения фильтрационной корки. В табл. 61, составленной [142], приведено распределение прихватов по виду работ, проводимых в скважине, характерное для районов Краснодарского и Ставропольского краев, Чечено-Ингушской АССР, Северной Осетии, Грузии, Дагестана и Туркмении за 10 лет (с 1951 по 1960 гг.).

Таблица 61

| Виды работ в скважине | Количество аварий | % к общему количеству |
|---|-------------------|-----------------------|
| Оставление колонны без движения | 188 | 54,6 |
| Подъем или спуск колонны | 91 | 26,4 |
| Газопроявления и выбросы | 26 | 7,5 |
| Проработка неустойчивых пород | 17 | 4,9 |
| Прочие | 22 | 7,6 |
| Итого | 344 | 100 |

Заклинивание долота во время бурения часто происходит по причинам, не связанным с качеством промывочной жидкости, но в результате заклинивания бурильные трубы остаются без движения на длительный срок и тогда проявляются другие виды прихватов, в том числе прихват бурильных труб под действием перепада давлений.

Прихват под действием перепада давлений может произойти только в случае, когда колонна находится без движения, между колонной и проницаемыми стенками скважины находится плотная корка и гидростатическое давление превышает пластовое. В случае, если перечисленные условия имеют место, бурильные трубы прижимаются к стенке скважины силой, величину которой согласно схеме (рис. 87) можно определить по формуле

$$F = S \Delta p_k, \quad (97)$$

где

$$S = h\delta; \quad (98)$$

δ — длина хорды, соединяющей периметр касания бурильных труб и глинистой корки; h — длина части бурильных труб, касающихся стенок скважины, сложенных проницаемыми породами; Δp_k — перепад давлений на границах фильтрационной корки.

Величина Δp_k зависит от толщины и проницаемости фильтрационной корки. Для абсолютно непроницаемой корки $\Delta p_k = p_{гс} - p_{пл}$. С увеличением проницаемости фильтрационной корки

Δp_K снижается и в пределе (при проницаемости корки, равной ∞) становится равным нулю. Точное значение величины δ можно определить из треугольников OAB и O_1AB (см. рис. 87).

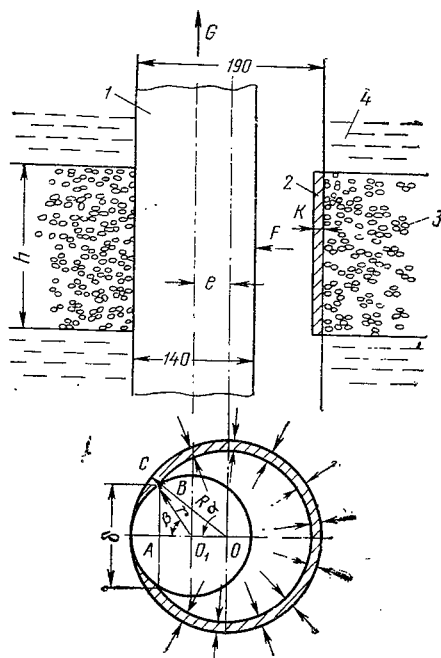


Рис. 87. Схема дифференциального прихвата.

1 — бурильная труба; 2 — фильтрационная корка; 3 — проницаемые породы; 4 — непроницаемые породы.

На рис. 88 показана зависимость δ от толщины фильтрационной корки труб диаметром 140 мм, расположенных эксцентрично в скважине диаметром 190 мм. Из рис. 88 следует, что максимальное усилие прихвата возникает при толщине фильтрационной корки от 10 до 30 мм. При значениях $K < 10$ мм и $K > 30$ мм длина хорды резко уменьшается, что отражается на резком уменьшении силы прихвата. Предельное значение δ не может быть больше диаметра бурильных труб. Значение h также имеет предел, равный сумме мощностей проницаемых пластов в интервале прихвата. Таким образом, величина силы, прижимающей колонну к стенкам скважины, наибольшая вначале, через некоторое время достигает своего максимума, который равен

$$F = hd \Delta p_K. \quad (99)$$

Исследования [116] показали, что усилие, которое необходимо приложить к бурильным трубам, может быть уменьшено почти в 8 раз в результате замены глинистого раствора раствором на нефтяной основе. Это усилие снижается также и при обработке глинистых растворов химическими реагентами, способствующими снижению толщины корки. Усилие, прижимающее колонну бурильных труб, очень велико и превышает то усилие, которое возможно создать

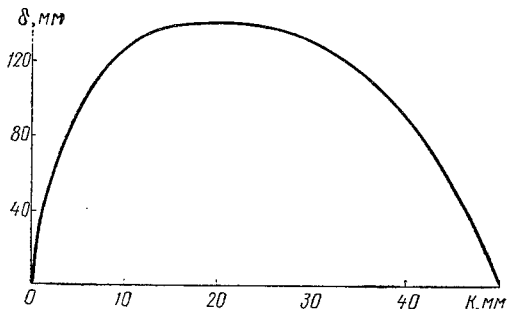


Рис. 88. Зависимость между длиной хорды δ и толщиной глинистой корки K для случая $D=190$ мм, $d=140$ мм.

в условиях скважины для отрыва бурильных труб от стенки. Однако отрыв бурильных труб происходит по схеме, изображенной на рис. 87. В соответствии со схемой величину усилия G можно определить по формуле

$$G = \mu F, \quad (100)$$

где μ — коэффициент трения металла о глинистую корку.

Следовательно, коэффициент трения металла о глинистую корку оказывает решающее влияние на возможность освобождения прихвата под действием перепада давлений между скважиной и пластом. Предполагают, что на стенках скважины, сложенных практически непроницаемыми породами, образуется корка студнеобразной консистенции, на которую оседают твердые частицы. Эта корка (пленка), уплотнившаяся под действием давления жидкости, может иметь состояние геля, аморфного или твердого вещества. Если такая корка существует, то она может служить причиной прихвата под действием полного гидростатического давления жидкости.

ПРИХВАТЫ КАК СЛЕДСТВИЕ ФИЛЬТРАЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ

В открытом стволе через стенки скважины, сложенные устойчивыми проницаемыми породами, происходит фильтрация, в результате которой уменьшается диаметр скважины (сужение). Исследования причин сужения стволов глубоких скважин [20, 86] показали, что одной из наиболее часто встречающихся причин сужения является нарастание и уплотнение глинистой корки под действием высоких температур и аномальных перепадов давления между скважиной и пластом. Такие сужения приурочены к хорошо проницаемым пластам (рис. 89). Фильтрационная корка на проницаемой части стенок скважины существует как в статических, так и в динамических условиях. При постоянной скорости циркуляции u толщина динамической фильтрационной корки зависит от водоотдачи промывочной жидкости B , перепада давлений между скважиной и пластом Δp , концентрации твердой фазы в промывочной жидкости C и диаметра скважины D . Учитывая толщину динамической корки, можно получить формулу для определения диаметра проходного сечения скважины D_ϕ

$$D_\phi = D^2 - \frac{0,1355DB \Delta p^n e^{0,743u} M}{\rho^u u (1 - M)}, \quad (101)$$

где $M = C (2 - 0,042 \Delta p^n B^{0,5} - 0,48 C)$; D и D_ϕ в см; B в см³; Δp в кгс/см²; u в м/с; C — доли единицы.

