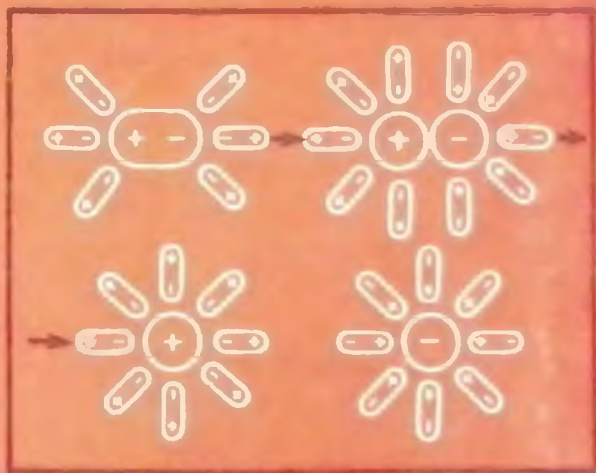


Электрическая природа осложнений в скважинах и борьба с ними



622.24 | 39619
Э-45 | Электрическая
... ..

Книга должна быть возвращена не
позже указанного здесь срока

Количество предыдущих выдач _____

2/8-855

63-1971

2005

622.24

Э-45

Электрическая
природа осложнений
в скважинах
и борьба с ними



39619

Москва "Недра" 1980

УДК 622.248.3

Электрическая природа осложнений в скважинах и борьба с ними. / А.С. Серяков, Л.К. Мухин, В.З. Лубан и др. М., Недра, 1980. 134 с.

С естественными электрическими процессами при бурении и креплении скважин связаны многие осложнения, поэтому их изучение и предотвращение на ранних стадиях имеет большое значение.

В книге приведена оценка естественного электрического поля скважин в процессе бурения и крепления. Показано его влияние на свойства промысловых и цементных растворов. Рассмотрены осложнения, аварии, имеющие электрическую природу, и методы борьбы с ними.

Изучены процессы растворения и кристаллизации, связанные с бурением в солях. Разработаны методы борьбы с кавернообразованием и повышением устойчивости хемогенных отложений. Большинство положений работы проверено на практике и рекомендуется к широкому внедрению.

Книга предназначена для специалистов буровых предприятий нефтяной и газовой промышленности. Она будет также полезна студентам нефтяных вузов и факультетов.

Табл. 17, ил. 80, список лит. — 55 назв.

Авторы: А.С. Серяков, Л.К. Мухин, В.З. Лубан, М.Х. Титоренко, И.Ю. Харис

ПРЕДИСЛОВИЕ

В процессах бурения в скважинах возникает естественное электрическое поле, зависящее от величины и знака зарядов горных пород, колонны бурильных и обсадных труб, бурового и цементного растворов.

В общем случае жидкости и твердые вещества электронейтральны. Однако они состоят из заряженных частиц: положительно заряженные — протоны и отрицательно — электроны, анионы и катионы. В полярных растворителях, например в воде, многие вещества самопроизвольно диссоциируют на ионы, сообщая таким растворам электропроводность.

При контакте между твердым телом и жидкостью наблюдается неэквивалентный обмен зарядами, и твердое тело заряжается. В жидкой фазе самопроизвольно возникает двойной электрический слой противоионов (ДЭС).

Скважину можно представить крупной электрохимической системой. Одним из ее электродов являются горные породы, другим — бурильная или обсадная колонна, электролитом — промывочный или цементный раствор. Так как скважины не вертикальны и трубы на отдельных участках контактируют со стенкой, возникают локальные замкнутые гальванические элементы. Электрический ток в них появляется в результате электрохимических процессов, протекающих на электродах.

С электродвижущими силами (э.д.с.) в кольцевом пространстве связаны различные электрокинетические явления (электрофорез, катофорез, электроосмос), окислительно-восстановительные реакции и т.д. Они влияют на структурно-механические, фильтрационные, коркообразующие, коррозионные свойства буровых растворов.

Естественными электрическими процессами являются растворение и кристаллизация солей в скважинах из промывочных жидкостей при бурении хе-

могенных отложений при высоких забойных температурах. Прихваты также являются результатом взаимодействия межмолекулярных сил притяжения.

"Жизнь" скважины — это непрерывное перемещение электрических зарядов (ионов, электронов, дисперсных частиц) различных значений и видов, их поляризация, нейтрализация, образование новых зарядоносителей и т.д. С естественными электрическими процессами при бурении и креплении скважины связаны многие осложнения, поэтому их изучение и предотвращение на ранних стадиях имеют большое значение.

ПОТЕНЦИАЛОПРЕДЕЛЯЮЩИЕ ЯВЛЕНИЯ НА ГРАНИЦЕ РАЗДЕЛА ФАЗ

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ЗАРЯЖЕННЫХ ЧАСТИЦ В ЖИДКОСТИ

Все вещества состоят из заряженных частиц. Молекула воды представляет собой тетраэдр, в вершине которого расположены заряды: положительный — водорода, отрицательный — кислорода (рис. 1).

Расстояние положительных зарядов от центра атома кислорода в воде составляет $0,99-0,96 \text{ \AA}$. Так как заряды взаимодействуют под углом $104,5^\circ$, молекула воды характеризуется значительной полярностью (длина диполя $0,39 \text{ \AA}$).

Атомы и молекулы по структуре очень сложны, поэтому обычно рассматривается их упрощенная модель. Каждую полярную молекулу можно представить как электрический диполь: отрицательный полюс одной молекулы притягивается к положительному полюсу соседней молекулы. Поэтому молекулы воды могут комбинироваться по-разному (рис. 2).

Наряду с простыми молекулами вода содержит и более сложные образования, соответствующие общей формуле $(\text{H}_2\text{O})_n$. Вследствие электрических ориентационных сил молекулы сближаются и прочно притягиваются друг к другу. Одновременно происходит деформация каждой из них под действием ближе расположенного заряда. Возникающие при этом индуцированные диполи взаимодействуют аналогично постоянным диполям. Наложение индукционных сил на ориентационные связано с увеличением длины диполей и ведет к усилению межмолекулярного взаимодействия.

Бернал и Фаулер, используя данные рентгеноструктурного анализа, показали, что каждая молекула воды окружена по тетраэдру четырьмя молекулами. Самойлов [41] установил, что в жидком состоянии вода сохраняет структурный каркас льда. В структуре воды много пустот, которые могут быть больше размера молекул воды. Это позволяет распределить молекулы воды на каркасные (участвуют в четырех водородных связях) и мономерные (заполняют пустоты). Смещение молекулы воды из узла каркаса в полость приводит к частичной ее гидрофобизации, обусловленной высокой симметрией внутри полости, поэтому она слабо взаимодействует с молекулами, составляющими обрамление полости [9, 22].

По М. Аджено, вода представляет собой смесь различных кольцевых агрегатов, образованных несколькими молекулами с помощью водородных мостиков (рис. 3). Разрыв одного из них связан с нарушением других, так как состояние каждого мостика зависит от смещения электрических зарядов в соседних молекулах. Равновесие между одновременно

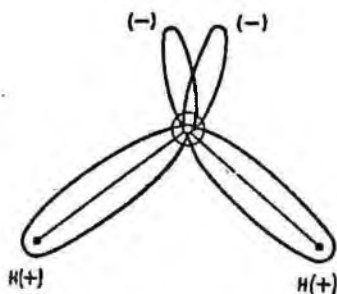


Рис. 1. Тетраэдрическая модель молекулы воды

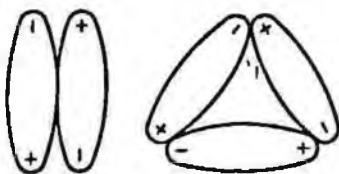


Рис. 2. Схема ассоциации полярных молекул воды

существующими кольцами зависит от термодинамических параметров системы. Анизотропность структуры воды в жидком состоянии — один из главных выводов теории М. Аджено.

Ажурность и относительная устойчивость тетраэдрического каркаса воды благоприятствует размещению в нем растворенных ионов. Согласно [10], одноатомные ионы, не сильно связывающие воду, могут как замещать молекулы воды в каркасе, так и располагаться в его пустотах. Катионы, сильно связывающие воду, нарушают взаимную упорядоченность молекул. Притяжение между ионами и молекулами воды настолько велико, что структура воды вокруг иона разрушается, а освободившиеся молекулы окружают ион в соответствии с его максимальным координационным числом. Установлено, что ионы Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} содержат в первой гидратной оболочке шесть, а ионы K^+ и Cl^- восемь молекул воды.

В [11] по рентгенографии водных растворов MgCl_2 , NiCl_2 , CoCl_2 , CuCl_2 показано, что модель гидратированного катиона является правильным октаэдром, в центре которого расположен катион металла, а в вершинах шесть молекул воды. Для Cu^{2+} октаэдр искажен.

Несферические ионы влияют на структуру воды. Чем меньше конфигурация данного иона приспособлена к вхождению в тетраэдрическую структуру воды, тем в большей степени она будет изменяться. Установлены структурная совместимость тетраэдрических ионов с водой и сильно разупорядочивающее действие треугольных ионов. Линейные ионы располагаются преимущественно в полостях каркаса воды.

У ионов с малым радиусом структура воды в гидратной оболочке более упорядочена, чем у ионов с большим радиусом.

Диссоциация полярных молекул, например HCl , протекает по схеме, показанной на рис. 4 [7, 32]. Молекулы воды, взаимодействующие с полярной молекулой, вызывают ее деформацию (поляризацию), вследствие чего она распадается на ионы. Протон (ядро атома водорода) оказывается связанным с молекулой воды в ион гидроксония (H_3O^+).

Взаимодействие между неполярными молекулами объясняется так называемыми дисперсионными силами. Их сущность заключается в сле-

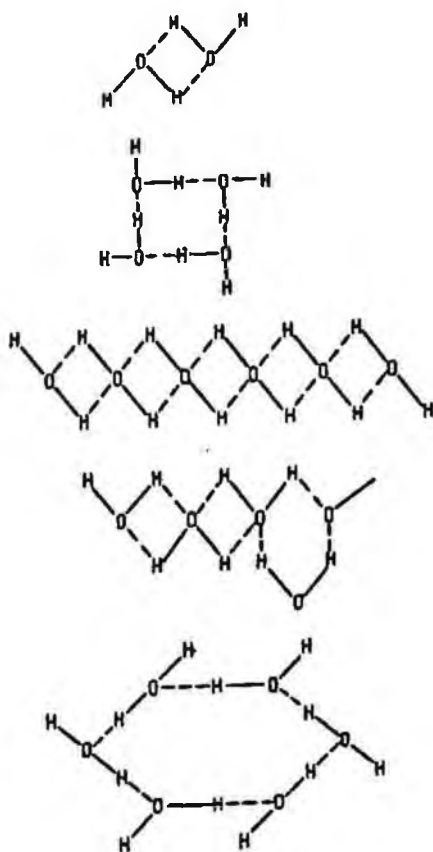


Рис. 3. Схема строения воды по М. Адмию

дующем. Из-за непрерывного вращения электронов и колебательного движения ядер в каждом из неполярных атомов всегда может быть временное смещение некоторых электронных орбит относительно ядра и обусловленное этим временное возникновение диполя. Такие диполи неизбежно будут влиять своими зарядами на соединения. Хотя дипольные ассоциации существуют очень короткое время, согласованность ориентации будет сохраняться при каждом следующем их проявлении.

При взаимодействии между полярной и неполярной молекулами под действием нескомпенсированного заряда происходит деформация электронного облака неполярной молекулы и возникает индуцированный диполь, который взаимодействует с полярной молекулой, т.е. возникает связь типа постоянный диполь — индуцированный диполь.

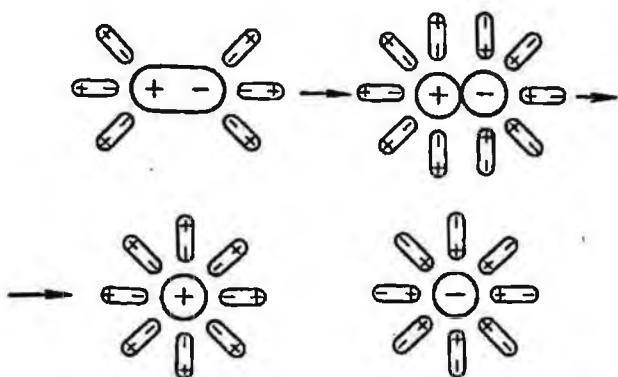


Рис. 4. Схема диссоциации полярных молекул в воде

Все рассмотренные выше виды взаимодействия молекул называются межмолекулярными (или силы Ван-дер-Ваальса) и являются электрическими. В отличие от кулоновских межмолекулярные силы проявляются только при притяжении. Силы Ван-дер-Ваальса могут слагаться из трех компонентов: диполь-дипольное взаимодействие (силы Кeesома), индукционное взаимодействие (силы Дебая), дисперсионное взаимодействие (силы Лондона).

При сближении частиц начинает сказываться взаимное отталкивание их внешних электронных слоев. Расстояние между центрами частиц, при котором притяжение уравновешивается отталкиванием, отвечает устойчивому равновесию и является характерным для пространственной структуры.

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ЗАРЯЖЕННЫХ ЧАСТИЦ В ТВЕРДОМ ТЕЛЕ

Изучение твердых тел методами физико-химического анализа позволило установить расположение отдельных атомов, ионов или молекул в определенных геометрических узлах и создать строгую модель кристаллов.

Основы современной кристаллохимии заложены в трудах Ю.В. Вульфа, В. Брэгга, В. Гольдшмидта, Л. Полинга, Д. Бернала, А.В. Шубникова, Н.В. Белова, Г.Б. Бокия и других ученых [47].

Учитывая особенности распределения электронной плотности в решетке, физические и химические свойства, типы связи в твердых телах можно разделить на ионный, металлический, ковалентный (молекулярный), вандерваальсовский (остаточный), водородный (рис. 5). Ионная связь характерна, например, для каменной соли (рис. 6). В ее кристалле атом

Рис. 5. Распределение электронов в различных типах связи:

а — ионная; б — ковалентная; в — ван-дерваальсовская; г — металлическая

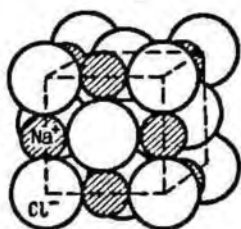
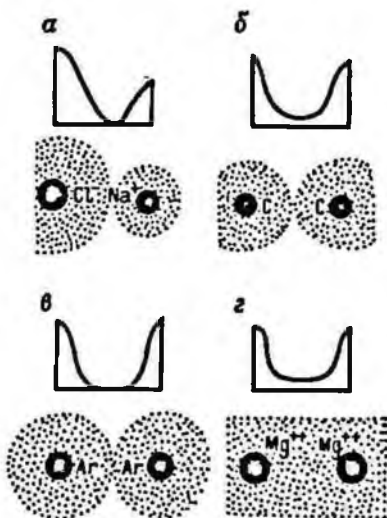


Рис. 6. Распределение ионов в кристалле NaCl

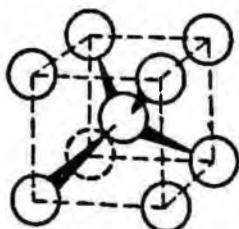


Рис. 7. Ковалентная связь в кристалле алмаза

натрия отдает электрон и становится положительно заряженным ионом, атом хлора получает электрон и заряжается отрицательно. Разноименные ионы электростатически притягиваются.

Ковалентная связь между атомами в молекуле осуществляется парами обобщенных электронов. Это придает большую устойчивость кристаллическим структурам, например алмазу (рис. 7).

Ван-дерваальсовские межмолекулярные силы обусловлены особенностями строения электронных оболочек. Такие связи в сочетании с другими характерны для некоторых природных минералов, например, для ковалентита $Al_4(OH)_2[Si_4O_{10}]$, монтмориллонита $(AlMg)_2[Si_4O_{10}] \cdot x OH \cdot nH_2O$, пирофиллита $Al_2O_3 \cdot 4SiO_2 \cdot H_2O$. Ван-дерваальсовская

связь осуществляется между пакетами в структуре, внутри же пакетов наблюдается преимущественно ионная связь.

Водородные связи играют большую роль в ряде природных минералов, таких как "кислые" силикаты. Они возникают в результате взаимодействия атома водорода одной молекулы или ее радикала (в радикале водород обычно связан с атомом кислорода или азота) с атомом азота, кислорода, фтора, хлора соседних молекул.

Для металлов характерна структура, которая содержит нейтральные и ионизированные атомы. В металле существуют два вида заряженных частиц — положительные ионизированные атомы и отрицательные электроны. В металлической структуре непрерывно осуществляется обмен электронами и всегда имеется некоторое количество свободных электронов, т.е. не принадлежащих в данный момент каким-либо определенным атомам.