При остановках циркуляции фильтрация продолжается, но уже в статических условиях. Исследования, проведенные автором совместно с М. А. Великосельским, показали, что статическая фильтрация характеризуется постепенным нарастанием толщины корки, так что через определенный промежуток времени участок ствола

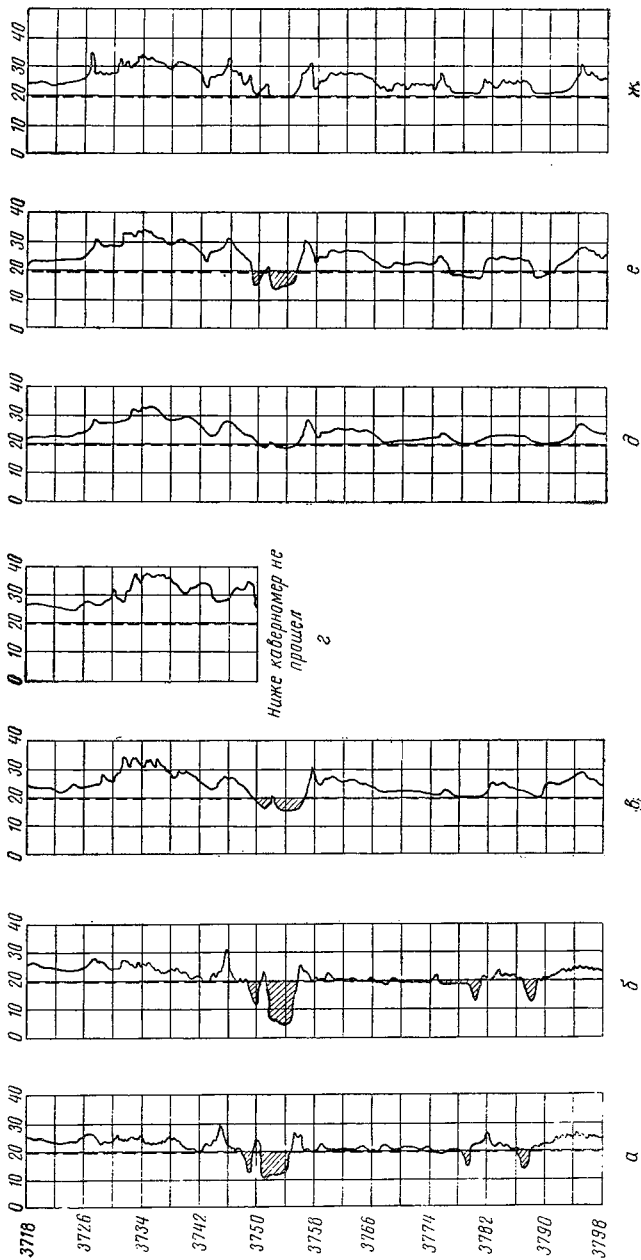


Рис. 89. Сужение ствола скв. 1 Исковат в результате отложения глинистой корки в условиях высоких температур. Глубина скважины 3866 м; диаметр скважины 190 мм; диаметр промежуточной колонны 222 мм; колонна спущена на глубину 3393 м.

| Обозначения на рисунке | Параметры промежуточной жидкости | | Параметры промежуточной жидкости | |
|------------------------|----------------------------------|--------------------|----------------------------------|--------------------|
| | Т, с | В, см ³ | Т, с | В, см ³ |
| а | 1,85 | 60 | 1,88 | 100 |
| б | 1,82 | 60 | 1,88 | 100 |
| в | 1,70 | 60-70 | 1,95 | 75 |
| г | 1,70 | 70 | | |
| д | | | | |
| е | | | | |
| ж | | | | |

скважины, сложенный хорошо проницаемыми породами, заполняется пастообразной массой, состоящей из твердой фазы промывочной жидкости. При этом скорость статической фильтрации пропорциональна корню квадратному из времени фильтрации, т. е. фильтрация постепенно затухает. Проницаемость фильтрационной корки глинистых растворов с водоотдачей до $10-15 \text{ см}^3$ обычно значительно меньше проницаемости пластов (в 10^5-10^4 раз). Поэтому при использовании глинистых растворов фильтрация мало зависит от проницаемости пласта.

Изучение процессов статической радиальной фильтрации проведено на модели скважины (рис. 90), представляющей собой перфорированную трубу диаметром 140 мм с толщиной стенок 15 мм. Зона фильтра состояла из ткани «бельтинг», покрывающей фильтрационные отверстия в трубе. Внутри модели устанавливалась на подставку труба меньшего диаметра. Подставка позволяла располагать внутреннюю трубу с различным эксцентриситетом. Модель наполнялась испытуемым глинистым раствором, с помощью сжатого азота создавался определенный перепад давления на фильтре. Под действием перепада давления в профильтровой зоне образовывалась глинистая корка, переходящая при длительной фильтрации в сальник, заполняющий кольцевое пространство. В процессе опытов измерялось количество фильтрата, вытекающего из модели в единицу времени, толщина корки, а затем сальника, их влажность. По окончании процесса фильтрации снималось давление и замерялось усилие отрыва внутренней трубы от глинистой корки. Глинистая корка, образовавшаяся в зоне фильтра, испытывалась также на сдвиг. Как показали исследования, образование сальника в скважине происходит следующим образом. На поверхности фильтра при статической фильтрации образуется и постепенно утолщается глинистая корка, через определенное время $t_{ст}$ происходит стыковка корки с наружной поверхностью буровой трубы. С этого момента корка превращается в сальник. При эксцентри-

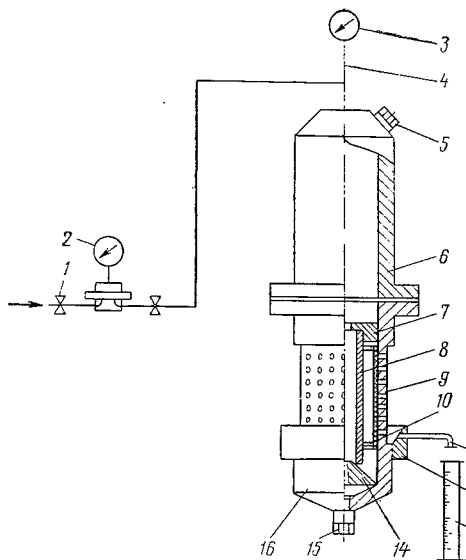


Рис. 90. Схема фильтрационной установки.

1 — вентиль; 2 — редуктор; 3 — манометр; 4 — линия обреза; 5 — пробка; 6 — удлинитель; 7 — кольцо; 8 — трубка; 9 — фильтр; 10 — пружина; 11 — трубка; 12 — ловушка; 13 — мерный цилиндр; 14 — конус; 15 — нижняя пробка; 16 — фильтрационная камера.

вальной фильтрации происходит следующим образом. На поверхности фильтра при статической фильтрации образуется и постепенно утолщается глинистая корка, через определенное время $t_{ст}$ происходит стыковка корки с наружной поверхностью буровой трубы. С этого момента корка превращается в сальник. При эксцентри-

ческом расположении внутренней трубы время заполнения кольцевого пространства увеличивается, так как вначале заполняется узкий зазор, а затем происходит постепенное заполнение остальной части пространства.

Схема расположения бурильной колонны и фильтрационной корки в скважине показана на рис. 91. При эксцентрично расположенной колонне (рис. 91, б) циркуляция может быть восстанов-

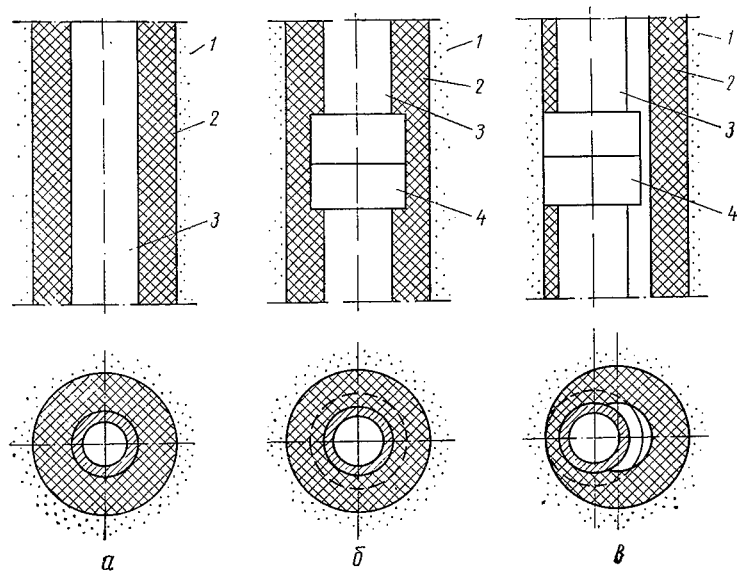


Рис. 91. Схема расположения бурильной колонны и фильтрационной массы в скважине.

а, б, в — варианты размещения бурильной колонны в скважине. *1* — стенка скважины; *2* — фильтрационная масса; *3* — бурильная труба; *4* — замок бурильной трубы.

лена, но трубы остаются прихваченными в результате действия перепада давления и адгезионных сил. При более длительной статической фильтрации заполняется все кольцевое пространство и тогда основное значение приобретает удельное сопротивление фильтрационной массы на сдвиг, обусловленное адгезионными и когезионными силами. После заполнения кольцевого пространства в зоне проницаемого пласта фильтрация продолжается, но из радиальной она превращается в осевую. Обработка результатов экспериментов позволила получить формулу для определения времени $t_{ст}$ с начала фильтрации до заполнения кольцевого пространства (стыковки) в момент окончания радиальной фильтрации

$$\sqrt{t_{ст}} = \frac{70,8 (D^2 - d^2) (1 - M)}{BD_{гтс} \Delta p^n M} . \quad (102)$$

Формула (102) представляет собой зависимость между временем стыковки при центричном расположении бурильных труб в скважине и водоотдачей промывочной жидкости.

В качестве примера на рис. 92 показана зависимость времени стыковки от водоотдачи промывочной жидкости, вычисленная по формуле (102). Приняты следующие условия бурения: температура забоя 150°C ; $\alpha_{\text{ТС}}=2,14$; $D=19$ см; $d=16,8$ см; $C=0,55$; $\Delta p=50$ кгс/см²; $n=0,2$. Из рис. 92 видно, что при водоотдаче 5 см³ время стыковки составляет 45 мин. При увеличении водоотдачи до 10 см³ время стыковки сокращается до 17 мин, а при 20 см³ до 8 мин. При эксцентричном расположении труб в скважине время стыковки сокращается. При этом трубы стыкуются с глинистой коркой не по всей поверхности, а по частям ее периметра. Трубы оказываются приращенными, хотя циркуляция возможна по той части скважины, где стыковка еще не произошла.

В табл. 62 показаны результаты определения времени стыковки по фактическим данным бурения скв. 70 Левкинская (Краснодарский край). Из табл. 62 видно, что наибольшая опасность прихватов возникла при забое 4700, 4100 и 2620 м. Эти данные показывают, что наиболее вероятной причиной захватов, затяжек и посадок при бурении скв. 70 (рис. 93) является нарастание и упрочнение фильтрационных корок, чему способствовало применение известковых растворов, которые создают более прочные корки. Именно этой причиной

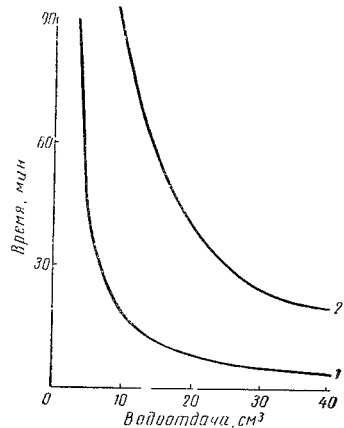


Рис. 92. Зависимость времени стыковки от водоотдачи промывочной жидкости.

1 — $D=19$ см, $d=17$ см; 2 — $D=19$ см, $d=14$ см.

Таблица 62

| Забой, м | Фактический удельный вес раствора, гс/см ³ | B , см ³ | $\alpha_{\text{ТС}}$ | C | Δp , кгс/см ² | D , см | d , см | $t_{\text{СТ}}$, мин |
|----------|---|-----------------------|----------------------|------|----------------------------------|----------|----------|-----------------------|
| 600 | 1,22 | 8,0 | 1,00 | 0,13 | 9 | 49,0 | 20,3 | 10,40 |
| 1330 | 1,40 | 9,0 | 1,24 | 0,24 | 44 | 39,4 | 20,3 | 410 |
| 1700 | 1,42 | 8,0 | 1,46 | 0,25 | 43 | 39,4 | 20,3 | 292 |
| 2620 | 2,02 | 5,0 | 1,67 | 0,43 | 222 | 39,4 | 20,3 | 35 |
| 4100 | 2,10 | 4,5 | 2,10 | 0,45 | 380 | 20,5 | 17,8 | 8 |
| 4500 | 1,95 | 4,5 | 2,38 | 0,42 | 54 | 19,0 | 17,8 | 71 |
| 4700 | 1,95 | 4,0 | 2,46 | 0,42 | 350 | 19,0 | 13,3 | 3 |

объясняется также большой процент прихватов, возникающих при остановке циркуляции и движения колонны на 5—10 мин во время бурения скважин с высокоутяжеленными глинистыми растворами.

Формула (102) позволяет установить максимально допустимую водоотдачу для конкретных условий бурения, что представляет основную задачу при определении требований к промывочным жидкостям при разбуривании проницаемых пород.

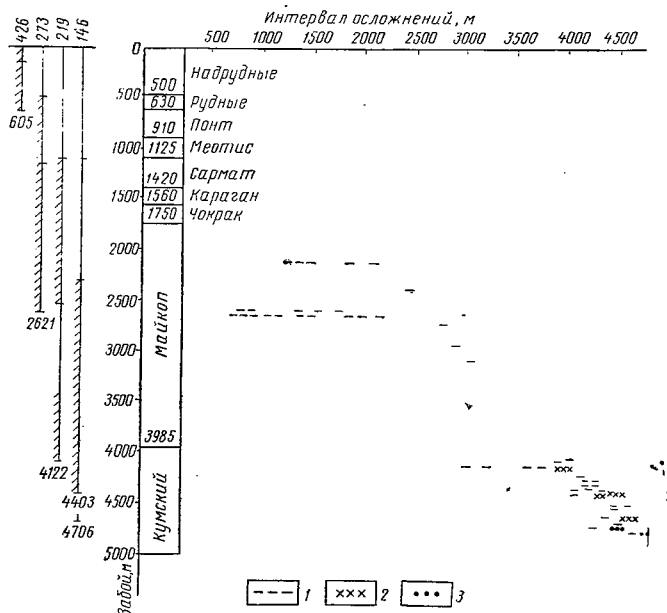


Рис. 93. Интервалы осложнений при бурении скв. 70 Левкинской.

1 — затяжки и посадки; 2 — поглощение; 3 — газирование.