Электроны свободно перемещаются по всему металлическому кристаллу. Последний можно рассматривать как пространственную решетку из нейтральных атомов и положительных ионов, находящихся в атмосфере "электронного газа". Связь в металле следует рассматривать с учетом атомов твердого тела как единого целого, считая, что валентные электроны атомов принадлежат всему кристаллу.

Многие свойства металлов можно объяснить с помощью теории "свободного электрона" Друде, согласно которой положительно заряженные ионы образуют кристаллическую решетку металла, погруженную в "электронный газ". Устойчивость системы обусловлена электростатическим взаимодействием между ионами и электронами.

В настоящее время установлено наличие во многих кристаллах одновременно двух или даже нескольких типов химических связей. Например; у кристаллов с так называемой сложной структурой в пределах отдельных слоев действуют более сильные ионные или ковалентные связи, а между слоями — остаточные или поляризованные связи.

В кристаллах вследствие теплового движения атомы могут "покидать" свои места, что приводит к появлению дислоцированного атома и образованию свободного места в решетке [50]. Степень диссоциации кристаллической решетки зависит от температуры и давления. Свободные места и дислоцированные атомы перемещаются в кристаллической решетке. В результате атомы блуждают по всему кристаллу, постепенно перемешиваясь. Это доказано при исследовании самодиффузии методом радиоактивных изотопов.

ПРИЧИНЫ ВОЗНИКНОВЕНИЯ СКАЧКА ПОТЕНЦИАЛОВ НА ГРАНИЦЕ РАЗДЕЛА ФАЗ

При контакте твердого тела с жидкостью между ними, как правило, наблюдается неэквивалентный обмен зарядами, что приводит к потере электронейтральности, и твердые тела заряжаются [6]. Заряд иона относительно велик, а электрическая емкость на границе между твердым те-

лом и раствором мала, поэтому при переходе даже небольшого количества ионов на границе раздела фаз возникает значительная разность потенциалов. При этом в поверхностных слоях каждой из фаз концентрируются электрические заряды, равные по величине, но противоположные по знаку. В жидкой фазе формируется двойной электрический слой противоионов (ДЭС).

Поверхностные заряды образуются двумя способами — ионизацией и адсорбцией [15]. Примером ионизации могут служить процессы, протекающие на границе раздела с металлом и водным раствором. Металлы, незначительно растворяясь в воде, посылают в раствор гидратированные положительно заряженные ионы. В металле остается избыток электронов, и он заряжается отрицательно.

У труднорастворимых веществ, способных диссоциировать, некоторые ионы могут переходить в раствор. Так, при поверхностной гидратации кварца образуются кремниевые кислоты, способные диссоциировать с образованием ионов водорода, составляющих внешнюю оболочку ДЭС (рис. 8) [4]. Если в растворе присутствуют другие катионы, например Na^+ или Ca^{2+} , то они могут частично замещать протон. Подобное происхождение имеет ДЭС на поверхности глинистой частицы за счет диссоциации гидросиликатов (рис. 8).

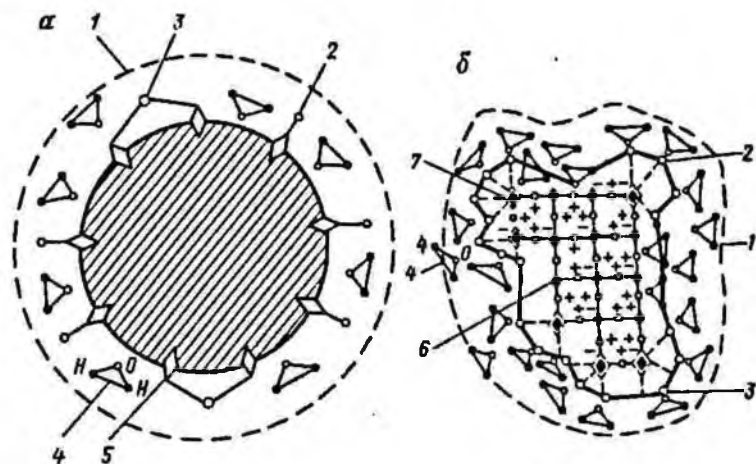
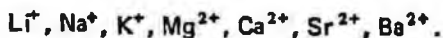


Рис. 8. Двойной электрический слой вокруг частицы горной породы:

а — кварц (SiO_2); *б* — глинистый минерал; 1 — границы ДЭС; 2, 3 — обменные соответственно одновалентные (Na^+ , K^+ , H^+ и др.) и двухвалентные (Ca^{2+} , Mg^{2+} и др.) катионы; 4 — молекулы воды; 5 — анионы HSiO_3 кристаллической решетки SiO_2 ; 6, 7 — анионы кристаллической решетки алюмосиликата с насыщенными и ненасыщенными связями.

Примером потери электронейтральности является адсорбция ионов или ориентация полярных молекул воды на поверхности твердого тела.

Величина адсорбции зависит от радиуса гидратированного иона и его валентности. Чем больше радиус и ниже валентность, тем меньше адсорбируется катионов. Например, при обменной адсорбции ионов Na^+ и Ca^{2+} последний будет более интенсивно вытеснять первый из двойного слоя. Поэтому катионы можно расположить в следующий ряд:



Согласно правилу Паннета—Фаянса, на границе раздела фаз адсорбируются те ионы, которые будут образовывать труднорастворимые соединения с противоположно заряженными ионами решетки. Поэтому можно предугадывать знак заряда твердой фазы [8].

Предположим, что имеем кристалл углекислого кальция CaCO_3 в водном растворе, содержащем ионы Ca^{2+} , CO_3^{2-} , HCO_3^- , Na^+ , H^+ и OH^- (довольно распространенный случай в практике бурения меловыми растворами). Потенциалообразующими ионами CaCO_3 являются Ca^{2+} и CO_3^{2-} (общие ионы). При избытке ионов CO_3^{2-} они адсорбируются, достраивают кристаллическую решетку, и поверхность CaCO_3 заряжается отрицательно. Остальные ионы (H^+ , Na^+) не образуют с противоположно заряженными ионами углекислого кальция нерастворимых соединений, поэтому они составляют наружную часть двойного электрического слоя. Если в растворе имеется избыток Ca^{2+} (высококальцие-

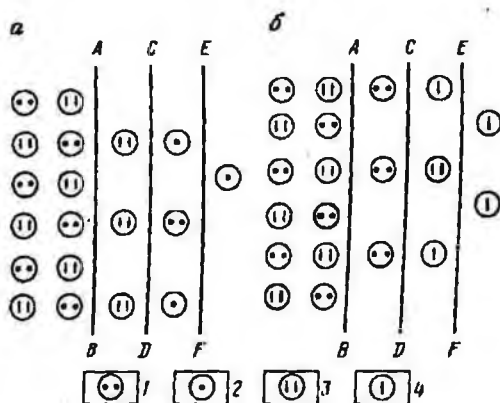


Рис. 9. Схема образования двойного электрического слоя на поверхности углекислого кальция в растворе:

a — с избытком CO_3^{2-} ; *b* — с избытком Ca^{2+} ; линия *AB* — граница неизменной решетки CaCO_3 ; линия *CD* отделяет слой ионов, адсорбированных на кристаллической решетке и определяющих знак заряда твердой частицы, от слоя противоположно заряженных ионов в растворе; линия *EF* — граница первого слоя противоионов

1 — Ca^{2+} ; 2 — Na^+ , H^+ ; 3 — CO_3^{2-} ; 4 — OH^- , HCO_3^-

вмеловые растворы), то CaCO_3 заряжается положительно, а CO_3^{2-} и HCO_3^- принимают участие в построении наружного слоя противоионов (рис. 9) [8].

Знак заряда поверхности тесно связан с явлением обмена ионами. При обмене катионов поверхность заряжается отрицательно, анионов — положительно. В кислой области идет обмен анионов, в щелочной — катионов [8].

ДВОЙНОЙ ЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ СЛОЙ (ДЭС)

Первая теория ДЭС была разработана Р.А. Колли и Гельмгольцем [1, 6]. Двойной электрический слой рассматривался как плоский конденсатор (рис. 10). Толщина ДЭС принимается равной радиусу ионов и составляет 10^{-8} см. Это дает возможность рассчитать емкость ДЭС. В теории Гельмгольца не учитывается изменение свойств ДЭС при изменении температуры и концентрации электролита, а также не предполагается существование электрокинетического потенциала ζ .

По теории Л. Гуи и Д. Чэпмена, противоионы не могут быть сосредоточены только у межфазной поверхности. Структура ДЭС определяется совместным воздействием электрического поля заряженной поверхности и теплового движения. Электрическое поле притягивает противоионы к границе раздела фаз, а тепловое движение расширяет их в объеме жидкости. С увеличением расстояния от заряженной поверхности напряженность электрического поля уменьшается, поэтому концентрация противоионов снижается. Из этого следует, что вместо скачкообразного изменения потенциала непосредственно у межфазной границы наблюдается постепенный переход от потенциала одной фазы к потенциалу другой (рис. 11) [1].

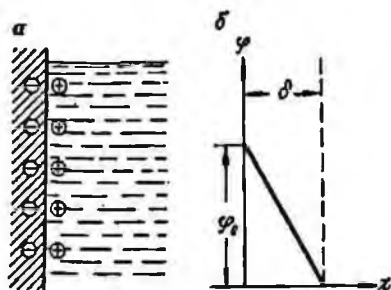


Рис. 10. Строение ДЭС по Гельмгольцу:

а — схема распределения ионов в двойном электрическом слое; б — изменение потенциала в зависимости от расстояния от поверхности в глубь раствора; δ — толщина слоя; φ_0 — термодинамический потенциал

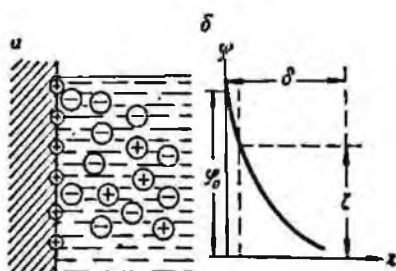


Рис. 11. Строение ДЭС по Гуи—Чэпмену.

Обозначения те же, что на рис. 10

Теория Гуи—Чэпмена позволяет объяснить электрокинетические явления и различие электрокинетического и термодинамического потенциалов. Однако в ней не учитывается размер ионов, и она не объясняет явления перезарядки под действием электролитов. Кроме того, в теории не учитываются специфика адсорбции ионов и дискретное строение внутренней оболочки ДЭС, а также она не дает четкого представления о потенциале ζ .

О. Штерн предположил, что часть ионов внешней оболочки прочно адсорбирована на твердой поверхности и образует ДЭС. Остальные ионы распределены в диффузной части, которая простирается в глубину раствора и достигает относительно больших величин.

В гельмгольцевской части ДЭС ионы могут адсорбироваться в таком количестве, что не только нейтрализуют заряд твердой поверхности, но и перезаряжают ее. В результате характер падения потенциала в ДЭС в корня изменится φ и ζ могут иметь обратные знаки (рис. 12). В то же время термодинамический потенциал φ остается неизменным, так как чужеродные ионы не способны дотраивать кристаллическую решетку твердой фазы. Под действием тока видимое смещение слоев жидкости происходит в толще диффузного слоя на некотором расстоянии от поверхности раздела, большем ионного радиуса.

Теория Штерна объясняет влияние концентрации и природы ионов на строение ДЭС, а также природу электрокапиллярных и электрокинетических явлений. Однако она не учитывает взаимодействие заряженных

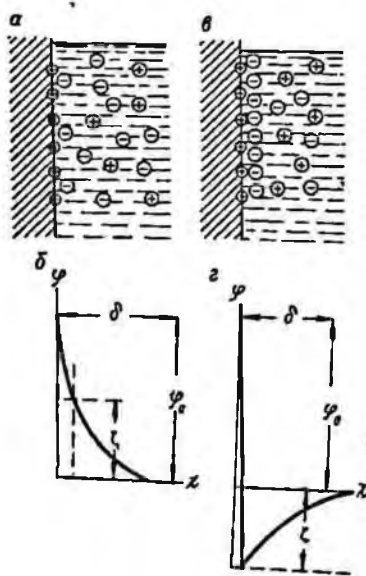


Рис. 12. Строение ДЭС по Штерну:

a и *b* — схема распределения ионов в двоичном электрическом слое; *б* и *г* — изменение потенциала в зависимости от расстояния от поверхности в глубину раствора; *a* и *б* — растворы поверхностно-инертных электролитов; *в* и *г* — растворы с поверхностно-активными анионами

частиц в ДЭС, в ней неверное допущение о независимости адсорбционного потенциала от концентрации электролита. отождествление плоскости локализации электрических центров специфически адсорбированных ионов с плоскостью, служащей границей диффузионного слоя, дает неправильные величины смещения точки нулевого заряда для различных ионов.

Чтобы объяснить большой сдвиг точки нулевого заряда, Грэм сделал допущение, что в ДЭС имеются две плоскости Гельмгольца с различным потенциалом: внешняя и внутренняя. Таким образом, согласно различным представлениям, ДЭС можно разделить на три части [14]:

1) на межфазной границе находится слой специфически адсорбированных без гидратных оболочек ионов (внутренний слой Гельмгольца);

2) противоионы расположены во внешней части слоя Гельмгольца на определенном расстоянии от межфазной границы; в этом слое потенциал снижается на определенную величину;

3) к внешней части слоя Гельмгольца примыкает диффузный электрический слой.

Все теории ДЭС не учитывают дискретного характера ионных зарядов оболочки, связанного с вытеснением имеющегося на поверхности иона при специфической адсорбции, т.е. сначала должно возникнуть свободное место, на котором затем адсорбируется новый ион. Дальнейшие работы по совершенствованию теории строения ДЭС в этом направлении проводились О.А. Есиным, В.Ф. Марковым, Б.В. Эршлером, В.А. Кирьяновым, В.С. Крыловым, В.Т. Левичем и другими [23, 45].

Для расчетов двойного электрического слоя по Гельмгольцу обычно используют известные из физики формулы плоского конденсатора. Распределение противоионов в диффузной части ДЭС Гуи-Чэпмена описывается с помощью трех основных уравнений: Пуассона, Больцмана и уравнения для объемной плотности зарядов. Для расчетов ДЭС по Штерну применяется метод, принятый при выводе изотермы адсорбции Ленгмюра, т.е. количественные расчеты двойного электрического слоя имеют фундаментальную основу [6].

Поверхностный заряд σ в двойном электрическом слое Гельмгольца вычисляется по формуле

$$\sigma = \frac{D}{4 \Pi \delta} \varphi_0, \quad (1)$$

где D — диэлектрическая проницаемость среды между оболочками; φ_0 — разность потенциалов между дисперсной фазой и раствором; δ — расстоянием между оболочками.

В ДЭС Гуи-Чэпмена количество противоионов по мере увеличения расстояния от границы раздела уменьшается, а число ионов, заряженных одноименно с твердой поверхностью, увеличивается по закону Больцмана

$$C_+ = C_- e^{\frac{Fz\varphi_k}{RT}}, \quad (2)$$

$$C_+ = C_- e^{-\frac{Fz\varphi_k}{RT}}, \quad (3)$$

где C_- — концентрация электролита на бесконечно большом расстоянии от твердой фазы, соответствующая $\varphi_- = 0$; F — число Фарадея; z — заряд иона; R — газовая постоянная; T — абсолютная температура.

В случае $C_{+-} = C_{--} = C_-$, $z = 1$ объемная плотность заряда в точке диффузного слоя

$$\sigma = F(C_+ - C_-) = FC_- \left(e^{-\frac{F\varphi}{RT}} - e^{-\frac{F\varphi}{RT}} \right). \quad (4)$$

Толщина ионной атмосферы $1/\kappa$ из теории сильных электролитов

$$\frac{1}{\kappa} = \sqrt{\frac{DRT}{8\pi F^2 \sum C_i z_i^2}} \quad (5)$$

($C_i z_i$ — соответственно концентрация и величина заряда ионов).

Из уравнения вытекает, что ионная атмосфера должна быть тем тоньше, чем выше концентрация ионов, находящихся в растворе, и чем выше их заряд. Из теории Гуи—Чапмена после совместного решения уравнений Пуассона, Больцмана и объемной плотности зарядов получим [6]

$$\frac{d\varphi}{dx} = -\sqrt{\frac{8\pi RT C_-}{D}} \left(e^{-\frac{Fz\varphi}{2RT}} - e^{-\frac{Fz\varphi}{2RT}} \right). \quad (6)$$

Это уравнение показывает, что концентрация противоионов падает с увеличением расстояния от поверхности, причем толщина диффузного слоя убывает обратно пропорционально $\sqrt{C_-}$ и что при равной концентрации большее воздействие на толщину диффузного слоя оказывают ионы, валентность которых выше.