Большое практическое значение имеет также определение усилий, возникающих при подъеме колонны бурильных труб в том случае, когда кольцевое пространство заполнено фильтрационной массой, т. е. стыковка уже произошла. Части бурильной колонны, имеющие большой диаметр (замки, УБТ, турбобур, долото) при подъеме должны срезать цилиндрический слой, равный по площади периметру выступа (замка, турбобура, долота), умноженному на высоту, т. е. мощность проницаемого пласта. Если для среза фильтрационной массы на площади 1 см^2 требуется усилие q , то общее усилие для сдвига фильтрационной массы может быть определено из произведения q на площадь сдвига

$$G = \pi dhq, \quad (103)$$

где h — мощность проницаемого пласта в м; d — диаметр замка в м; q — удельное сопротивление сдвигу в тс/м².

На рис. 94 показаны зависимости удельного сопротивления сдвигу от водоотдачи промывочной жидкости при разных перепадах давления для глинистых растворов, приготовленных из нефтеабадского глинопорошка с концентрацией 35%. Изменение водоотдачи и других параметров достигалось введением раствора УЩР, приготовленного из сухогуматного порошка.

Из рис. 94 видно, что зависимости q от B имеют параболическую форму и увеличиваются с увеличением перепада давлений и водоотдачи. Таким образом, увеличение водоотдачи промывочных жидкостей не только ускоряет процесс заполнения кольцевого пространства фильтрационной массой, но и способствует повышению сопротивления на сдвиг этой фильтрационной массы, т. е. способствует возникновению прихватов и уменьшает возможность их ликвидации.

При обработке результатов экспериментов по изучению влияния различных факторов на величину удельного сопротивления сдвигу получена зависимость

$$q = K_3 \Delta p^{4n} B^2, \quad (104)$$

где K_3 , n — коэффициенты, зависящие от вида химической обработки и состава твердой фазы промывочной жидкости.

Приняв $G = G_{\text{доп}}$ и $B = B_{\text{доп}}$, получим формулу для определения допустимой водоотдачи промывочной жидкости в зависимости от условий бурения

$$B_{\text{доп}} = \sqrt{\frac{G_{\text{доп}}}{\pi a_3 d h \Delta p^{4n}}}, \quad (105)$$

где $G_{\text{доп}}$ — допустимая избыточная нагрузка при извлечении прихваченных бурильных труб в т.

В частном случае (при обработке глинистого раствора из нефтеабадской глины углещелочным реагентом) формула (105) примет вид

$$B_{\text{доп}} = 23,9 \sqrt{\frac{G_{\text{доп}}}{d h \Delta p^{0,72}}}. \quad (106)$$

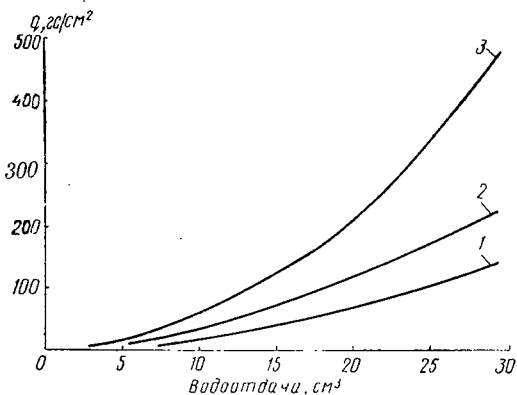


Рис. 94. Зависимость удельного сопротивления сдвигу q от водоотдачи промывочной жидкости B .

1 — при 5 кгс/см²; 2 — при 10 кгс/см²; 3 — при 30 кгс/см².

| № скважины | Стандартная водоотдача B , см^3 | Перепад давления ΔP , кгс/см^2 | Диаметр замков УБТ, мм | Интервал прихвата, м | Забойная температура, $^{\circ}\text{C}$ | Время отсутствия циркуляции, мин | Дополнительное усилие, Т | |
|---------------|--|---|------------------------|------------------------|--|----------------------------------|--------------------------|---------------|
| | | | | | | | фактическое | теоретическое |
| 1 Советская | 6 | 135 | 146 | 3106—3160 | 134 | 20 | 20 | 18 |
| 1 Советская | 6 | 170 | 146 | 3106—3160 3180—3212 | 135 | 4 | 30 | 30 |
| 30 Мирненская | 5 | 57 | 178 | 2200—2340 | 90 | 100 | 20 | 20 |

П р и м е ч а н и е. Глинистый раствор обрабатывался УШР.

| Перепад давления ΔP , кгс/см^2 | Дополнительное усилие на крюке G , в Т, приходящееся на 1 м пласта, при водоотдаче пласта в см^3 | | | | | | | | | | | |
|---|---|-------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| | 2 | 4 | 6 | 8 | 10 | 12 | 14 | 16 | 18 | 20 | 25 | 30 |
| 25 | 0,010 | 0,040 | 0,09 | 0,16 | 0,25 | 0,35 | 0,48 | 0,63 | 0,80 | 0,98 | 1,54 | 2,23 |
| 50 | 0,016 | 0,065 | 0,15 | 0,26 | 0,41 | 0,58 | 0,80 | 1,04 | 1,32 | 1,62 | 2,52 | 3,65 |
| 75 | 0,022 | 0,088 | 0,20 | 0,35 | 0,55 | 0,79 | 1,07 | 1,40 | 1,77 | 2,18 | 3,41 | 4,91 |
| 100 | 0,027 | 0,107 | 0,24 | 0,43 | 0,67 | 0,96 | 1,31 | 1,71 | 2,16 | 2,67 | 4,18 | 6,02 |
| 125 | 0,031 | 0,126 | 0,28 | 0,50 | 0,79 | 1,14 | 1,54 | 2,02 | 2,55 | 3,15 | 4,93 | 7,10 |
| 150 | 0,036 | 0,143 | 0,32 | 0,57 | 0,89 | 1,29 | 1,75 | 2,29 | 2,89 | 3,57 | 5,58 | 8,03 |
| 200 | 0,044 | 0,176 | 0,40 | 0,70 | 1,11 | 1,58 | 2,06 | 2,82 | 3,57 | 4,4 | 6,87 | 9,90 |

П р и м е ч а н и е. Для подсчета полного усилия сдвига необходимо значение G , взятое из таблицы, умножить на суммарную мощность проницаемых пластов.

В табл. 63 приведены фактические дополнительные усилия при ликвидации прихватов в скважинах Ставропольского края и теоретически подсчитанные по формуле (106).

Результаты расчетов по формуле (106), показывающие значение дополнительных усилий на крюке G_1 при различных водоотдачах и перепадах давлений, приходящихся на 1 м интервала проницаемого пласта для замков диаметром 0,14 м, приведены в табл. 64. Формула позволяет определить максимальную допустимую водоотдачу в зависимости от условий бурения.

СОСТАВЛЕНИЕ ПРОГРАММЫ ПРОМЫВОЧНЫХ ЖИДКОСТЕЙ

В программу промывочных жидкостей входит установление состава и свойств промывочных жидкостей для бурения отдельных интервалов скважины, определение методов регулирования свойств в процессе бурения и запасные варианты. Источниками информации для составления программы промывочных жидкостей являются следующие материалы.

1. Точный или предполагаемый геологический разрез будущей скважины с указанием состава пород, наличия проницаемых пластов и их мощности, пластовых давлений $p_{пл}$ в проницаемых пластах, а также давлений гидравлического разрыва $p_{разр}$.

2. Предполагаемая конструкция скважины, параметры режима бурения с указанием скоростей восходящего потока промывочной жидкости.

3. Программы промывочных жидкостей по пробуренным скважинам данной площади или другим площадям, близким по условиям бурения.

4. Сведения о наличии и возможностях поставки материалов и химических реагентов.

На основании указанных исходных данных приступают к составлению программы промывочных жидкостей в следующем порядке.

1. Определение минимально допустимого и максимально допустимого удельного веса промывочной жидкости по интервалам глубин. Для этого определяют величины пластовых давлений и давлений гидравлического разрыва по интервалам глубин, приведенные к удельному весу промывочной жидкости, по формулам

$$\gamma_{пл} = \frac{10p_{пл}}{H}; \quad (107)$$

$$\gamma_{разр} = \frac{10p_{разр}}{H}. \quad (108)$$

Минимально допустимый и максимально допустимый удельные веса определяют по формулам

$$\gamma_{min} = \gamma_{пл} + 0,05; \quad (109)$$

$$\gamma_{max} = \gamma_{разр} - \gamma_{гд}, \quad (110)$$

где $\gamma_{гд}$ — градиент гидродинамического давления.

2. Выбор проектного значения удельного веса промывочной жидкости. Обычно за проектное значение удельного веса γ принимают γ_{\min} . Исключение составляют случаи, когда в определенных интервалах залегают пластические породы (бишофит, сильвин). В этих случаях проектное значение удельного веса увеличивают до γ_{\max} .

3. Определение максимально допустимой водоотдачи. Пользуясь данными табл. 65, определяют максимальную концентрацию твердой фазы в промывочной жидкости для интервалов бурения. Определяют суммарную мощность проницаемых пластов, и пользуясь формулой (105), определяют допускаемые значения водоотдачи.

Таблица 65

| Удельный вес промывочной жидкости, гс/см ³ | | Концентрация твердой фазы | | Удельный вес промывочной жидкости, гс/см ³ | | Концентрация твердой фазы | |
|---|------------------|---------------------------|-----------|---|------------------|---------------------------|-----------|
| неминерализованной | минерализованной | вес, % | объемн. % | неминерализованной | минерализованной | вес, % | объемн. % |
| 1,05 | 1,24 | 8 | 3 | 1,70 | 1,81 | 105 | 35 |
| 1,10 | 1,28 | 16 | 6 | 1,80 | 1,90 | 120 | 38 |
| 1,15 | 1,33 | 24 | 9 | 1,90 | 1,99 | 134 | 40 |
| 1,20 | 1,37 | 32 | 12 | 2,00 | 2,08 | 144 | 43 |
| 1,25 | 1,41 | 40 | 15 | 2,10 | 2,17 | 156 | 45 |
| 1,30 | 1,45 | 48 | 18 | 2,20 | 2,26 | 168 | 47 |
| 1,40 | 1,54 | 64 | 24 | 2,30 | 2,35 | 180 | 49 |
| 1,50 | 1,63 | 80 | 28 | 2,40 | 2,44 | 192 | 51 |
| 1,60 | 1,72 | 90 | 32 | 2,50 | 2,53 | 200 | 53 |

4. Выбор класса и группы промывочных жидкостей по интервалам глубин в зависимости от состава разбуриваемых пород, температуры, минерализации, допускаемых удельного веса и водоотдачи. Пользуясь данными табл. 1 в зависимости от γ выбирают группу промывочных жидкостей (облегченные, нормальные, утяжеленные). Выбор класса зависит от наличия солей (минерализованные), неустойчивых глинистых пород (ингибированные), отсутствия глинистых пород (безглинистые). Выясняется возможность использования отдельных промывочных жидкостей из других классов. Например, некоторых безглинистых промывочных жидкостей для разбуривания соленосных пород или растворов, обработанных сунилом, для разбуривания глинистых пород. Обычно по табл. 1 можно найти несколько промывочных жидкостей, отвечающих условиям γ , B , t , C и категории пород. Окончательный выбор основной и запасной промывочной жидкости зависит от наличия материалов и химических реагентов и стоимости промывочной жидкости.

Пример. Составить программу промывочных жидкостей для бурения скважины глубиной 4700 м на Левкинской площади (Краснодарский край).

Таблица 66

| Забой, м | $P_{пл}^{\#}$, кгс/см ² | $T_{пл}^1$, гс/см ³ | $T_{пл}^2$, гс/см ³ | $T_{пл}^3$, гс/см ³ | $P_{разр}^{\#}$, кгс/см ² | $T_{разр}^1$, гс/см ³ | $T_{разр}^2$, гс/см ³ | $T_{разр}^3$, гс/см ³ | Zh , м | Δp , кгс/см ² | $V_{пакх}$, см ³ | Глинистый раствор | |
|-------------|-------------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|----------|----------------------------------|------------------------------|-------------------------|----------|
| | | | | | | | | | | | | основной | запасной |
| 600 | 64 | 1,07 | 1,12 | 1,12 | 100 | 1,67 | 1,37 | 305 | 3,0 | 13,2 | Бентонитовый | Малоглинистый | |
| 1330 | 143 | 1,07 | 1,12 | 1,12 | 240 | 1,8 | 1,5 | 50 | 7 | 8,5 | " | " | |
| 1700 | 200 | 1,17 | 1,22 | 1,22 | 310 | 1,82 | 1,52 | 100 | 9 | 5,5 | Гуматный | Известковый | |
| 2620 | 306 | 1,17 | 1,22 | 1,22 | 480 | 1,82 | 1,52 | 300 | 13 | 3,6 | Обработанный сушилом | " | |
| 4100 | 650 | 1,59 | 1,64 | 1,64 | 910 | 2,22 | 1,92 | 100 | 21 | 5,6 | То же | " | |
| 4500 | 750 | 1,87 | 1,92 | 1,92 | 1000 | 2,23 | 1,93 | 160 | 23 | 4,5 | Хроматный | Обработанный сушилом | |
| 4700 | 575 | 1,20 | 1,25 | 1,25 | 1050 | 2,23 | 1,93 | 190 | 24 | 4,1 | " | " | |

* Данные подлежат уточнению.

1. Для каждого из интервалов, отмеченных в табл. 62 определим величину градиента пластового давления и минимально допустимый удельный вес γ_{\min} по формуле (109). Результаты вычислений занесем в табл. 66.

2. Исходя из имеющихся данных о давлениях, при которых произошли гидравлические разрывы пластов на Левкинской и Ахтырско-Бугундырской площадях, определим градиент гидравлического разрыва пластов $\gamma_{\text{разр}}$ и максимально допустимый удельный вес промывочной жидкости по формуле (110). Результаты расчетов занесем в табл. 66.

3. Приняв в качестве рабочих удельных весов значения γ_{\min} , найдем из табл. 65 величины объемных концентраций твердой фазы. Данные о диаметрах скважины по интервалам, температурных коэффициентах найдем в табл. 62. Приняв допускаемую нагрузку на крюке сверх собственного веса бурильной колонны равной 10 т, определим допускаемые значения водоотдачи по интервалам и запишем их в табл. 66.