В теории Штерна величина заряда σ на твердой поверхности равна сумме зарядов ионов, находящихся в слое Гельмгольца σ_1 , и заряда диффузной части двойного слоя σ_2 , т.е.

$$\sigma = \sigma_1 + \sigma_2 \quad (7)$$

(σ_1, σ_2 вычисляются по методам, применяемым для вывода изотермы адсорбции Ленгмюра).

В результате получается

$$\sigma = Fz\Gamma_{\max} \left[\frac{1}{1 + \frac{1}{C_-} e^{\frac{\theta_+ + Fz\varphi\delta}{2RT}}} - \frac{1}{1 + \frac{1}{C_-} e^{\frac{\theta_- - Fz\varphi\delta}{2RT}}} \right] +$$

$$+ \sqrt{\frac{DRTC_m}{2\pi}} \left(\frac{Fz \varphi \delta}{2RT} - \frac{Fz \varphi \delta}{2RT} \right), \quad (8)$$

где θ_{+}, θ_{-} — специфические адсорбционные потенциалы для положительных и отрицательных ионов; Γ_{\max} — максимальная адсорбция.

Так как первый член суммы в квадратных скобках изменяется при изменении концентрации значительно, чем второй, то при разбавлении σ_1 будет уменьшаться быстрее, чем σ_2 структура слоя будет приближаться к модели Гуи—Чэпмена, а при увеличении концентрации — к модели Гельмгольца. В зависимости от практических целей при расчете двойного электрического слоя можно выбирать любую из предложенных методик.

39619

ЕСТЕСТВЕННОЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКОЕ ПОЛЕ БУРЯЩИХСЯ СКВАЖИН

Естественное электрическое поле бурящихся скважин зависит от величины и знака зарядов бурильных (обсадных) труб и горных пород.

Потенциал горных пород складывается из диффузионных, диффузионно-адсорбционных (мембранных Доннана), окислительно-восстановительных, фильтрационных (течения), седиментационных (Дорна), температурных, теллурических и блуждающих потенциалов.

Величина электродного потенциала бурильных и обсадных колонн зависит от внешних и внутренних факторов. К внутренним относятся: химический состав труб, структура, состояние поверхности; к внешним — состав и концентрация электролита, температура, давление, механические напряжения и деформации, трибополяризация и другие процессы.

ПРИБОРЫ И АППАРАТУРА ДЛЯ ИЗМЕРЕНИЯ ЭЛЕКТРОДНЫХ ПОТЕНЦИАЛОВ

В электрохимических элементах часто приходится изучать процессы, протекающие на одном электроде, поэтому его сочетают с другим, дающим определенный и хорошо воспроизводимый скачок потенциала. На практике для сравнения применяют водородный, каломельный, хлоросеребряный и другие электроды [1, 45].

Индикаторный электрод и электрод сравнения, погруженные в соответствующие растворы, образуют гальванический элемент. Для определения э.д.с. таких электродных пар в практике потенциометрического анализа используют компенсационный и некомпенсационный методы [3]. Первый основан на уравнивании двух противоположно направленных электродвижущих сил.

Большое распространение получили ламповые потенциометры. Принцип измерения э.д.с. в них основан на усилении тока с помощью катодной лампы. На этом принципе построен блок высокоомного вольтметра потенциостата П-5827, широко применявшегося нами для измерений электродного потенциала. Блок состоит из усилителя постоянного тока с преобразователем, источника компенсационного напряжения и источника питания.

Преимущество катодных (ламповых) вольтметров заключается в возможности непрерывного измерения э.д.с., меняющихся во времени. При этом на осциллографе или регистраторе можно непосредственно записывать $E = f(\tau)$ и $E = f(I)$, если напряжение или сила поляризующего тока изменяются во времени по какому-либо закону.

К потенциометрам, работающим по методу компенсации, относятся П-4, П-6, ПК-4, ППМ-03М1, ППТВ-1, ППТН-1, Р-304, Р-307 и микровольтметр В2-11, также применявшийся в наших исследованиях. Преимущество компенсационного метода заключается в том, что измерения э.д.с. точны и свободны от ошибок, связанных с сопротивлением элемента или его поляризацией.

При некомпенсационном потенциометрическом методе измерения э.д.с. гальванического элемента определяется непосредственно чувствительными приборами, последовательно с которыми включается большое и точно известное сопротивление.

При включении измерительного прибора в сеть гальванического элемента необходимо, чтобы внешнее сопротивление цепи R было во много раз больше внутреннего R_2 . Тогда на основании закона Ома $E = I(R_1 + R_2)$ о напряжении между электродами элемента можно судить по силе тока.

Особый интерес представляют специальные ламповые установки, которые служат для измерения разности потенциалов в электролитических ячейках с очень высоким сопротивлением. Ламповые схемы предназначены для усиления малых токов, например, при использовании стеклянных высокоомных электродов при определении концентрации водородных ионов и т.д. К ламповым приборам, работающим по некомпенсационному методу, относятся ЛП-5, ОП-58, ЛПМ-60, ЛПУ-01, рН-262 и др. Подробное описание и правила эксплуатации таких приборов помещены в специальных инструкциях.

В наших исследованиях электродного потенциала применялась специальная электрохимическая ячейка (рис. 13). Она состоит из индикаторного и сравнительного электродов, соединенных через электролитический ключ, заполненный насыщенным раствором хлористого калия. В качестве индикаторных электродов применялись металлические образцы из материала обсадных или бурильных труб (сталь марки 40ХН,

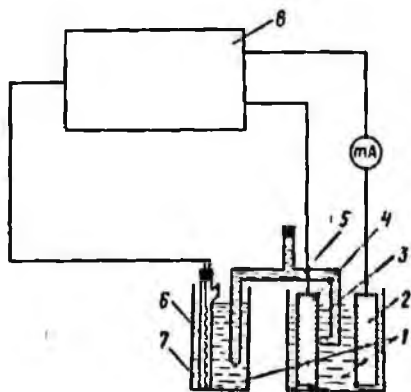


Рис. 13. Электрическая схема для изучения процессов, протекающих на электродах:

1 — электрохимическая ячейка; 2 — вспомогательный электрод; 3 — исследуемый раствор; 4 — индикаторный (рабочий) электрод; 5 — электролитический ключ; 6 — каломельный электрод; 7 — насыщенный раствор КСI; 8 — потенциостат П-6327

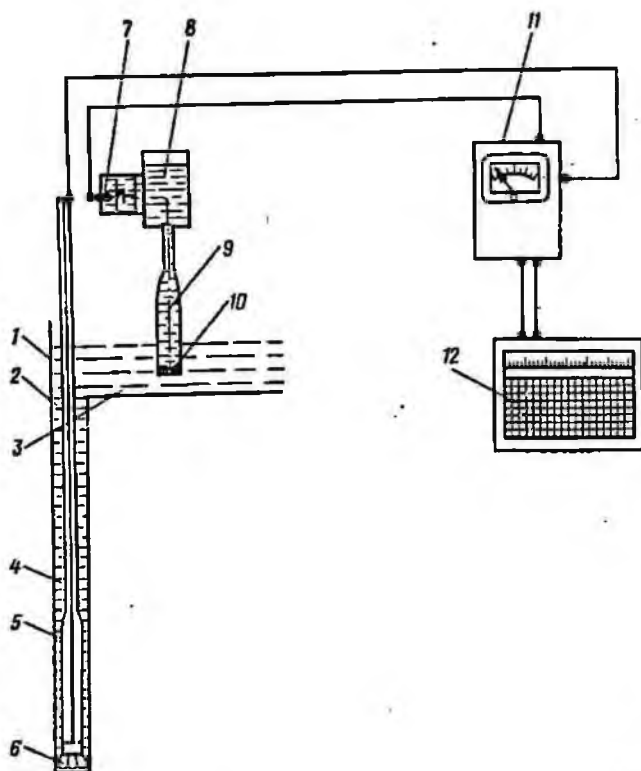


Рис. 14. Электрическая схема измерений электродного потенциала бурильных или обсадных колонн в скважине:

1 — скважина; 2 — буровой (тамповый) раствор; 3 — желоб; 4 — бурильные (обсадные) трубы; 5 — забойный дегазатор; 6 — долото; 7 — хлоросеребряный электрод сравнения; 8 — емкость, заполненная насыщенным раствором KCl; 9 — электролитический контакт; 10 — пористая перегородка; 11 — показывающий высокоомный микровольтметр В2-11; 12 — записывающий прибор

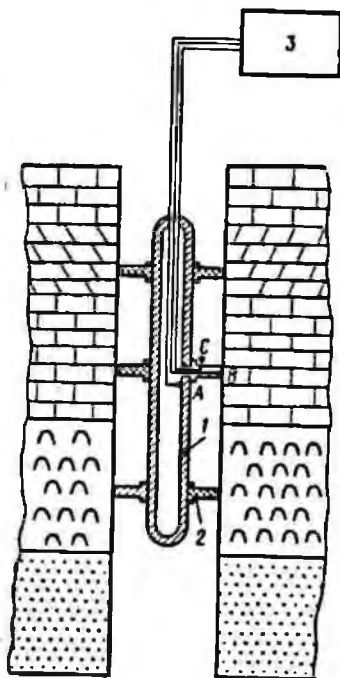
сплав Д16Т), в качестве сравнительных — каломельный и хлоросеребряный электроды. Для получения сопоставимых величин результаты измерений пересчитывали по водородному электроду, общепринятому за нулевой.

Э.д.с. электродных пар измеряли компенсационным методом с помощью высокоомного микровольтметра В2-11 или потенциостата П-5827М. Потенциостат позволяет изучать не только потенциалы, но и процессы, протекающие на электродах при поляризации током.

В производственных условиях используется схема, показанная на рис. 14. Здесь роль индикаторного электрода выполняет колонна буриль-

Рис. 15. Схема прибора для измерения э.д.с. в затрубном пространстве скважины:

- 1 — труба (сталь 40ХН или сплав Д16Т);
2 — центрирующие резиновые элементы;
3 — каротажная станция



ных или обсадных труб, сравнительного — хлоросеребряный электрод. Цепь замыкается также с помощью электролитического ключа, заполненного насыщенным раствором хлористого калия. Э.д.с. системы измеряется высокоомным микровольтметром В2-11 и записывающим потенциометром, смонтированным на автомашине.

Данная схема позволяет оценить электродный потенциал колонн труб на устье скважины. Измеряя разность потенциалов между устьем и любой точкой колонны, с помощью каротажной станции можно определить абсолютную величину электродного потенциала в любом месте колонны.

Для оценки электрического поля в затрубном пространстве скважины разработан специальный каротажный прибор (рис. 15). Он представляет собой трубу из стали 40ХН или сплава Д16Т, являющуюся одним из электродов С. Второй электрод В прижимается к стенке скважины, третий А установлен в затрубном пространстве. Прибор центрируют в скважине с помощью резиновых элементов. При подъеме прибора каротажной станцией записывается разность потенциалов между точками А и В на любом участке ствола скважины, которая характеризует напряженность поля между металлическими трубами и стенкой.

ЭЛЕКТРОДНЫЙ ПОТЕНЦИАЛ БУРИЛЬНЫХ И ОБСАДНЫХ КОЛОНН

При бурении и креплении скважин промывочные и тампонажные растворы подвергаются различным физико-химическим воздействиям. Перепады температур и давлений между устьем и забоем могут достигать соответственно 200°C и 1000 кгс/см^2 . Растворы обрабатываются химическими реагентами органического и неорганического происхождения, в них попадают пластовые воды, выбуренные породы. Концентрация водородных ионов может изменяться в пределах 6—12.

В качестве дисперсионной фазы промывочных и тампонажных растворов применяются самые различные вещества: глина, мел, зола, шлак, портландцемент, песок, барит, гематит, гидроокиси кальция, магния, железа и т.д.

При бурении, креплении, спуско-подъемных операциях наблюдается течение жидкости относительно поверхности бурильных и обсадных труб. Скорости потока в гидромониторных насадках могут достигать 150 м/с , течения в трубах и затрубном пространстве $0,8\text{--}2,5\text{ м/с}$, частота вращения долота — $300\text{--}1000\text{ об/мин}$. Все изложенные факторы влияют на величину электродного потенциала бурильных и обсадных труб.

В качестве дисперсионной среды буровых и тампонажных растворов в основном применяется вода. Металлический электрод, незначительно растворяясь в воде, отдает положительно заряженные ионы Fe^{3+} или Al^{3+} . В металле остается избыток электронов, и он заряжается отрицательно. Величина заряда зависит от химического состава металла электрода и дисперсионной среды.

Электродные потенциалы материала бурильных труб (сталь 40ХН и сплав Д16Т) зависят не только от растворимости, но и от процессов образования различных соединений на поверхности металла (окисные, галоидные и т.д.). Поэтому наблюдается изменение электродного потенциала во времени. Этот процесс изучался в воде и растворах хлористых солей.

На рис. 16 приведено изменение электродных потенциалов стали марки 40ХН и сплава Д16Т во времени в водных растворах хлористого натрия различной концентрации. Электродный потенциал становится стационарным за 3—5 ч, при этом он увеличивается на $250\text{--}300\text{ мВ}$ для стали, на $50\text{--}70\text{ мВ}$ для легкого сплава и достигает максимальных значений $900\text{--}700\text{ мВ}$ соответственно. Перед каждым опытом с поверхности удалялась пленка окислов путем зачистки образца.

Стационарный электродный потенциал исследуемых металлов зависит от химического состава и концентрации электролитов (рис. 17). Для стали марки 40ХН его абсолютная величина имеет тенденцию к снижению с появлением точек перегиба в растворах солей поливалентных металлов, а для легкого сплава носит экстремальный характер, достигая максимума при 10%-ной концентрации. По интенсивности воздействия на электродный потенциал хлориды исследуемых металлов можно поставить в следующий ряд: NaCl , KCl , CaCl_2 , AlCl_3 .

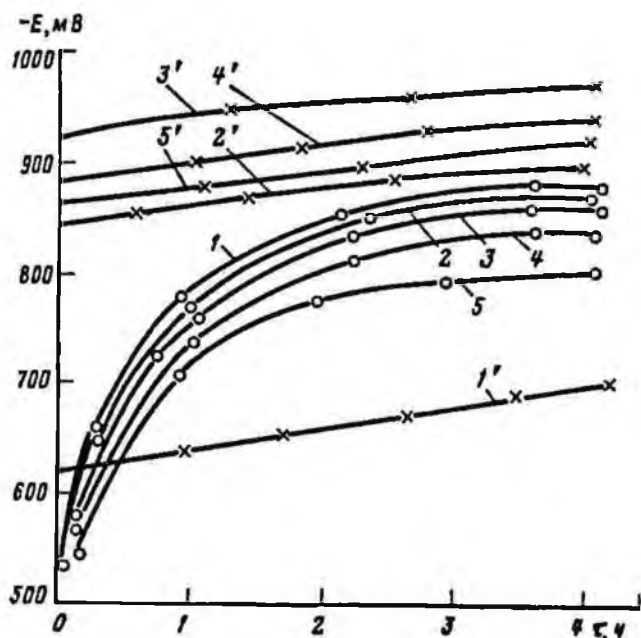


Рис. 16. График изменения электродного потенциала металла во времени:

1-5 — сталь марки 40ХН; 1'-5' — сплав Д16Т; 1,1' — дистиллированная вода; 2,2' — 5%-ный раствор NaCl; 3,3' — то же, 10%-ный, 4,4' — то же, 15%-ный; 5,5' — 20%-ный

Зависимость электродного потенциала металла от концентрации, химического состава электролита и температуры выражается уравнением Нернста [23]

$$E = E_0 - \frac{RT}{LF} \ln \frac{C_i}{K_s} \quad (9)$$

где E — э.д.с. электрода, В; E_0 — нормальный окислительно-восстановительный потенциал относительно водородного электрода сравнения; R — газовая постоянная, кулон/г·ион; в данном случае $R = 8,31$; T — абсолютная температура (в качестве стандартной принята температура 25°C или 298 К); L — валентность катиона; $F = 96500$ — число Фарадея, кулон/г·ион; C_i — концентрация катионов в растворе электролита, г·ион/л; K_s — константа Нернста, характеризующая поверхностную растворимость металла электрода в чистой воде, г·ион/л.

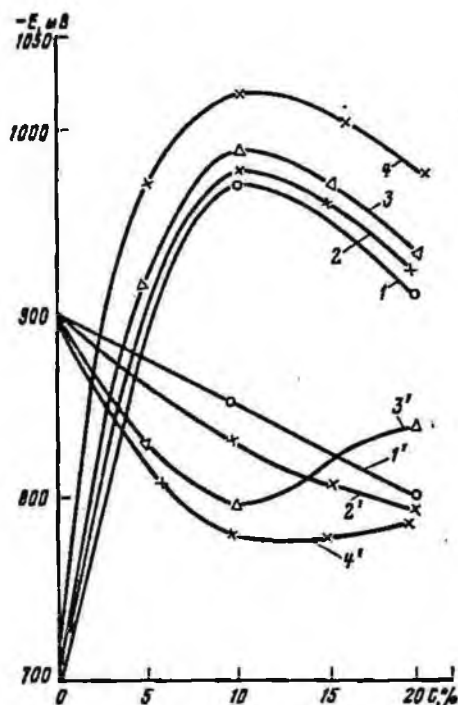


Рис. 17. Зависимость стационарного электродного потенциала от химического состава и концентрации электролитов:

1 - 4 - сплав Д16Т; 1' - 4' - сталь марки 40ХН; 1,1' - NaCl; 2,2' - KCl; 3,3' - CaCl₂; 4,4' - AlCl₃

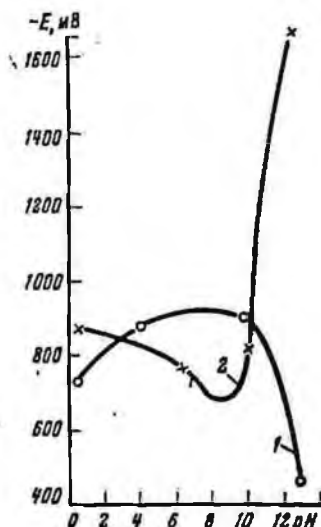


Рис. 18. График влияния pH растворов на стационарный электродный потенциал металла:

1 - сплав Д16Т; 2 - сталь марки 40ХН

Нормальные окислительно-восстановительные потенциалы E_0 в щелочной среде для железа и алюминия соответственно равны 0,877 и 2,35 В.

Повышение температуры до 80°C приводит к интенсификации всех процессов, и потенциал значительно раньше достигает стационарных значений, изменяясь на 60-100 мВ как для стали, так и для легкого сплава.

В буровых растворах концентрация водородных ионов может меняться в широких пределах. Аномальная подвижность ионов водорода и гидроксидов свидетельствует об особом механизме их движения и формирования двойного электрического слоя на границе раздела фаз. Поэтому изучено влияние pH среды на электродный потенциал металла. Добавками едкого натра и соляной кислоты к дистиллированной воде регулиро-

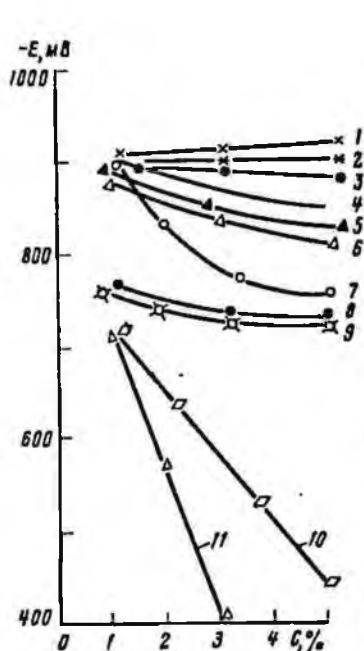


Рис. 19. Кривые влияния реагентов-стабилизаторов на электродный потенциал стали марки 40X¹¹:

1 — оксил; 2 — полиакриламид; 3 — модифицированный крахмал; 4 — КССБ; 5 — МКЦ; 6 — ССБ; 7 — карбофен; 8 — УЩР; 9 — ОЗЦ; 10 — жидкое стекло; 11 — гипан

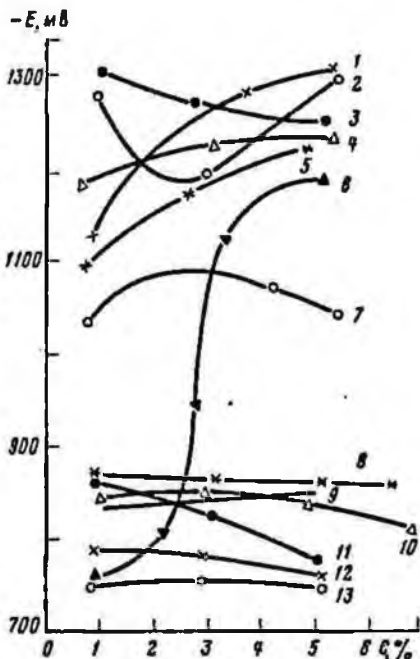


Рис. 20. Кривые влияния реагентов-стабилизаторов на электродный потенциал сплава Д16Т:

1 — УЩР; 2 — гипан; 3 — ОЗЦ; 4 — КМЦ-600; 5 — КМЦ-500; 6 — карбофен; 7 — КМЦ-400; 8 — КССБ; 9 — оксил; 10 — ССБ; 11 — жидкое стекло; 12 — модифицированный крахмал; 13 — полиакриламид

вали pH раствора. На рис. 18 приведена зависимость стационарного электродного потенциала металла от концентрации водородных ионов.

Минимум абсолютной величины электродного потенциала для легкого сплава (-650 мВ) соответствует $\text{pH} \approx 9$. При уменьшении pH отмечается постепенный рост электродного потенциала до -850 мВ, а при повышении щелочности он резко возрастает и при $\text{pH} = 12,5$ достигает -1650 мВ. Для стали при такой концентрации водородных ионов стационарный электродный потенциал имеет минимум абсолютной величины (-450 мВ), при уменьшении pH от 12 до 10 он возрастает до 700 мВ, в дальнейшем изменяется незначительно.

Исследовалось влияние органических химических реагентов-стабилизаторов для обработки промывочных жидкостей на электродный потенциал металла (рис. 19, 20). Для стали марки 40XН по интенсивности

снижения величины заряда химические реагенты располагаются в следующем порядке: силикаты, акрилаты, лигносульфонаты, производные целлюлозы, полисахариды. Для сплава Д16Т электродный потенциал имеет минимальное значение при добавке полиакриламида, затем жидкого стекла, модифицированного крахмала, лигносульфонатов и возрастает при добавке производных целлюлозы, натриевых солей гуминовых кислот и др.

Как правило, дисперсная фаза буровых растворов представлена алюмосиликатами, которые незначительно растворяются в дисперсионной среде. Поэтому в коллоидных растворах из бентонитовых глин электродный потенциал стали снижается с -900 до $-800-850$ мВ, а для сплава Д16Т, наоборот, незначительно возрастает с -700 до -750 мВ.

Установлено, что величина электродного потенциала металла зависит от химического состава электролита. При цементировании обсадных колонн применяются тампонажные растворы, состоящие в основном из кальциевых алюминатов, силикатов и алюмоферритов. Известно, что свойства твердеющего цементного раствора меняются во времени, поэтому естественно ожидать изменения электродного потенциала обсадных колонн. Действительно, анализ полученных кривых изменения электродного потенциала стали во времени показывает, что он изменяется по определенному закону, соответствующему типичным кинетическим кривым концентрации вещества в растворе при гидратации вяжущего (рис. 21). Электродный потенциал стали в тампонажном растворе может изменяться от -500 до -800 мВ в зависимости от химического состава замедлителя. Кроме того, на величину электродного потенциала влияют тип, марка цемента и время его хранения. С учетом этих условий электродный потенциал стали может колебаться от -200 до -700 мВ.

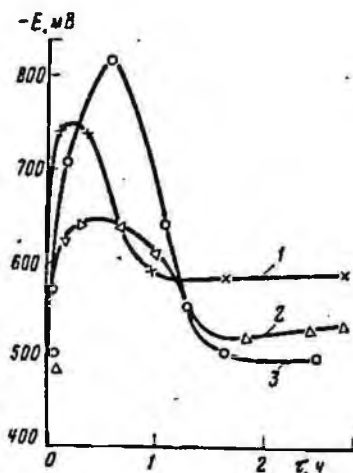


Рис. 21. График изменения электродного потенциала стали во времени при различной обработке цементного раствора:

1 — цементный раствор без добавок;
2 — то же, с добавкой 0,04% фурфурола;
3 — то же, с добавкой 0,1% СВК

При бурении скважин на электродный потенциал инструмента может воздействовать весь комплекс рассмотренных выше факторов (различный химический состав, температура, давление, течение жидкости, деформация и т.д.), поэтому следует ожидать его высоких величин. Однако токи проводимости снимают с инструмента заряд вплоть до установления некоторого равновесного значения. Величина тока, вырабатываемого гальваническим элементом, зависит от естественного потенциала горных пород, спущенных труб, сопротивления проводящей среды и поляризации электродов. Поэтому большой практический интерес представляет оценка электродного потенциала бурильных труб в промышленных условиях.

Электродный потенциал бурильных труб измерен при бурении скв. 11 Руденковской площади в интервале 4455—4458 м. Параметры глинисто-мелового раствора, обработанного КССБ, следующие: плотность $1,56 \text{ г/см}^3$, условная вязкость по СПВ-5 — 56 с, водоотдача по

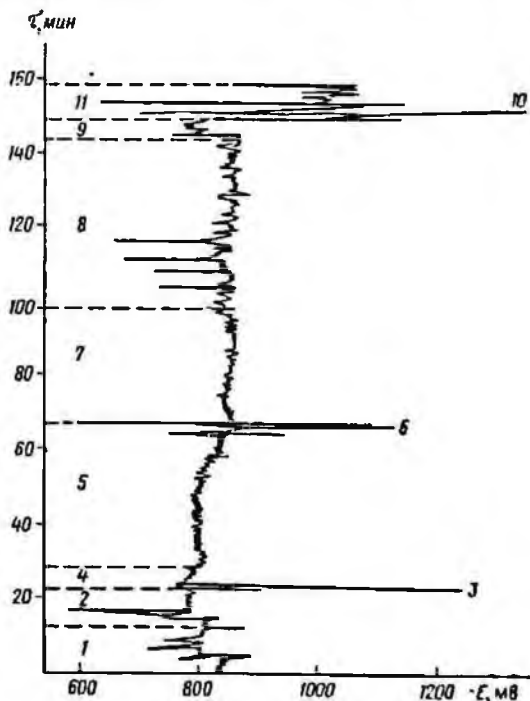


Рис. 22. График изменения электродного потенциала бурильного инструмента в скв. 11 Руденковской площади:

1 — спуск ведущей трубы к забою при циркуляции; 2 — проработка ствола с наивеса; 3 — вращение бурильного инструмента; 4 — бурение с увеличением нагрузки до 8 тс; 5 — бурение с увеличением нагрузки до 12 тс; 6 — вращение бурильного инструмента; 7 — бурение с нагрузкой 12 тс; 8 — промывка; 9 — остановка циркуляции; 10 — подъем бурильного инструмента; 11 — спуск бурильного инструмента

ВМ-8-7 см³ за 30 мин; статическое напряжение сдвига за 1 мин — 102 и за 10 мин — 129 мгс/см², содержания ионов кальция — 0,86%, окислительно-восстановительный потенциал — (-320 мВ). При бурении применяли турбобур ТС5Е-6 5/8, долото 1В-196СЗГ.

Из рис. 22 видно, что электродный потенциал бурильного инструмента зависит от операции и режима бурения. Так, при спуско-подъеме он колеблется от -600 до -1200 мВ, в процессе бурения от -750 до -900 мВ.

Электродный потенциал бурильного инструмента измеряли также в скв. 5 Руденковской площади при бурении интервала 2124-2128 м с применением сульфатно-магниевого раствора (рис. 23). Электродный

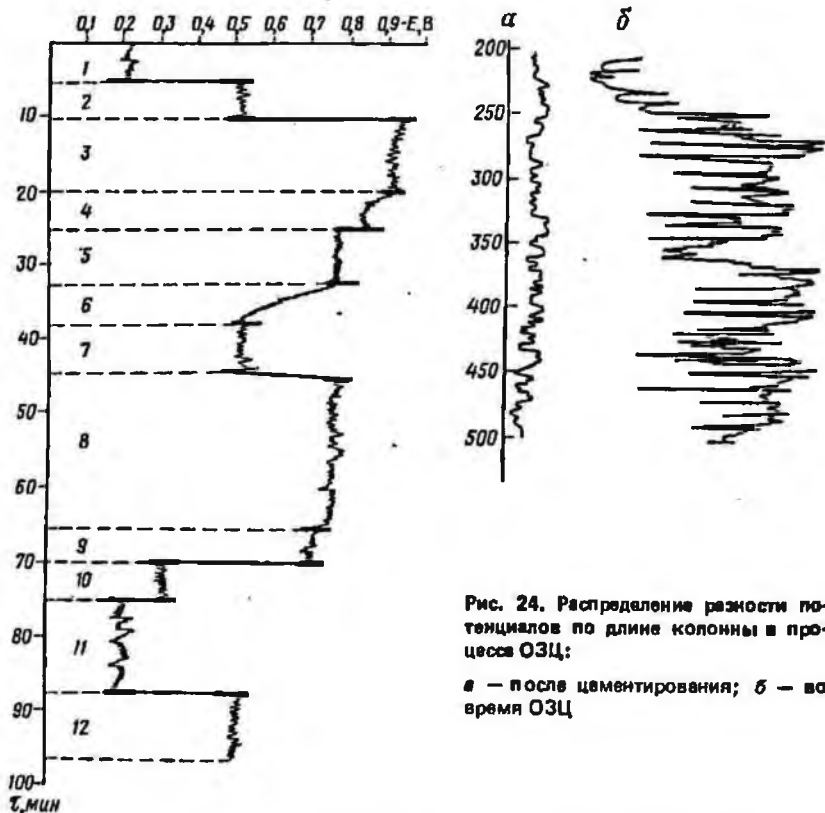


Рис. 24. Распределение разности потенциалов по длине колонны в процессе ОЗЦ:

а — после цементирования; б — во время ОЗЦ

Рис. 23. График изменения электродного потенциала бурильного инструмента в скв. 5 Руденковской площади:

1 — бурильный инструмент над забоем; 2 — включена циркуляция; 3 — бурение с навеса; 4 — бурение с осевой нагрузкой 5 тс; 5 — то же, 12 тс; 6 — дальнейшее увеличение осевой нагрузки до 20 тс; 7 — турбина не работает; 8 — бурение при осевой нагрузке 12 тс; 9 — то же, 15 тс; 10 — подъем бурильного инструмента без циркуляции; 11 — наращивание; 12 — включена циркуляция

потенциал бурильного инструмента, спущенного в скважину при отсутствии циркуляции промывочной жидкости, равен -200 мВ. При включении насосов и восстановлении циркуляции раствора потенциал возрастает до -500 мВ. Так как свойства бурового раствора в данный момент не изменяются, величина наведенного потенциала зависит в основном от скорости потока или подачи насосов. При работе двигателя и долота на забое генерируются микротоки, которые накладывают дополнительный потенциал на бурильный инструмент. Величина этого потенциала зависит от частоты вращения долота, а следовательно, от осевой нагрузки при турбинном бурении.

Из анализа графика (рис. 23) можно сделать вывод, что характер изменения электродного потенциала дает дополнительно ценную информацию о процессе бурения: момент остановки забойного двигателя, его работа в холостом режиме, разгон, торможение при спуско-подъемных операциях. Аналогичный результат получен в скв. 51 Солоховской площади при бурении интервала 3531—3537 м [53].

Электродный потенциал обсадной колонны на устье измерялся нами после цементирования 426-мм кондуктора, спущенного на глубину 324 м в скв. 2 Семеновской площади. По водородному электроду сравнения его абсолютная величина возросла с -500 до -580 мВ за 3 ч.

В период ОЭЦ градиент потенциала по длине обсадной колонны также изменяется. Его оценка приведена в [24, 37]. Сравнение распределения разности потенциалов до цементирования и в период ОЭЦ подтвердило, что она является переменной как по длине колонны, так и во времени (рис. 24).

Таким образом, электродный потенциал бурильных и обсадных колонн может достигать значительных величин — (200—1200) мВ и является переменным как в пространстве, так и во времени.

ДИФФУЗИОННЫЙ И ДИФФУЗИОННО-АДСОРБЦИОННЫЙ ПОТЕНЦИАЛ ГОРНЫХ ПОРОД

Буровой раствор и пластовые воды в скважине имеют различную минерализацию. При этом происходят диффузия ионов из раствора с большей концентрацией в раствор с меньшей концентрацией и потеря их электронейтральности вследствие различной подвижности ионов. В случае соприкосновения бинарных растворов электролитов на их границе возникает э.д.с., определяемая формулой В. Нернста [4, 21]:

$$E_A = \frac{RT}{F} \frac{n_K U - n_A V}{n_K z_K U + n_A z_A V} \ln \frac{C_1}{C_2}, \quad (10)$$

n_K, n_A — число катионов и анионов, на которых диссоциирует одна молекула электролита; z_K, z_A — заряд катиона и аниона; U, V — электролитические подвижности катиона и аниона, $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2$; C_1, C_2 — эквивалентные концентрации электролита в растворах № 1 и № 2;

Из выражения (10) следует, что обязательным условием возникновения диффузионной э.д.с. является различия в подвижности катиона и аниона и в концентрациях растворов.