4. По табл. 1 выбираем основной и запасной тип промывочной жидкости. При этом учитываем наличие неустойчивых глинистых пород в интервале майкопской свиты.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Абдулин Ф. С.** и др. Вскрытие глинистого соленосного пласта с применением соленого промывочного раствора. — «Бурение», 1964, № 6.
2. **Агабальянц Э. Г.** Методы физико-химического контроля буровых глинистых суспензий. Киев, изд-во «Техника», 1965.
3. **Адель И. Б.** и др. Свойства и способы получения окисленного гидролизованного лигнина — реагента понизителя вязкости. В сб. «Вопросы теории и техники бурения скважин». Тр. ВНИИБТ, вып. 2. М., Гостоптехиздат, 1959.
4. **Алексеев Ю. Ф.** и др. Влияние водных растворов ПАВ на механические свойства пород и износостойкость опор буровых долот. — «Бурение», 1968, № 6.
5. **Ангелопуло О. К., Мухин Л. К.** Усовершенствование метода оценки термостойкости глинистых растворов. М., изд-во «Недра», 1966.
6. **Арипов Э. А.** Теплота смачивания глин в водных растворах полимера К-4. — «Коллоидный журнал», 1969, № 3.
7. **Афанасьев А. А.** Зависимость температуры циркуляционного потока от глубины бурящейся скважины. В сб. «Технология и техника бурения скважин». Тр. МИНХ и ГП, вып. 53. М., изд-во «Недра», 1965.
8. **Ахмедов К. С., Шпилевская И. Н., Муфазалова Р. С.** Структурно-механические свойства концентрированных растворов препарата К-4 в присутствии наполнителей. Научные труды Ташкентского университета, вып. 27. Хим. науки, кн. 12, 1964.
9. **Баранов В. С.** Глинистые растворы для бурения скважин в осложненных условиях. М., Гостоптехиздат, 1955.
10. **Батцер Г.** Введение в химию высокомолекулярных соединений. М., изд-во «Иностранная литература», 1960.
11. **Бахрах Г. С., Малинский Ю. М.** К оценке толщины адсорбционно-солеватного слоя битумов на поверхности минеральных частиц. — «Коллоидный журнал», 1969, № 1.
12. **Белов В. П.** Полимерная промывочная жидкость на основе полиакриламида. Изв. вузов, — «Нефть и газ», 1970, № 7.
13. **Белугина** и др. Стабилизация концентрированных суспензий путем структурообразования дисперсионной (углеводородной) среды. — «Коллоидный журнал», 1961, № 6.
14. **Бережной А. И., Дегтев Н. И.** Дегазация промывочных растворов в бурении. М., Гостоптехиздат, 1963.
15. **Бережной А. И.** и др. Пеногаситель на кремнеорганической основе для глинистых растворов. — «Бурение», 1964, № 3.
16. **Бикчурин Т. Н., Мурадов М. П., Козлов Ф. А.** Обвалообразования и эффективность методов борьбы с ними на Ново-Елховском месторождении. — «Бурение», 1965, № 1.
17. **Бочкарев Г. П.** и др. Получение облегченных растворов на нефтяной основе. — «Бурение», 1970, № 4.
18. **Булатов В. В.** Температурные напряжения пород стенок скважин. — «Нефтяное хозяйство», 1965, № 2.
19. **Булатов А. И.** и др. Снижение проницаемости глубокозалегающих коллекторов при цементировании скважин. — «Бурение», 1966, № 5.

20. **Быков Б. И., Паус К. Ф., Азимов П. К.** Сужение ствола при бурении глубоких скважин. — «Нефтяное хозяйство», 1963, № 10.
21. **Вадецкий Ю. В.** Бурение скважин с промывкой водой. М., Гостоптехиздат, 1962.
22. **Вопросы бурения и крепления скважин в соленосных отложениях.** Саратов, Саратовское обл. изд-во, 1970.
23. **Воюцкий С. С.** О проблеме устойчивости коллоидов и ее изложения в курсах коллоидной химии. — «Коллоидный журнал», 1961, № 3.
24. **Воюцкий С. С.** Курс коллоидной химии. М., изд-во «Химия» 1965.
25. **Выжигин Г. Е.** и др. Влияние качества промывочной жидкости на продуктивность скважин. — «Нефтяное хозяйство», 1969, № 3.
26. **Глинистые растворы в бурении.** Тр. ВНИИБТ, вып. 8. М., Гостоптехиздат, 1963.
27. **Грим Р.** Минералогия и практическое использование глин. М., изд-во «Мир», 1967.
28. **Григоров О. Н.** и др. Электрические свойства капиллярных систем. М., изд-во АН СССР, 1956.
29. **Губкин Н. А.** и др. Новый пеногаситель на основе алкилсульфатов ВМС-12. — «Нефтяная и газовая промышленность», 1970, № 3.
30. **Гурвич М. М.** Исследование углекислотного реагента, применяемого в нефтяном бурении. Баку, изд-во АН АзССР, 1960.
31. **Давыдов В. К.** и др. Технология применения новых безводных промывочных жидкостей. — «Бурение», 1968, № 9.
32. **Дедушенко Г. Я.** и др. Влияние ингибированных промывочных жидкостей на устойчивость глинистых пород. — «Азербайджанское нефтяное хозяйство», 1968, № 2.
33. **Дерягин Б. В.** К вопросу об изложении в курсах коллоидной химии проблемы устойчивости коллоидов. — «Коллоидный журнал», 1961, № 3.
34. **Жигач К. Ф.** и др. Карбоксиметилловые эфиры целлюлозы и их применение в народном хозяйстве. Тр. МИНХ и ГП, вып. 20. М., изд-во «Недра», 1957.
35. **Жуховицкий С. Ю.** Регулирование параметров глинистых растворов. М., Гостоптехиздат, 1960.
36. **Загармистр О. С.** и др. Понижитель вязкости буровых растворов — сульфокор. — «Бурение», 1967, № 1.
37. **Золотник Д. Е.** Получение и исследование гидролизованного полиакрилонитрила (гипана) для стабилизации и повышения термостойкости глинистых растворов. В сб. «Вопросы теории и техники бурения скважин». Тр. ВНИИБТ, вып. 3. Гостоптехиздат, 1961.
38. **Золотарева А. И.** и др. Пути повышения экономного расходования горбских и городищенских глинопорошков. — «Нефтяная и газовая промышленность», 1967, № 3.
39. **Иванова Е. Г.** и др. Применение добавок неионогенных ПАВ в воду при вскрытии продуктивных пластов. — «Бурение», 1964, № 3.
40. **Касум-Заде Д. С.** и др. Химический реагент для обработки глинистых растворов на базе лигнито-керосиновой фракции сырых фенолов. — «Азербайджанское нефтяное хозяйство», 1964, № 3.
41. **Киселев А. Л., Ребиндер Е. П., Фролова Л. Ю.** Физико-химическое изучение низкомолекулярных рибонуклеиновых кислот в растворе. — «Высокомолекулярные соединения», 1962, № 5.
42. **Кистер Э. Г.** и др. «О хроматной обработке глинистых суспензий. — «Коллоидный журнал», 1967, № 1.
43. **Кистер Э. Г.** и др. Водоотдача буровых растворов при высокой температуре. — «Нефтяное хозяйство», 1967, № 3.
44. **Кобахидзе Е. И., Шишниншвили М. Е.** Гидрофобизация глин и неводные глинистые суспензии. — «Коллоидный журнал», 1966, № 1.
45. **Колесникова Т. И.** и др. Применение модифицированного крахмала при бурении в соленосных отложениях Восточной Туркмении. — «Бурение», 1964, № 7.
46. **Круглицкий Н. Н.** Физико-химические основы регулирования свойств дисперсий глинистых минералов. Киев, изд-во «Наукова Думка», 1968.
47. **Куковский Е. Г., Островская А. Б.** Пальгорскитовая глина из Черкас-

ского месторождения. В сб. «Бентонитовые глины Украины», вып. 4, Кисв. изд-во АН УССР, 1960.

48. Кулиев С. М. и др. О теплоемкости глинистых растворов. — «Нефтяное хозяйство», 1963, № 10.

49. Лопатин В. А., Мухин Л. К. Анализ осложнений при бурении глубоких скважин в неустойчивых глинистых породах. — «Бурение», 1964, № 7.

50. Лявукин И. А. и др. Хроматная обработка буровых растворов на площадях Ставрополя. — «Бурение», 1968, № 1.

51. Максимович Г. К. Гидравлический разрыв нефтяных пластов. М., Гостоптехиздат, 1957.