В растворах хлорида натрия, широко распространенных в нефтепромысловой практике, подвижность иона Cl^- примерно в 1,5 раза больше подвижности ионов Na^+ , поэтому при непосредственном их контакте менее концентрированный раствор заряжается отрицательно.

Для $z_{\text{к}} = z_{\text{а}} = 1$, $n_{\text{к}} = n_{\text{а}} = 1$ при подстановке значений R , F , T (291 К, или 18°C) и после замены натурального логарифма десятичным получим:

$$E_{\text{д}} = K_{\text{д}} \lg \frac{C_1}{C_2} \quad (11)$$

Величина $K_{\text{д}}$ в среднем применяется равной $-11,6$ мВ для NaCl , $-19,7$ мВ для CaCl_2 , $-22,5$ мВ для MgCl_2 , $-0,4$ мВ для KCl , $+2,2$ мВ для NaHCO_3 и $+2,5$ мВ для Na_2SO_4 .

В песчаных пластах скважины без учета влияния глинистой корки диффузия ионов происходит при непосредственном контакте двух растворов хлористого натрия. При этом раствор с пониженной концентрацией заряжается отрицательно.

Расчеты, произведенные для наиболее типичных электролитов пластовых вод, показывают, что $K_{\text{д}}$ может быть в пределах $+3,6 - (-22,3)$ мВ. Диффузионные э.д.с. для условий бурящихся скважин могут изменяться от 30 до 60 мВ [4].

Если два раствора различной концентрации разделить мембраной, то через нее будет происходить диффузия солей с образованием диффузионно-адсорбционной (мембранной) э.д.с. В скважинах такими мембранами являются глинистая корка и горные породы. В зависимости от структуры пор перегородки величина контактной э.д.с. меняется. Это объясняют изменением чисел переноса ионов вследствие участия в диффузии подвижных ионов ДЭС, избирательной адсорбцией ионов [18].

Из уравнения В. Нернста можно получить значение диффузионно-адсорбционного потенциала при допущении, что анионы неподвижны ($V = 0$), заряды аниона и катиона равны $z_{\text{а}} = z_{\text{к}}$ и их число при диссоциации одной молекулы электролита $n_{\text{к}} = n_{\text{а}} = 1$:

$$E_{\text{дв}} = \frac{RT}{zF} \ln \frac{C_1}{C_2} = K_{\text{дв}} \lg \frac{C_1}{C_2} \quad (12)$$

($K_{\text{дв}}$ — коэффициент диффузионно-адсорбционного потенциала).

Величина диффузионно-адсорбционного потенциала обычно выше диффузионного при непосредственном контакте растворов. Например, $K_{\text{дв}}$ мембраны из глин достигает $+45$ мВ, в то же время для аналогичных условий $K_{\text{д}} = -11,6$ мВ.

В качестве параметра, характеризующего количественно диффузионно-адсорбционную активность пород, В.К. Дахнов предложил коэффи-

циент $A_{да}$:

$$A_{да} = K_{да} - K_{д} \quad (13)$$

Диффузионно-адсорбционная активность пород зависит от приведенной емкости поглощения, концентрации и pH растворов. Повышение концентрации приводит к уменьшению $A_{да}$. При $pH < 7$ наблюдается увеличение диффузионно-адсорбционной активности, при $pH > 7$ — ее снижение. Это объясняется в 7–10 раз большей подвижностью катиона H^+ по сравнению с катионами Na^+ , Ca^{2+} и др.

Чем больше глинистого материала в породе, тем она активнее. Пески, грубозернистые песчаники при диффузии не влияют на движение ионов и обладают практически нулевой активностью. Известняки и доломиты несущественно изменяют диффузионный потенциал. При наличии в растворах примесей ионов OH^- , Ca^{2+} , Mg^{2+} карбонатные неглинистые породы обнаруживают отрицательную активность. Диффузионно-адсорбционный потенциал в реальных условиях скважины может достигать 120–240 мВ.

ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЙ ПОТЕНЦИАЛ (ОВП) ПОРОД

Сущность окисления состоит в потере электронов окисляющимся веществом, сущность восстановления — в их присоединении [49]. Независимо от того, переходят ли электроны с одного атома на другой полностью или только оттягиваются происходят окислительно-восстановительные процессы.

Некоторые благородные металлы (платина, золото) имеют химически прочную кристаллическую решетку. Они не отдают ионы в раствор. Тем не менее в жидкой среде они заряжаются определенным образом вследствие неэквивалентного обмена электронами с окружающей средой. Процесс идет с изменением заряда ионов раствора.

Если платиновый электрод погрузить в раствор какого-либо восстановителя, то последний будет отдавать свои электроны металлу, сообщая ему избыточный отрицательный заряд, в раствор при этом будет заряжаться положительно. В окислителе, наоборот, платина отдает электроны и заряжается положительно. Величина и знак инертного электрода являются мерой окислительной или восстановительной способности раствора.

ОВП горных пород в нефтепромысловой практике измеряется с помощью окислительно-восстановительного каротажа (ОВК). При ОВК фиксируется потенциал инертного электрода Eh , погруженного в окислительно-восстановительную среду:

$$Eh = E_0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{Ox}{Red} \quad (14)$$

(*Ox, Red* — активность соответственно окислительных и восстановительных агентов в растворе).

В лабораторных условиях редокспотенциал измеряется каломельным и платиновым электродами, в промышленных вместо каломельного применяют относительно стабильные металлические электроды (свинцовый, вольфрамовый и др.), которые калибруются по стандартному водородному для различных составов промывочной жидкости.

Первая диаграмма ОВК была снята четырехэлектродным зондом (два свинцовых, один платиновый и один золотой) [55]. Предполагалось, что буровой раствор в скважине к моменту проведения каротажа находился в химическом равновесии с породой. Интерпретация результатов измерений основывается на связи показаний ОВК с содержанием окисляющих и восстанавливающих агентов в исследуемой породе. Диаграммы ОВК аналогичны кривым ПС стандартных электрокаротажных измерений в скважинах, однако с большей амплитудой отклонения. Это объясняется тем, что четырехэлектродным инертным зондом регистрируется непосредственно потенциал горных пород, в то время как при методе измерений ПС величина потенциала снижается вследствие наложения дополнительного электросопротивления комплекса вышележащих пород.

Для различных горных пород ОВК может изменяться на значительную величину, например, для морских отложений окислительно-восстановительный потенциал зафиксирован от +150 до -150 мВ.

ПРОЧИЕ ПОТЕНЦИАЛЫ (ТЕЧЕНИЯ, СЕДИМЕНТАЦИИ, ТЕЛЛУРИЧЕСКИЕ И БЛУЖДАЮЩИЕ)

При движении воды под давлением через пористую перегородку на концах последней появляется разность потенциалов. Это объясняется тем, что жидкость увлекает за собой нескомпенсированные ионы диффузной части ДЭС в капиллярах. Потенциал течения не зависит от площади, толщины диафрагмы, количества жидкости и пропорционален приложенному давлению:

$$E = kp, \quad (15)$$

где k — константа, связанная с условием опыта, например, для стеклянных капилляров и воды она равна 4,9—5,1.

Аналогичные процессы отмечаются при течении тонкого слоя воды по поверхности твердого тела, причем разность потенциалов пропорциональна скорости движения жидкости. Это явление было изучено на стеклянном порошке и кварце с помощью вращающегося диска [8]. Установлено, что возникающая разность потенциалов пропорциональна частоте вращения диска и может достигать ± 1000 мВ (рис. 25). При этом наблюдается обычное уменьшение потенциала с ростом концентрации электролита вплоть до изменения знака вследствие сжатия ДЭС и перезарядки поверхности. Потенциал течения (фильтрации) определяется

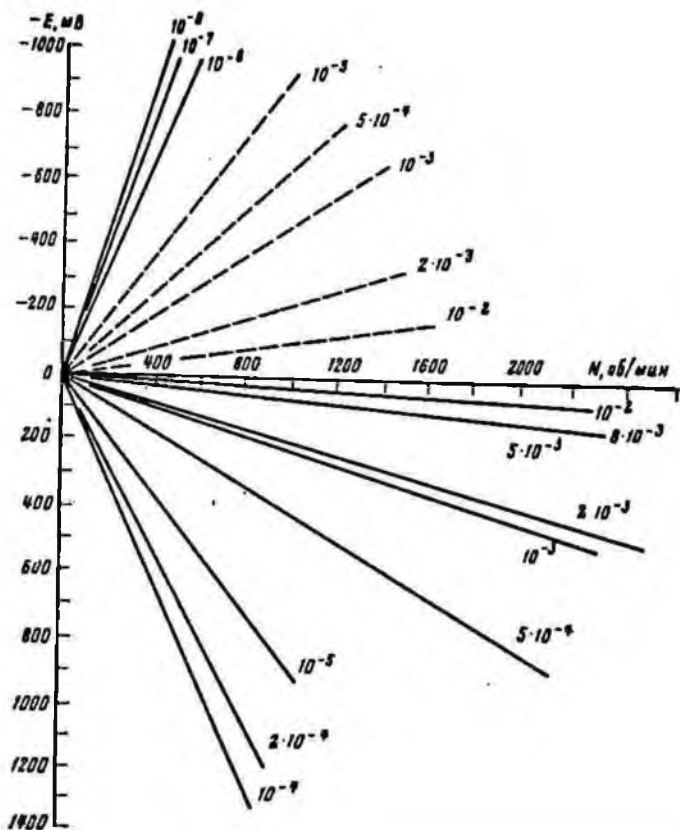


Рис. 25. Зависимость потенциала течения E на стекле от частоты вращения N при различных нормальных концентрациях электролитов: сплошные линии — AlCl_3 ; пунктирные линии — KCl

по формуле Гельмгольца—Смолуховского:

$$E_{\Phi} = \frac{\rho D \xi}{4\pi k \eta} \quad (16)$$

т.е. он пропорционален перепаду давления ρ , диэлектрической проницаемости жидкости D , электрокинетическому потенциалу ξ и обратно пропорционален электропроводности k и вязкости η электролита.

Обычно при бурении, цементировании и спуско-подъемных операциях между скважиной и пластами наблюдается значительный перепад давления, сопровождающийся фильтрацией жидкости. При этом в капиллярах пласта перемещается подвижный слой жидкости, увлекающий часть избыточных ионов, и возникает з.д.с.

В формуле Тельмгольца — Смолуховского величины D , k и η всегда положительны, изменение знака потенциала фильтрации зависит от направления избыточного давления p и знака потенциала ξ . Поэтому в наиболее часто встречающемся случае повышенной адсорбции отрицательных ионов направление э.д.с. фильтрации совпадает с движением жидкости, т.е. отмечается отрицательная аномалия при фильтрации из скважины в пласт и положительная в обратном направлении. Потенциал фильтрации в скважинах определяют разностью естественных потенциалов пластов (кривые ПС) с перепадом давления и без него.

Частицы твердого тела, осаждающиеся в жидкой среде, смещаются относительно диффузной части ДЭС, что приводит к возникновению разности потенциалов по высоте (эффект Дорна). Потенциал седиментации можно получить из уравнения Гельмгольца—Смолуховского, если заменить давление p общей движущей силой седиментирующей суспензии, которая зависит от радиуса и плотности частиц и жидкой среды, ускорения силы тяжести и числа частиц в единице объема.

В промысловых жидкостях особенно интенсивно осаждаются частицы утяжелителей и выбуренных пород. Потенциал их седиментации при различной химической обработке изучался по схеме, приведенной в [13]. В стеклянный цилиндр длиной 1 м и диаметром 50 мм заливали исследуемую суспензию, подключали электроды сравнения в верхнюю и нижнюю части, давали жидкости отстояться, затем переворачивали цилиндр и наблюдали за изменением потенциала в процессе седиментации во времени. Так как он пропорционален количеству дисперсной фазы в единице объема, то кривые имеют максимум, а затем снижаются по мере осаждения дисперсных частиц (рис. 26). Потенциал седиментации зависит от химического состава концентрации дисперсной фазы и дисперсионной среды, стабильности систем и может достигать 120—130 мВ.

В углеводородных средах (например, в обращенных эмульсиях) при перемещении потенциал седиментации водяных капелек может достигать сотен вольт на 1 см. Поэтому в буровых растворах на углеводородной основе применяются поверхностно-активные вещества, повышающие как седиментационную устойчивость, так и предотвращающие избыточный заряд (антистатики).

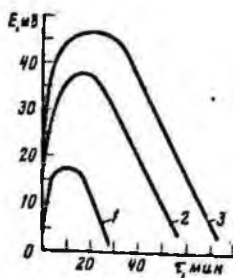


Рис. 26. График изменения потенциала в процессе седиментации 20 %-ных суспензий:

1 — мел; 2 — барит; 3 — гематит

На потенциал горных пород также влияют блуждающие токи промышленных электрических установок. Теллурические токи обычно связаны с различными физическими процессами (например, ионизацией верхних слоев атмосферы под действием солнечных излучений), поэтому они переменны в пространстве и времени.

ОЦЕНКА ЕСТЕСТВЕННОГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛЯ В ЗАТРУБНОМ ПРОСТРАНСТВЕ СКВАЖИНЫ

Естественное электрическое поле в процессе бурения скважин возникает за счет двойного электрического слоя на границах раздела промысловочной жидкости с горными породами и с бурильной или обсадной колонной, а также между пластами с различной литологией и минерализацией.

Если бы электроды (металлические трубы, горные породы) и жидкости, в которые они погружены, обладали одинаковыми свойствами, то их потенциалы были бы равными и при включении в цепь навстречу друг другу взаимно уравнивались. На самом деле потенциалы на границах раздела фаз всегда различны, что приводит к появлению замкнутого тока в электрической цепи вследствие движения заряженных частиц (электронов, ионов, коллоидных частиц и т.д.).

На рис. 27,а приведен общий случай для расчета параметров естественного электрического поля скважины с учетом электродного потенциала колонны труб.

Пусть песчаник 2 залегает в толще глин 1, 3 и в скважину 0 спущена колонна металлических труб. На границах пластов со скважиной, друг с другом и бурового раствора с трубами возникают э.д.с. соответственно E_{0-1} , E_{0-2} , E_{0-3} , E_{1-2} , E_{2-3} , E_{0-4} . При одинаковой адсорбционной способности и минерализации вод в глинах, покрывающих и подстилающих песчаник, $E_{0-1} = E_{0-3}$, $E_{1-2} = E_{2-3}$.

В случае непроводящей среды (скважина заполнена раствором на углеводородной основе) разность потенциалов между трубами и пластами определяется по следующей методике. Рассматривается замкнутый электрический контур, составленный из последовательно включенных э.д.с. E_{0-1} , E_{1-2} , E_{2-0} , E_{0-4} , E_{4-0} . Разность потенциалов в затрубном пространстве между любыми точками А и В определяется как алгебраическая сумма всех э.д.с. в контуре:

$$E_{AB} = E_A - E_B = E_{0-4} - E_{4-0} + E_{2-1} - E_{1-2} + E_{2-0} = E_S. \quad (17)$$

По аналогии для контура II

$$E_{A'B'} = E_{A'} - E_{B'} = E_{0-4} - E_{4-0} - E_{0-2} + E_{2-0}. \quad (18)$$

Знак каждой э.д.с. определяется знаком первой обкладки соответствующего двойного слоя, встреченного при движении по контуру. Гра-

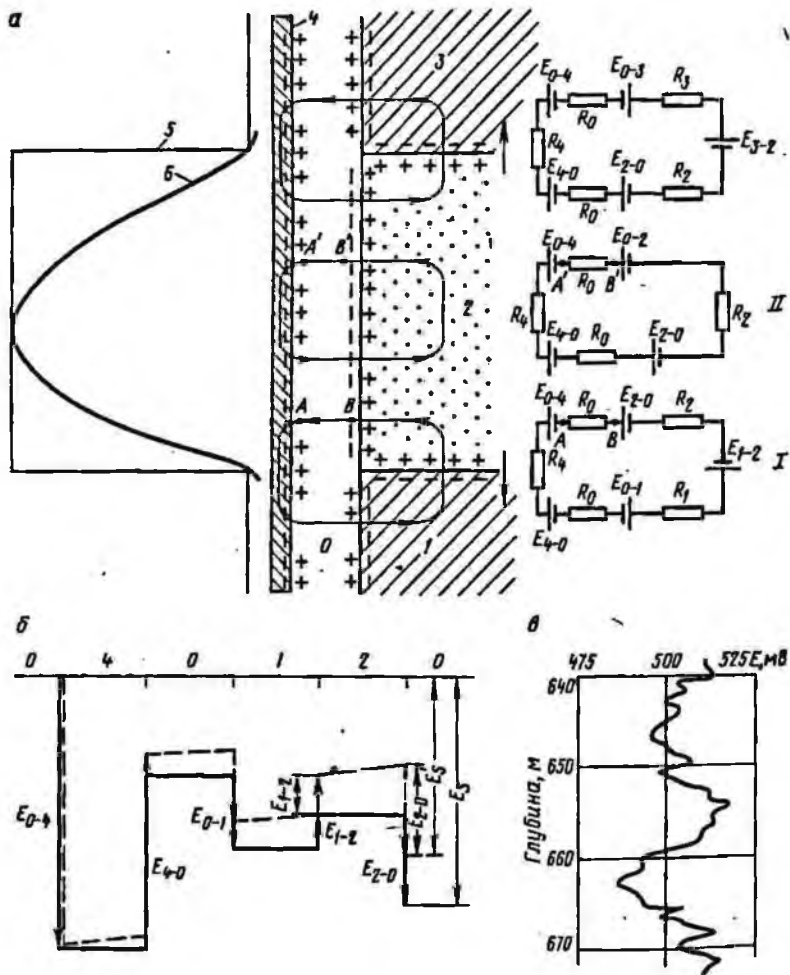


Рис. 27. Электрические схемы и кривые для расчета э.д.с. в затрубном пространстве скважины:

а — электрические схемы; б — изменение потенциала по замкнутому контуру I; в — изменение э.д.с. в затрубном пространстве скв. 4 Абазовской площади; 1,3 — глины; 2 — песчаник; 4 — стенка металлической колонны; б,б — изменение э.д.с. в затрубном пространстве

фически выражение (17) показано эпюрой изменения потенциала вдоль контура (рис. 27, б — сплошные линии). Постоянство потенциала вдоль каждой из сред возможно лишь при отсутствии в контуре тока. Следовательно, такая картина является статической, а E_s — "статической амплитудой" потенциалов собственной поляризации. Кривая 5 (рис. 27, в) характеризует разность потенциалов между бурильными трубами и стенкой скважины при отсутствии тока в цепи.

В реальных условиях в проводящей среде по контуру течет постоянный электрический ток. Обозначим сопротивление раствора, пластов и труб в скважине соответственно через R_0 , R_1 , R_2 , R_4 . Тогда по второму закону Кирхгофа

$$I(R_4 + R_0 + R_1 + R_2 + R_0) = E_{0-4} - E_{4-0} + E_{0-1} - E_{1-2} + E_{2-0}. \quad (19)$$

По аналогии для контура II

$$I'(R_4 + R_0 + R_2 + R_0) = E_{0-4} - E_{4-0} - E_{0-2} + E_{2-0}. \quad (20)$$

Изменение потенциала по контуру характеризуется теперь не только скачками значений э.д.с., но и плавным изменением напряжения при движении по каждой из сред (рис. 27, б — пунктирные линии), т.е. разность потенциалов между бурильными трубами и стенкой скважины зависит от э.д.с. всех границ раздела и сопротивлений окружающей среды.

Для каждой из сред величину R можно представить как произведение коэффициента K , отражающего геометрию, на удельное сопротивление среды, т.е.

$$R = K\rho. \quad (21)$$

По аналогии с формулой для линейных проводников K можно выразить как отношение эффективных значений длины l_3 и сечения S_3 для каждой среды:

$$K = l_3/S_3. \quad (22)$$

При перемещении контура из положения I в положение II при условии, что $R_2 \ll R_1$, наблюдается постепенный рост разности потенциалов между стенкой скважины и бурильными трубами (рис. 27, в, кривая б).

Разность потенциалов в затрубном пространстве впервые измерена нами в скв. 4 Абазовской площади в интервале 270—970 м. В качестве примера на рис. 27, в приводится часть этой кривой. Из анализа каротажной диаграммы установлено, что э.д.с. в затрубном пространстве изменяется от 450 до 512 мВ, потенциал труб от -750 до -812 мВ.

Изучение электрической обстановки в скважинах позволит делать прогноз осложнений и аварий электрической природы при бурении и креплении и разрабатывать профилактические мероприятия по их предупреждению.

ВЛИЯНИЕ ЕСТЕСТВЕННОГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛЯ НА ПРОЦЕССЫ, ПРОТЕКАЮЩИЕ ПРИ БУРЕНИИ И КРЕПЛЕНИИ СКВАЖИН

ВЛИЯНИЕ ЕСТЕСТВЕННОГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛЯ НА СВОЙСТВА БУРОВЫХ РАСТВОРОВ

Под действием электрического поля в коллоидных системах могут происходить ориентация и движение частиц, образование агрегатов, адгезия частиц к заряженной поверхности и отрыв от нее. Эффективность процессов зависит от свойств поля (конфигурации, напряженности), дисперсной фазы (форма и поверхность частиц, величина заряда, его распределение на поверхности), дисперсионной среды (вязкость, диэлектрическая проницаемость, электропроводность), двойного электрического слоя (толщина, поляризуемость) и т.д.

Известно, что несимметричное тело в постоянном электрическом поле ориентируется определенным образом. Однако при этих условиях возможно и стационарное вращение коллоидных частиц. Процесс объясняется тем, что непроводящее тело в проводящей среде служит преградой на пути движения ионов в электрическом поле. Ионы задерживаются и накапливаются у поверхности, создавая свободный поляризационный заряд, положительный со стороны анода, отрицательный — у ближайшей к катоду части поверхности тела. Такая ориентация неустойчива и приводит к проворачиванию частиц.

Ориентация, агрегация и адгезия дисперсной фазы в электрическом поле сопровождаются релаксационными явлениями вследствие деформации ионных атмосфер.

Наложение на суспензию электрического поля вызывает ассиметричное распределение зарядов ДЭС, в результате чего возникают дополнительные силы, которые стремятся ориентировать частицы в направлении поля и сблизить их. Например, положительно заряженные частицы движутся к аноду и прилипают к нему. Затем под действием электрической индукции происходит их поляризация. вновь приблизившиеся частицы взаимодействуют с поляризованными, образуя корку на электроде.

В естественном электрическом поле скважины с ориентацией, агрегацией и адгезией коллоидных частиц могут быть связаны изменения реологических и структурно-механических свойств промысловых жидкостей в кольцевом пространстве и сальникообразование на бурильных трубах.

Реологические параметры и тиксотропия буровых растворов изучались с помощью приборов ВСН-3 и СНС-2, отличающихся от стандартных возможностью подключения слабых постоянных электрических токов к коаксиальным цилиндрам.

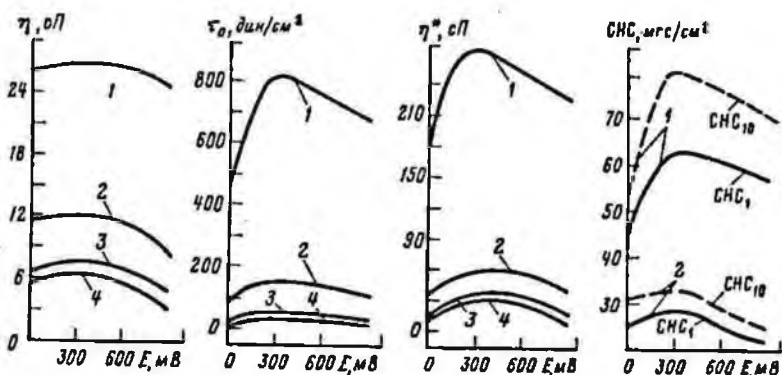


Рис. 28. Зависимость реологических и структурно-механических свойств бентонитового раствора от разности потенциалов и концентрации бентонита:

1 — 10%; 2 — 7%; 3 — 5%; 4 — 3%

При неравновесном распределении зарядов на поверхности дисперсной фазы анизометрические частицы в зазоре цилиндров ориентируются за счет механических сил и электрического поля. Несовпадение направления сил приводит к росту реологических и структурно-механических констант. На рис. 28 это ясно прослеживается. При напряжениях до 300 мВ пластическая эффективная вязкость, статическое и динамическое напряжения сдвига возрастают в 1,2–2,0 раза в зависимости от концентрации глины в растворе. Дальнейшее увеличение электрического напряжения приводит к снижению структурно-механических констант вследствие перемещения коллоидных частиц к одному из цилиндров.

То же наблюдается для 7%-ной суспензии бентонита, обработанной КМЦ-600 (рис. 29). Аналогичные зависимости получены при исследовании влияния слабых электрических полей на эффективную вязкость 7%-ной суспензии бентонита, стабилизированной КССБ, гиланом и ПУЩР в различных концентрациях. И в этом случае также отмечаются рост, а затем падение вязкости.

Из-за сложного характера движения и агрегации коллоидных частиц в электрическом поле могут наблюдаться и другие закономерности изменения вязкопластических свойств, особенно засоленных буровых растворов. На рис. 30, а для 15%-ной суспензии палыгорскита виден постепенный рост эффективной вязкости и динамического напряжения сдвига, в то время как пластическая вязкость практически не изменяется. При многочисленных лабораторных исследованиях отмечаются и другие формы кривых (рис. 30, б и в).

Электрофоретические свойства буровых растворов изучались измерением электрофоретической подвижности частиц и скорости коркообразования на электродах в статических условиях. Методика исследований

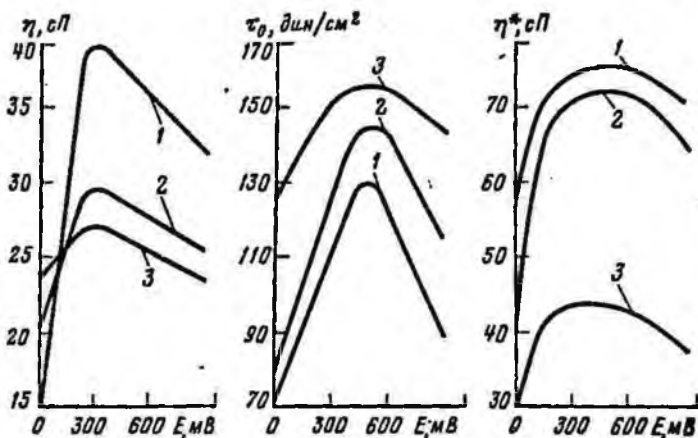


Рис. 29. Зависимость реологических и структурно-механических свойств 7%-ного бентонитового раствора, стабилизированного КМЦ-600 от разности потенциалов и концентрации КМЦ-600

1 — 0,5%; 2 — 0,7%; 3 — 1%

заключалась в следующем. Два стальных электрода площадью $12,5 \text{ см}^2$ помещали в промывочную жидкость и подключали к источнику постоянного тока. Процесс коркообразования изучался на катоде или аноде в зависимости от знака заряда частиц дисперсной фазы. Напряжение электрического поля поддерживалось в каждом опыте постоянным и изменялось в серии опытов от 0,3 до 2 В при плотности тока от 2,9 до $3,2 \text{ мА/см}^2$. Для протекания процесса коркообразования с заметной скоростью необходимо какое-то минимальное критическое напряжения.

На рис. 31 показана скорость роста корки при различных з.д.с. в различных промывочных жидкостях, отобранных из бурящихся скважин. Установлено, что величины критических напряжений зависят от типа бурового раствора и могут изменяться от 300 до 1200 мВ.

Скорость движения коллоидных частиц изучалась в электрофоретической ячейке методом подвижной границы в приборе Чайковского. На рис. 32 приведены сложные зависимости электрофоретической подвижности от состава дисперсной фазы и химической обработки промывочных жидкостей. Электрофоретическая подвижность связана со скоростью коркообразования на электродах и может косвенно характеризовать процесс сальникообразования на бурильных трубах в естественном электрическом поле скважины.

При фильтрации дисперсионной среды буровых растворов вследствие разности давлений между пластами и скважиной на стенках последней формируется глинистая корка, пронизанная сетью капилляров.

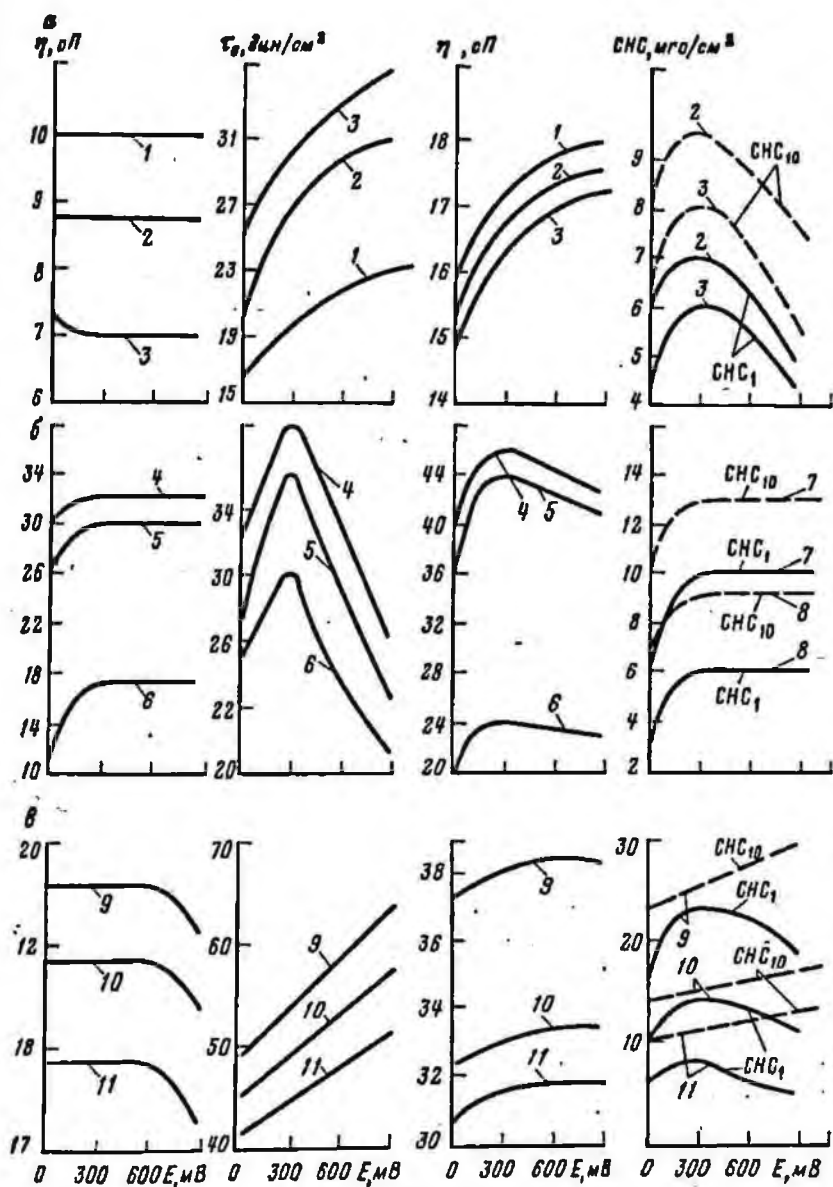


Рис. 30. Графики влияния разности потенциалов на реологические свойства и статического напряжения сдвига 15%-ного солянозасоленного палыгорскитового раствора стабилизированного:

σ — ССБ 25%-ной концентрации; δ — гипаном 10%-ной концентрации; ϵ — модифицированным крахмалом; 1 — 7% ССБ; 2 — 10% ССБ; 3 — 15% ССБ; 4 — 15% гипана; 5 — 10% гипана; 6 — 7% гипана; 7 — 1% гипана; 8 — 3% гипана; 9 — 1% крахмала; 10 — 0,7% крахмала; 11 — 0,5% крахмала

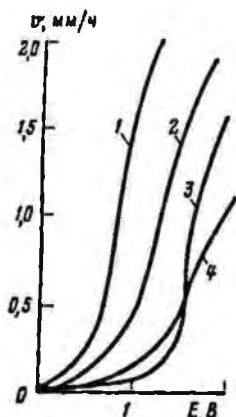


Рис. 31. График влияния типа промышленной жидкости и разности потенциалов на скорость коркообразования v :

1 — глинисто-меловой раствор, обработанный УЩР, скв. 51 Солоховской площади; 2 — глинисто-меловой сульфатно-магниевый раствор, скв. 5 Рудниковской площади; 3 — безглинистый солястойкий с крепящими свойствами раствор (БСК), скв. 3 Суходольской площади; 4 — меловой раствор, стабилизированный КМЦ

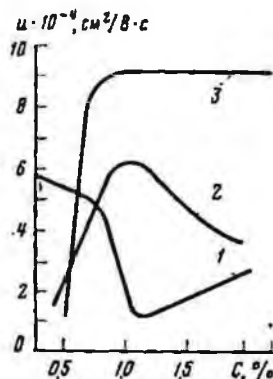


Рис. 32. Зависимость электрофоретической подвижности 10%-ной суспензии палыгорскита в насыщенном растворе NaCl от концентрации химических реагентов:

1 — КССБ; 2 — модифицированный крахмал; 3 — КМЦ

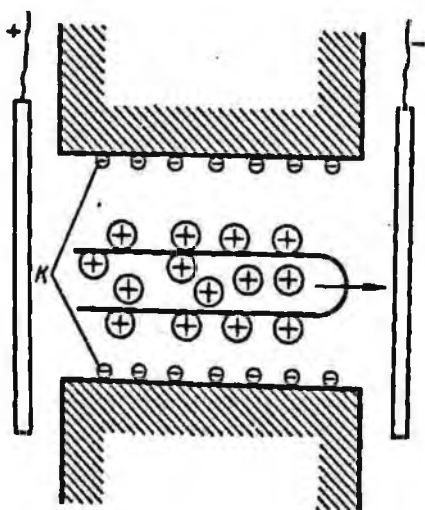


Рис. 33. Схема электроосмотического переноса жидкости через капилляр (К — внутренняя поверхность капилляра заряжена отрицательно)

Естественное электрическое поле влияет на фильтрационные свойства бурового раствора, так как существует дополнительный электроосмотический массоперенос жидкости через глинистую корку. В этом случае помимо давления движение жидкости по капиллярам происходит вследствие избытка ионов одного знака в диффузной части ДЭС (рис. 33).