52. Малеванский В. Д., Охрименко Е. П. Сравнительные лабораторные данные испытания активности антивспенивателей глинистых растворов, обработанных КССБ. — «Нефтяное хозяйство», 1968, № 2.

53. Мамаджанов У. Д., Турапов М. К. Опыт промышленного применения реагентов на основе акрилатов. — «Бурение», 1964, № 9.

54. Мерабишвили М. С. Бентонитовые глины. М., Гостоптехиздат, 1962.

55. Мирзаджазаде А. К. и др. Гидравлика глинистых и цементных растворов. М., изд-во «Недра», 1966.

56. Мискарли А. К., Байрамов А. М. Новые поверхностно-активные вещества для бурения. Баку, Азнефтеиздат, 1964.

57. Михайлов Н. В., Ребиндер П. А. Структурно-механические свойства дисперсных и высокомолекулярных систем. — «Коллоидный журнал», 1955, № 2.

58. Мищенко К. П., Полторацкий Г. М. Вопросы термодинамики и строения водных и неводных растворов электролитов. Л., изд-во «Химия», 1968.

59. Мухин Л. К., Минхайров К. Л., Казакова И. И. Применение растворов на нефтяной основе при вскрытии продуктивных пластов. — «Бурение», 1963, № 5.

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

61. Овчаренко Ф. Д., Куковский Е. Г. Коллоидная химия палыгорскита. Киев, изд-во АН УССР, 1963.

62. Овчаренко Ф. Д. и др. Промышленное применение палыгорскита на буровых «Актюбнефтегазразведка». — «Бурение», 1965, № 9.

63. Овчаренко Ф. Д. и др. Термосолеустойчивые промывочные жидкости на основе палыгорскита. М., изд-во «Недра», 1970.

64. Охрименко Е. П., Малеванский В. Д. Исследование стабилизации минерализованных глинистых растворов крахмальным реагентом в комбинации с сульфит-спиртовой бардой. В сб. «Разработка газовых месторождений и бурение скважин». Тр. ВНИИгаза, вып. 19/27. М., изд-во «Недра», 1964.

65. Падег К. П. и др. Хроматная обработка буровых растворов при разбуривании осыпающихся пород. — «Бурение», 1968, № 10.

66. Паус К. Ф., Мангушев К. И. Первый опыт бурения в глинистых породах на воде с добавками хлористого кальция. — «Индустриальная Башкирия», 1961, № 11.

67. Паус К. Ф., Ахмадеев Р. Г. Влияние промывочных жидкостей на устойчивость майкопских глин. Изв. вузов. — «Нефть и газ», 1967, № 3.

68. Паус К. Ф. Буровые промывочные жидкости. М., изд-во «Недра», 1967.

69. Паус К. Ф. и др. Промышленные испытания сунилы при бурении в соленосных породах. — «Бурение», 1968, № 1.

70. Паус К. Ф. и др. Новые химические реагенты на основе целлюлозы для обработки глинистых растворов. Изв. вузов. — «Нефть и газ», 1969, № 7.

71. Паус К. Ф., Довжук В. Г. Влияние химических реагентов на физико-химические характеристики глинистых растворов. Изв. вузов. — «Нефть и газ», 1969, № 11.

72. Паус К. Ф. и др. Аквакомплексы как понизители водоотдачи. Изв. вузов. — «Нефть и газ», 1970, № 8.

73. Птицын О. Б. Теория растворов электролитов. — «Высокомолекулярные соединения», 1962, № 5.

74. Ребиндер П. А. Структурообразование и самопроизвольное диспергирование в суспензиях. В кн. «Труды третьей всесоюзной конференции по коллоидной химии». М., изд-во АИ СССР, 1956.

75. Ребиндер П. А. Физико-химическая механика как новая область знания. Вестн. АН СССР, 1957, № 10.
76. Ребиндер П. А. Современные проблемы коллоидной химии. В кн. «Четвертая всесоюзная конференция по коллоидной химии». М., изд-во АН СССР, 1958.
77. Ребиндер П. А., Михайлов Н. В. Научные основы технологии производства новых материалов. Вестн. АН СССР, 1961, № 10.
78. Ребиндер П. А. Образование и механические свойства дисперсных структур. — «Журнал Всесоюзного химического общества им. Д. И. Менделеева», 1963, № 2.
79. Резниченко И. Н. и др. Результаты исследований работы установки УПР-Р-2 при регенерации утяжелителя из утяжеленных буровых растворов. — «Бурение», 1965, № 5.
80. Роджерс В. Ф. Состав и свойства промывочных жидкостей. М., изд-во «Недра», 1967.
81. Руди В. П., Мандельзиль А. М. Влияние полифосфатов на глинистые суспензии. — «Коллоидный журнал», 1964, № 2.
82. Руди В. П., Домбровская А. Я. Влияние нитролигнина на глинистые суспензии. — «Коллоидный журнал», 1962, № 5.
83. Саламов М. Ю. и др. Эффективность использования баритового утяжелителя. — «Бурение», 1964, № 5.
84. Сборник материалов научно-технического совета по глубокому бурению, вып. 7. М., изд-во «Недра», 1966.
85. Сеид-Рза М. К., Бабаев А. О., Шерстнев Н. М. К вопросу улучшения промывки ствола скважины. — «Азербайджанское нефтяное хозяйство», 1964, № 6.
86. Сеид-Рза М. К. и др. Причины сужений ствола и кавернообразований в бурящихся скважинах. — «Бурение», 1965, № 5.
87. Серб-Сербина Н. Н. Физико-химические основы управления механическими свойствами структур в системах глина—вода. — «Коллоидный журнал», 1958, № 5.
88. Сидоровский В. А. Влияние промывочного раствора на призабойную зону пласта. — «Нефтяное хозяйство», 1963, № 12.
89. Скальская У. Л. и др. Применение гидролизованного полиакриламида для стабилизации глинистых растворов. — «Бурение», 1964, № 7.
90. Скальская У. Л. Регулирование реологических свойств тиксотропных буровых растворов меловыми суспензиями. — «Бурение», 1970, № 3.
91. Склярская Л. Б., Скальская У. Л. Пеногаситель на основе синтетических высших жирных спиртов. — «Нефтяное хозяйство», 1965, № 7.
92. Стрелец Г. А. и др. Пластическое течение магниевых солей в скважинах. — «Нефтяное хозяйство», 1968, № 12.
93. Сухарев С. С. и др. Некоторые свойства нижнемеловых глин. — «Бурение», 1965, № 6.
94. Сухарев С. С. Стабилизация и регулирование промывочных жидкостей при бурении скважин. М., изд-во «Недра», 1966.
95. Тагер А. А. Физико-химия полимеров. М., Госхимиздат, 1963.
96. Тимохин И. М., Финкельштейн М. З. Исследование коллоидно-химических свойств препаратов и фракций карбоксиметилцеллюлозы. В сб. «Нефтехимия, переработка нефти и газа». Тр. МИНХ и ГП, вып. 28. М., Гостоптехиздат, 1960.
97. Тимохин И. М. и др. Применение серноокислых эфиров целлюлозы для стабилизации высокоминерализованных глинистых растворов. — «Нефтяная и газовая промышленность», 1970, № 3.
98. Титаренко Н. Х. и др. Обработка раствора при разбуривании цементных стаканов. — «Бурение», 1968, № 6.
99. Тищенко Д. В., Флейшер С. Органические понизители вязкости глинистых растворов. — «Журнал прикладной химии», 1962, № 3.
100. Третинник В. Ю. и др. Влияние степени замещения неорганическими катионами водорода карбоксильных групп гуминовых кислот на их адсорбционные свойства. — «Коллоидный журнал», 1969, № 1.
101. Усков И. А., Ускова Е. Т. Электрохимическое изучение бентонитовых суспензий. — «Коллоидный журнал», 1958, № 4.

102. Федоров В. С., Александров М. М. К вопросу о прихвате бурильных груб под действием гидростатического давления. Изв. вузов. — «Нефть и газ», 1966, № 4.

103. Фоменко З. Ф., Золотарева А. И., Сендюк В. П. Хвойный реагент для глинистых растворов. — «Бурение», 1963, № 5.

104. Хамраев С. С. и др. Изучение структурообразования в бентонитовых глинах методом инфракрасной спектроскопии. — «Коллоидный журнал», 1965, № 1.

105. Шамсиев А. А. Обвалы пород при бурении нефтяных и газовых скважин. Баку, Азнефтеиздат, 1955.

106. Шевалдин И. Е. Влияние степени минерализации дисперсионной среды естественных водных суспензий на качество вскрытия продуктивных горизонтов. — «Нефтяное хозяйство», 1961, № 11.

107. Шелудко А. Коллоидная химия. М., изд-во «Иностранная литература», 1960.

108. Шептала Н. Е и др. Взаимодействие хромовых солей с глинистым раствором, обработанным УЩР. — «Бурение», 1965, № 8.

109. Ятров С. Н. Естественные промысловые растворы в бурении. М., Гостоптехиздат, 1963.

110. Ятров С. Н. и др. Регулирование содержания твердой фазы в буровых растворах с помощью эжекторно-гидроциклонного устройства. — «Бурение», 1964, № 2.

111. Attapulgate: a brush heap of problems and promises. Drilling, 1959, vol. 20, No. 11.

112. Coyle A. J., Sawyer E. M. How to get the most from your attapulgate clay muds. Drilling, 1959, vol. 20, No. 9.

113. Cray G. R. Chemicals in drilling mud. The Oil Gas. J., 1958, vol. 56, No. 50.

114. New definitions for drilling classification. Petroleum Equipment and Service, 1964, vol. 27, No. 2.

115. Olchen V. An introduction to clay colloid chemistry. London, 1963.

116. Park A., Lummus J. L. Drilling fluid treatment to reduce differential pipe sticking and improve hole stability. Oil in Canada, vol. 15, 1962, No. 4.

117. Scanley C. S. Acrylic polymers as drilling mud additives. World Oil, 1959, vol. 149, No. 1.

118. Smith R. J. New developments in gypmuds. World Oil, 1958, vol. 147, No. 6.

СО Д Е Р Ж А Н И Е

| | Стр. |
|---|------|
| Введение | 3 |
| Классификация и свойства промывочных жидкостей | 5 |
| Промывочные жидкости как дисперсные системы | 5 |
| Назначение промывочных жидкостей и их классификация | 10 |
| Определение основных параметров промывочных жидкостей | 19 |
| Дополнительные методы анализа | 29 |
| Анализ фильтратов промывочных жидкостей на водной основе | 35 |
| Механизм действия химических реагентов | 43 |
| Водорастворимые полимеры как химические реагенты | 43 |
| Исследование физико-химических процессов, происходящих в глинистых растворах | 47 |
| Понижители вязкости и понижители водоотдачи | 59 |
| Химические реагенты и их свойства | 63 |
| Классификация химических реагентов | 63 |
| Неорганические мономеры и полимеры | 69 |
| Химические реагенты на основе гуминовых кислот | 75 |
| Понижители водоотдачи на основе акриловых полимеров (гипан, К-4, метас, ГППА, РС-2) | 83 |
| Химические реагенты из материалов растительного происхождения (КМЦ, СЦ, целлозан, крахмальный декстран, водорослевый) | 86 |
| Лигносульфонаты (ССБ, КССБ, ХССБ, ФХЛС) | 97 |
| Окисленные лигнины (нитролигнин и хлорлигнин) | 102 |
| Суил (сульфированный нитролигнин) | 105 |
| Понижители вязкости фенольного и растительного происхождения | 111 |
| Поверхностно-активные вещества | 114 |
| Использование ПАВ в бурении | 114 |
| Свойства ПАВ | 119 |
| Краткая характеристика ПАВ | 123 |
| Пеногасители | 128 |
| Глины, глинопорозки и утяжелители | 132 |
| Физико-химические свойства глинистых пород | 132 |
| Технологическая характеристика глин | 138 |
| Утяжелители | 143 |
| Вода и естественные растворы | 150 |
| Условия и опыт применения воды в качестве промывочной жидкости | 150 |
| Водные растворы хлористого кальция | 154 |
| Естественные растворы | 157 |
| Меловые растворы | 162 |
| Глинистые растворы на пресной воде | 165 |
| Физико-химические свойства глинистых растворов | 165 |
| Облегченные промывочные жидкости | 170 |

| | |
|---|-----|
| Неутяжеленные глинистые растворы с нормальной концентрацией глины | 175 |
| Утяжеленные глинистые растворы на пресной воде | 179 |
| Глинистые растворы для разбуривания соленосных пород | 186 |
| Условия залегания и свойства соленосных пород | 186 |
| Безглинистые соленасыщенные промывочные жидкости | 189 |
| Пальгорскитовые глинистые растворы | 193 |
| Солестойкость глин и химических реагентов | 199 |
| Глинистые растворы с комбинированной химической обработкой | 205 |
| Промывочные жидкости для бурения в условиях высокой температуры | 211 |
| Температура промывочных жидкостей | 211 |
| Высокотемпературная коагуляция глинистых растворов | 218 |
| Химическая обработка глинистых растворов при высокой температуре | 221 |
| Хроматные глинистые растворы | 224 |
| Промывочные жидкости для вскрытия продуктивных пластов | 229 |
| Влияние промывочных жидкостей на продуктивные пласты | 229 |
| Влияние промывочных жидкостей на дебит скважин | 233 |
| Влияние промывочных жидкостей на дебит скважин в трещиноватых породах | 240 |
| Растворы на нефтяной основе и гидрофобные эмульсии | 245 |
| Ингибированные глинистые растворы | 252 |
| Сущность процессов ингибирования. Силикатные растворы | 252 |
| Гипсовые растворы | 252 |
| Известковые растворы | 257 |
| Хлоркальциевые глинистые растворы | 264 |
| Значение качества промывочных жидкостей при бурении в различных геологических условиях | 267 |
| Требования, предъявляемые к промывочным жидкостям при разбуривании несцементированных пород | 267 |
| Устойчивость стенок скважин, сложенных глинистыми породами | 270 |
| Дифференциальные прихваты | 282 |
| Прихваты как следствие фильтрационных процессов | 285 |
| Составление программы промывочных жидкостей | 293 |
| Список литературы | 297 |

Карл Францевич Паус

БУРОВЫЕ РАСТВОРЫ
Издание второе,
переработанное и дополненное

Редактор издательства *Т. А. Ершова*
Технический редактор *А. Г. Иванова*
Корректор *Л. В. Сметанина*

Сдано в набор 18/VII 1972 г. Подписано к печати 17/I 1973 г. Т 01142. Формат 60×90¹/₁₆. Бумага № 2. Печ. л. 19,0. Уч.-изд. л. 20,0. Тираж 3500 экз. Заказ 427/361--5. Цена 2 р. 23 к.

Издательство «Недра», 103633.
Москва, К-12, Третьяковский проезд, д. 1/19.
Ленинградская типография № 8
«Союзполиграфпрома» при Государственном
комитете Совета Министров СССР по делам
издательств, полиграфии и книжной торговли.
190000, Ленинград, Прачечный пер., 6.