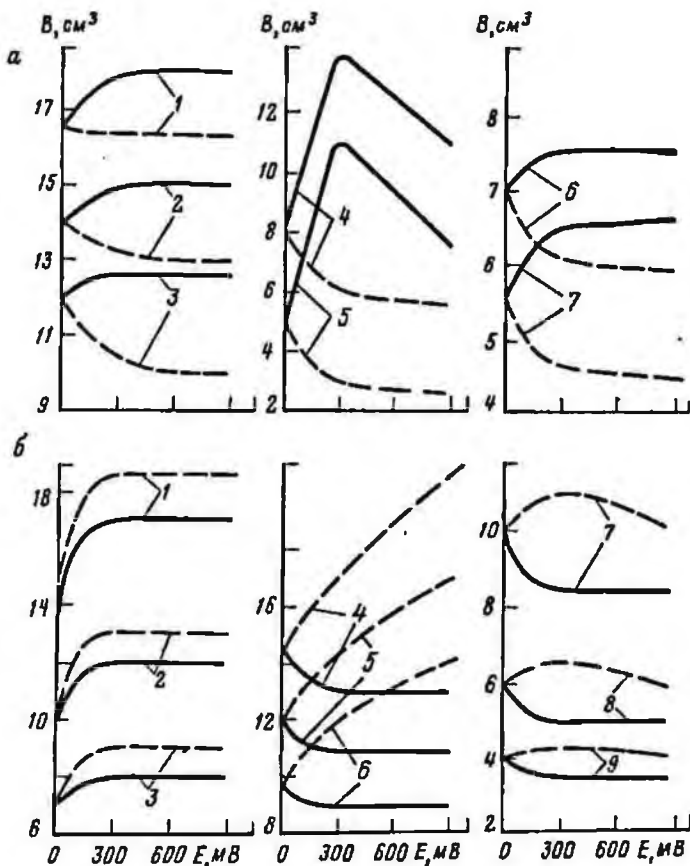


Рис. 34. Зависимость водоотдачи от разности потенциалов:

а — бентонитовый раствор: 1,2,3 — 7%-ный раствор, стабилизированный ПУЩР, с добавкой соответственно 0,5 и 10% бентонита; 4, 5 — 5%-ный раствор с добавкой КМЦ-600 соответственно 0,5 и 0,7%; б, 7 — 5%-ный раствор с добавкой соответственно 0,5% ПУЩР + 0,5% КМЦ-600 и 0,5 ПУЩР + 0,7% КМЦ-600; б — соленасыщенный палыгорскитовый раствор: 1,2,3 — 15%-ный раствор, стабилизированный ССБ 25%-ной концентрации с добавкой соответственно 0,5, 10 и 15% ССБ; 4,5,6 — 15%-ный раствор, стабилизированный гипаном 10%-ной концентрации с добавкой соответственно 0,7, 1,0 и 1,5% гипана; 7,8,9 — 15%-ный раствор, стабилизированный модифицированным крахмалом с добавкой соответственно 0,7, 1 и 1,5% крахмала; сплошная линия — анод; пунктирная линия — катод

В электрическом поле избыточные ионы сдвигаются к противоположно заряженному полюсу, что вызывает перемещение жидкости [8]. Чем больше ионов одного знака в диффузной части ДЭС, т.е. чем выше электрокинетический потенциал, тем с большей скоростью перемещается жидкость в капилляре при наложении поля. Таким образом, электроосмотический массоперенос зависит от заряда, размеров и формы перегородки и градиента напряжения поля.

Действие электрического поля на водоотдачу промывочных жидкостей изучалось в вакуумном приборе, отличающемся тем, что под и над глинистой коркой в фильтрационной воронке устанавливали специальные электроды с регулируемым напряжением и плотностью тока.

На рис. 34 показано влияние электрического поля на фильтрационные свойства суспензий бентонита и палыгорскита при различной химической обработке. Установлено, что водоотдача бурового раствора при постоянной плотности тока может возрастать или уменьшаться в 1,2–2,0 раза в зависимости от знака заряда электрода под глинистой коркой.

Таким образом, естественное электрическое поле в затрубном пространстве скважин влияет на фильтрационные и структурно-механические свойства буровых растворов. При э.д.с. 0,3–0,5 В наблюдается рост пластической вязкости, динамического и статического напряжений сдвига в 1,2–2 раза. Это характерно для промывочных жидкостей с повышенным содержанием твердой фазы (рис. 28), а при концентрациях 5–7% бентонита в растворе физико-механические константы под действием электрического поля практически не изменяются.

Добавки полимерных реагентов-стабилизаторов (гипан, КМЦ, КССБ) к пресным растворам приводят к снижению отрицательного воздействия электрического поля на реологические параметры, особенно с увеличением их концентрации. Противоположно действуют натриевые соли гуминовых кислот. Эти особенности электрофоретического поведения глинистых суспензий использовались нами на практике. В частности, широко применялись буровые растворы с небольшим содержанием твердой фазы, обработанные полимерами. По Мингео УССР в 1978 г. пробурено с применением таких растворов 86 тыс. м. Получены положительные результаты: улучшились реологические свойства промывочных жидкостей, технико-экономические показатели бурения, в частности проходка на долото, механическая скорость и др.

ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ ПРОЦЕССЫ И СВЯЗАННЫЕ С НИМИ ОСЛОЖНЕНИЯ

Взаимодействие буровых растворов с окружающей средой в скважинах связано с обменом зарядами, в частности ионами и электронами. Ионообменные процессы приводят, например, к изменению свойств глинистых пород, электронный обмен — к различным химическим превращениям (окислительно-восстановительные реакции). Вещество, отдающее электроны, окисляется и заряжается положительно, получающее — восстанавливается и заряжается отрицательно.

Если пластинку из благородного металла погрузить в раствор, содержащий какой-нибудь окислитель и продукт его восстановления, то между этой пластинкой и раствором возникает разность потенциалов, которая называется окислительно-восстановительным потенциалом данной системы.

Величина потенциала зависит от химической активности составляющих систему компонентов. Состав буровых и тампонажных растворов довольно сложен и к тому же непрерывно изменяется во времени в результате поступления в них выбуренной породы и пластовых флюидов. В них всегда присутствуют органические соединения, способные окисляться. В дисперсионной среде растворов всегда содержится растворенный кислород и электролиты, которые могут принимать электроны и восстанавливаться. Металлы, например материал бурильных труб, способны отдавать электроны и переходить в раствор в виде ионов, которые в свою очередь могут принимать электроны и восстанавливаться. В буровых растворах на основе гидроокисей железа, которые широко применяются на разведочных площадях Украины, катион Fe^{2+} может отдавать электрон и окисляться до Fe^{3+} , затем восстановиться до Fe^{2+} , получая электрон.

Окислителями и восстановителями могут служить горные породы, пластовые жидкости и т.д. При вскрытии продуктивных горизонтов в скважину поступают газ и нефть, проявляющие, как правило, свойства восстановителей. В скважину могут поступать газ или пластовые воды, содержащие сероводород, являющийся сильным восстановителем. Это позволяет выявить наличие нефти или газа в разрезе скважины.

Окислительно-восстановительный потенциал (ОВП) зависит от химической природы взаимодействующих веществ, их концентрации, температуры, давления и ряда других факторов. Большое влияние на ОВП оказывает реакция среды, т.е. концентрация ионов H^+ (рН).

На рис. 35 показано влияние реагентов-стабилизаторов промывочных жидкостей на ОВП и установлена их пропорциональная зависимость от концентрации.

Аналогично действие рН растворов. При рН = 4 окислительно-восстановительный потенциал равен +350 мВ, а при рН = 12 — 60 мВ. На рис. 36 показано изменение ОВП водных растворов ряда неорганических соединений.

В промышленных условиях ОВП измерялся комбинированным электродом ЭТПК-02М (платиновый и сравнительный смонтированы в одном корпусе). Он устанавливался в желобе на выход бурового раствора из скважины. Электрический сигнал от датчика по проводной системе подавался на показывающий микровольтметр В2-11 и автоматически фиксировался записывающим устройством. Данные измерений приведены в табл. 1.

С помощью окислительно-восстановительного потенциала можно контролировать процессы, связанные с изменением химического состава среды, в частности изменение геологического разреза в процессе бурения. В [36] авторы показали, что при разбуривании продуктивных ме-

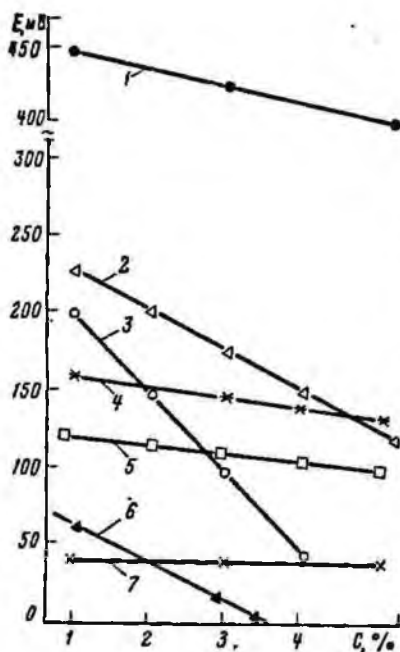


Рис. 35. Зависимость окислительно-восстановительного потенциала от содержания в буровом растворе органических реагентов:

1 — фурфурол; 2 — ССБ; 3 — оксил;
4 — ОЗЦ; 5 — жидкое стекло; 6 — гипан; 7 — КМЦ-400

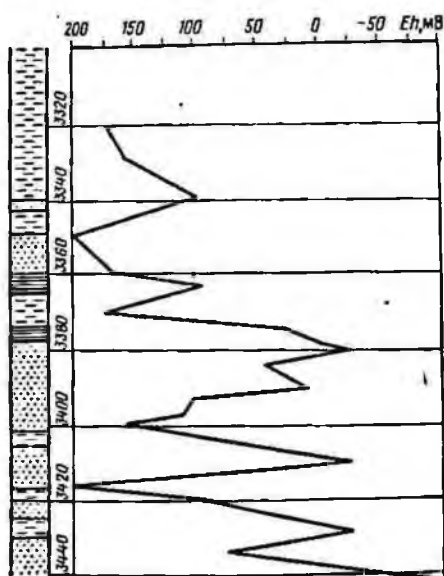


Рис. 36. Изменение окислительно-восстановительного потенциала бурового раствора в скв. 56 Накрасовского месторождения

Таблица 1

№ скважины, площадь	Забой скважины, м	Тип бурового раствора	Параметры бурового раствора				ОВП
			ρ , г/см ³	T, с	V, см ³	СНС _{1/10} , мгс/см ²	
1 Майская	1472	Минерализованный	1,28	120	12	170/216	-41
415 Ольшанская	3624	Ферросульфатный	1,34	41	9	12/130	-69
9 Полтавская	4293	ВКР	1,66	73	8	162/191	+108
52 Солоховская	4882	"	1,91	79	7	82/134	-210
3 Высокополье	3840	"	1,32	47	4	32/76	-98
25 Н-Украинка	2850	Солегалевый	1,28	36	1	8/19	-108
8 Фонтановская	4090	Алюминатный	1,36	151	8	222/318	-156
64 Солоховская	3086	Пресный	1,20	80	6	105/126	-105

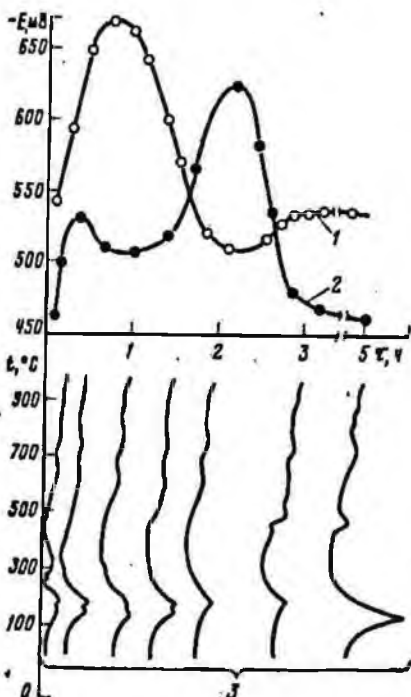


Рис. 37 Кривые исследования кинетики гидратации вяжущего по ОВП:

1 — электродный потенциал стали; 2 — окислительно-восстановительный потенциал; 3 — кривые дифференциально-термического анализа

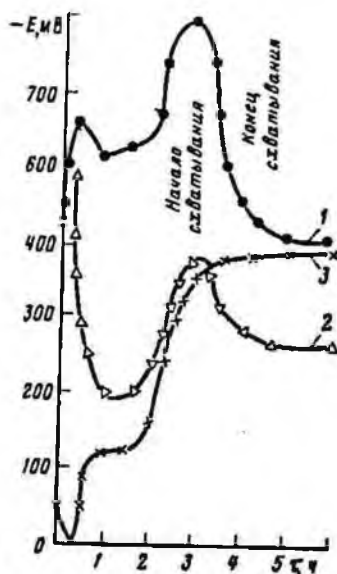


Рис. 38. Кривые изменения э.д.с. электродных пар при твердении цемента:

1 — ОВП платина—кадомель; 2 — ОВП платина—сталь; 3 — ОВП — сталь—свинец

ловых отложений скв. 56 Некрасовского газоконденсатного месторождения ОВП выходящей промывочной жидкости изменялся на 200—300 мВ, и объяснили это воздействием пластовых жидкостей.

Процессы твердения вяжущих также связаны с изменением концентрации электролитов, поэтому исследование окислительно-восстановительного потенциала цементных растворов во времени имеет большое теоретическое и практическое значение [17, 34].

На рис. 37 приведены кривые ОВП при 75°С и дифференциально-термического анализа продуктов гидратации тампонажного раствора, приготовленного из новороссийского цемента для горючих скважин с В/Ц = 0,5.

На кривой ОВП наблюдаются два пика. Период до появления первого экстремума длится несколько минут, а затем отмечается понижение

скорости гидратации. Это объясняется тем, что на поверхности частиц образуется блокирующая пленка гидратных новообразований, которая сильно замедляет все процессы. В этот период в цементном растворе образуется коагуляционная структура, обладающая тиксотропией. Окончание индукционного периода может быть связано с разрушением пленок действием осмотических сил [40, 46].

Второй экстремум соответствует времени, когда оболочки разрушаются одновременно на многих частицах цемента. Интенсивное поступление в межчастичное пространство продуктов гидратации обуславливает лавинообразное структурообразование. Оно может быть вызвано как увеличением числа частиц, склонных к коагуляционному структурообразованию, так и появлением кристаллизационных контактов, обусловленных сращиванием кристаллов при участии химической связи.

Дифференциально-термическим анализом через 25—30 мин установлены новообразования, представленные трехсульфатным гидроалюминатом кальция (эндоэффект при 140—160°C) и моносульфатным гидросульфалюминатом кальция. Переход высокосульфатных форм в низкосульфатную связан с появлением эффекта при 180—200°C.

В интервале 30—100 мин на термограммах усиливается эффект образования трехсульфатного гидросульфалюмината кальция, появляется пик, характерный для $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Примерно через 1 ч 40 мин начинается смещение пика трехсульфатного гидросульфалюмината кальция в область 180°C, что характерно для обезвоживания геля гидросиликатов кальция.

Крутой подъем потенциала на кривой 2 (рис. 37) в области второго пика характеризует начало схватывания. После второго экстремума значение ОВП стабилизируется (конец схватывания). Соответственно на кривых ДТА усиливается пик $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в области 500°C и гидросиликатов (460°C). В дальнейшем ($\Delta > 3$ ч) ОВП остается постоянным. Однако в системе еще протекают процессы кристаллизации и перекристаллизации. Значительно усиливается эндоэффект при 500°C, характерный для извести. Исследования в течение длительного времени показали, что окислительно-восстановительный потенциал существенно не изменяется. Кривые ДТА для образцов 1—2-суточного возраста качественно не отличаются от 5-часовых.

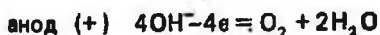
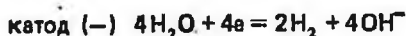
Таким образом, по кривым окислительно-восстановительного потенциала можно контролировать процесс гидратации вяжущего во времени, что позволит упростить приборы и аппаратуру для исследования тампонажных растворов в условиях высоких температур и давлений и получить дополнительно ценную информацию при твердении цементного раствора. В этих условиях конструкции стандартных электродов для измерения ОВП не отвечают предъявляемым к ним требованиям. Поэтому нами исследованы электродные пары железо—платина и железо—свинец. На рис. 38 показан характер изменения э.д.с. этих пар в твердеющем цементном растворе во времени в сравнении с окислительно-восстановительным потенциалом.

Поскольку установлена четкая связь между э.д.с. и кинетикой твердения вяжущих, представляет практический интерес определять по ней сроки схватывания. Была проделана серия опытов. В качестве электролитической ячейки использовали сосуд, выполненный из диэлектрика. В нее помещали любую пару электродов и при замерах сроков схватывания опускали иглу Вика. Как показано на рис. 38, характерные точки на кривой э.д.с. соответствуют началу и концу схватывания.

По электродному потенциалу обсадных колонн можно контролировать процессы формирования цементного камня в затрубном пространстве скважин.

С электронным обменом также связаны окислительно-восстановительные процессы, протекающие на электродах естественного гальванического элемента, каким является скважина. С точки зрения осложнений при бурении и креплении наиболее опасным является электролиз промывочных и тампонажных растворов [24].

Известно, что электролиз водных щелочных растворов идет с выделением водорода на катоде и кислорода на аноде:



На рис. 39 приведены общепринятые данные по потенциалам газовой выделения на железе при различных рН. Из рисунка видно, что разложение

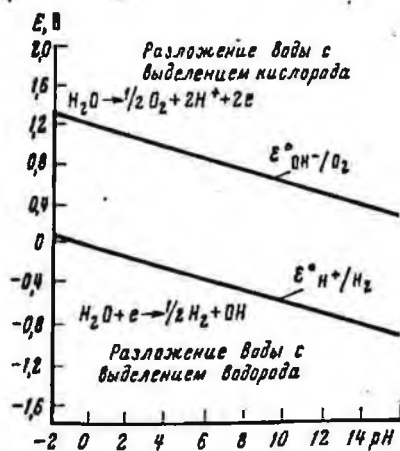


Рис. 39. Диаграмма электролитического разложения воды (электроды из железа), при различных рН и $t = 25^\circ\text{C}$

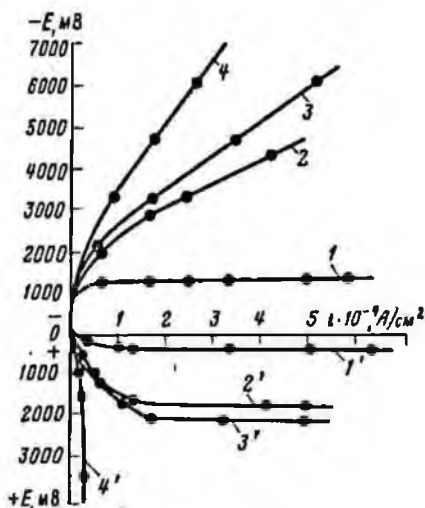


Рис. 40. Поляризационные кривые различных электродов в цементном растворе; 1, 1' — стальной электрод; 2, 2' — песок; 3, 3' — аргиллит; 4, 4' — известняк

воды с выделением водорода при рН, близких к значениям щелочности буровых и тампонажных растворов, может происходить при $-400 - (-1200)$ мВ.

Для исследования механизма реакций на электродах широко применяется метод поляризации, позволяющий установить связь между потенциалом E и плотностью тока I при его наложении. Поляризационные исследования проведены с помощью потенциостата П-5827 и трехэлектродной ячейки с использованием в качестве электродов материала бурильных и обсадных труб и горных пород (аргиллиты, известняки, песчаники).

На рис. 40 показано изменение потенциала электродов при наложении тока через 5 мин после затворения тампонажного раствора из новороссийского цемента при водосмесевом отношении 0,5. На горных породах газовыделения при поляризации практически не наблюдается. Наиболее опасными в этом отношении являются металлические трубы. При катодной поляризации потенциал стального электрода быстро возрастает до 1100 мВ уже при незначительных плотностях тока ($I = 0,4 \cdot 10^{-4}$ А/см²). На электроде протекает процесс восстановления водорода в результате электролиза водной фазы цементного раствора. Анодная поляризация сопровождается пассивацией электрода. При потенциалах +300 мВ и плотности тока $0,9 \cdot 10^{-4}$ А/см² наблюдается выделение кислорода.

Появление газа может быть одной из причин понижения прочности сцепления цементного камня с колонной и каналаобразованием, что приводит к обводнению продуктивных горизонтов, межпластовым перетокам и нефтегазопрооявлениям в затрубном пространстве скважин. При изучении критических величин потенциалов перенапряжения выделения

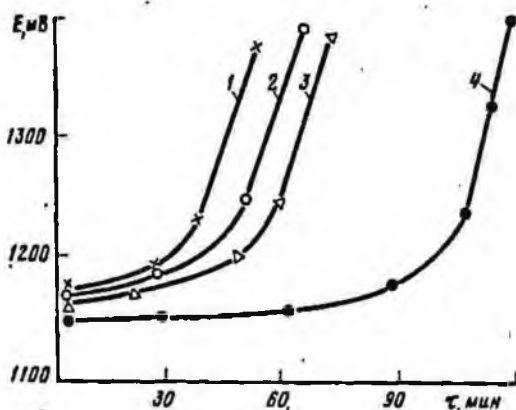


Рис. 41. Кривые изменения потенциала газовыделения из цементного раствора на стали при наложении тока:

1 — В/Ц-0,4; 2 — В/Ц-0,5; 3 — В/Ц-0,6; 4 — В/Ц-0,5 с добавкой 0,05% СВК

водорода и скорости протекания окислительно-восстановительных реакций (рис. 41) установлено, что время выделения газообразного агента зависит от интенсивности гидратации вяжущего. Поэтому для предотвращения каналообразования на контакте обсадной колонны и цементного раствора необходимо сократить сроки схватывания последнего в скважине.

Потенциал газовыделения буровых растворов зависит от химического состава, pH, типа стабилизаторов и материала труб. При обработке промывочных жидкостей производными целлюлозы перенапряжение выделения водорода (дополнительный потенциал сверх стационарного) для сплава Д16 и стали марки 40ХН может изменяться от -200 до 1000 мВ (рис. 42). На рис. 43 отражено влияние pH на потенциал выделения газа. Увеличение pH растворов приводит к снижению потенциала газовыделения, и при pH = 11 на поверхности легкосплавных буровых труб самопроизвольно протекает реакция по схеме

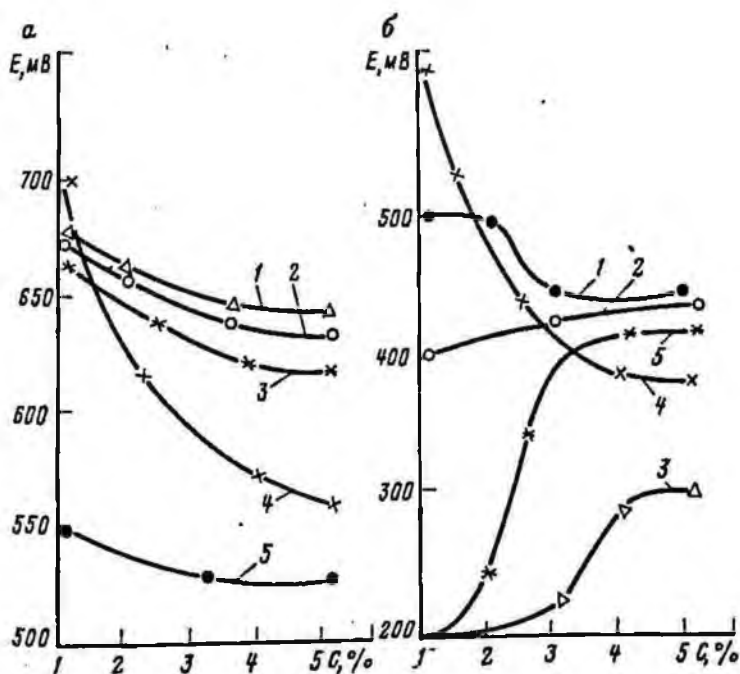
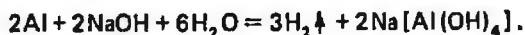


Рис. 42. Перенапряжение выделения водорода из водных растворов производных целлюлозы:

а — сталь марки 40ХН; б — сплав Д16Т; 1 — КМЦ-600; 2 — КМЦ-500; 3 — КМЦ-400; 4 — карбофен; 5 — ОЭЦ

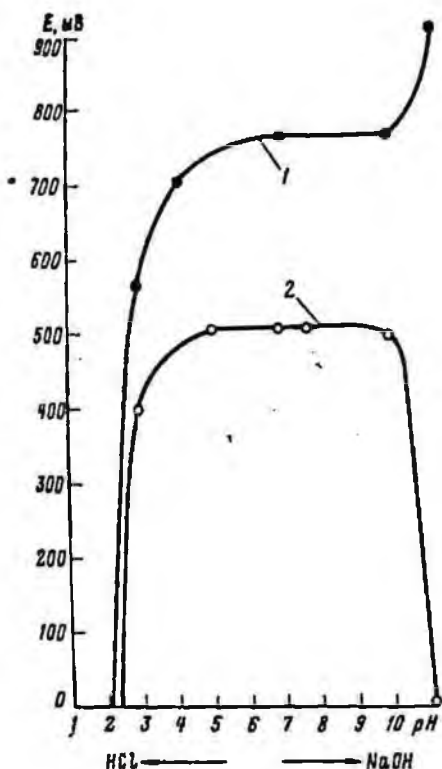
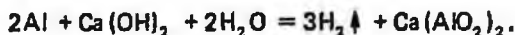


Рис. 43. Графики влияния pH растворов на перенапряжение выделения водорода:

1 — сталь марки 40ХН; 2 — сплав Д16Т

Такие случаи известны в практике бурения. Аналогичная картина наблюдается при цементировании через легкосплавные бурильные трубы зон обвалов, поглощений, водопроявлений и установке цементных мостов в скважинах. Здесь водород может получаться по следующей реакции:



Это приводит к различного рода осложнениям.

В других случаях наблюдается пропорциональная зависимость потенциала выделения водорода от концентрации неорганических электролитов. Такая зависимость характерна для ряда хлоридов щелочноземельных металлов и стали марки 40ХН.

Таким образом, окислительно-восстановительные процессы характеризуют электронный обмен между окружающей средой, буровыми и тампонажными растворами и являются мерой их химической активности. По ОВП промывочных жидкостей можно судить о смене пластов в бурящихся скважинах, а по ОВП тампонажных растворов — о процессах гидратации вяжущих в затрубном пространстве. С электронным

обменом связано восстановление водорода на бурильных и обсадных трубах в процессе электролитического разложения воды. Это может быть причиной нефтегазопроявлений, межпластовых перетоков, понижения прочности сцепления цементного камня с обсадной колонной и обводнения продуктивных горизонтов. Большинство этих осложнений при бурении и креплении скважин можно предотвратить, если произвести специальную химическую обработку буровых и тампонажных растворов, используя данные приведенных графиков.

ЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ПРИРОДА ПРИХВАТОВ БУРИЛЬНЫХ КОЛОНН В СКВАЖИНАХ И ПОВЫШЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ БОРЬБЫ С НИМИ

Самым распространенным и наиболее сложным видом аварий являются прихваты бурильных труб, вызванные прилипанием их к стенкам скважины под действием перепада давления, сальникообразованием, заклиниванием труб в желобах, в местах сужений и посторонними предметами, а также обвалами стенок скважины [39]. Без учета двух последних видов на долю остальных приходится более 90% всех прихватов, 75% этих аварий ликвидировано путем зарезки второго ствола и только 3% — установкой жидкостных ванн. Однако установка ванн имеет бесспорные преимущества перед другими методами — это простота, быстрота в производстве работ и получении результатов, невысокая стоимость. Поэтому повышение эффективности жидкостных ванн имеет большое народнохозяйственное значение.

В процессе проводки нефтяных и газовых скважин бурильная колонна находится в непосредственном контакте с коллоидными системами. Ими являются промывочный раствор, глинистая корка и горные породы. Твердые тела в жидкости, как правило, теряют электронейтральность и заряжаются определенным образом, поэтому формирование прихвата можно объяснить, исходя из теории коагуляции при сближении заряженных поверхностей под действием внешних сил [14].

В основе современной теории коагуляции (ДЛФО — Дерягина, Ландау, Фервея, Овербека) находится взаимодействие молекулярных сил притяжения электрической природы и электростатических сил отталкивания. Как показано выше, молекулярные силы складываются из диполь-дипольных, индукционных и дисперсионных. Для энергии притяжения двух пластин, разделенных жидкостью, выведена следующая зависимость:

$$V_{\bar{m}} = \frac{A^*}{2\pi h^2} = -\frac{A'}{h^2}, \quad (23)$$

где h — расстояние между поверхностями; A^* — сложная константа Гамакера, характеризующая когезионное и адгезионное взаимодействие, вычисляется квантостатическим путем:

$$A^* = A_1 + A_0 - 2A_0A_1,$$

A_0, A_1 — постоянные Ван-дер-Ваальса — Гамакера для дисперсионной среды и дисперсной фазы соответственно.

Энергия взаимодействия тех же пластин при наличии на их поверхности адсорбционных слоев вычисляется по формуле

$$V_{\bar{m}} = -\frac{1}{12} \left[\frac{(A_0^{1/2} - A_3^{1/2})^2}{(h - 2\delta_1)^2} + \frac{(A_3^{1/2} - A_1^{1/2})^2}{h^2} + \frac{2(A_0^{1/2} - A_3^{1/2})(A_3^{1/2} - A_1^{1/2})}{(h - \delta_1)^2} \right], \quad (24)$$

где A_3 — постоянная Ван-дер-Ваальса — Гамакера для адсорбционного слоя; δ_1 — толщина части мономолекулярного слоя ПАВ, равная длине углеводородной цепочки.

Для двух сферических частиц одинакового радиуса энергия молекулярного притяжения равна:

$$V_{\bar{m}} = -\frac{1}{12} \left[(A_0^{1/2} - A_3^{1/2}) \frac{a + \delta_1}{h - 2\delta_1} + (A_3^{1/2} - A_1^{1/2}) \frac{a}{h} + 4(A_0^{1/2} - A_3^{1/2})(A_3^{1/2} - A_1^{1/2}) \frac{a + \delta_1}{(h - \delta_1)(2 + \frac{\delta_1}{a})} \right] \quad (25)$$

(a — радиус сферических частиц).

В неполярных дисперсионных средах $A_0 = A_3$, тогда:

$$V_{\bar{m}} = \frac{1}{12} (A_3^{1/2} - A_1^{1/2})^2 - \frac{a}{h} = -\frac{A^* a}{12h}, \quad (26)$$

а для параллельных пластин

$$V_{\bar{m}} = -A^*/12\pi h^2. \quad (27)$$

Энергия отталкивания (расклинивающего давления) для двух пластин, погруженных в жидкость, рассчитывается следующим образом. Пусть под действием возмущающей силы одноименно заряженные поверхности сближаются в зону действия отталкивающих сил двойного электрического слоя (рис. 44). Как только расстояние между пластинами приближается к размерам ДЭС, наблюдается его сжатие вследствие перехода некоторой части противоионов в гельмгольцевский слой [8]. Так как при увеличении концентрации электролита толщина ДЭС мала, его сжатие при уменьшении размера щели проявляется не так сильно. Например, по расчетам для 0,001 н. раствора KCl сжатие диффузного слоя начинается с ширины щели 0,08 мкм, для воды — с 1–3 мкм, для неводных систем — 1 мкм. Эти процессы приводят к появлению расклинивающих давлений.

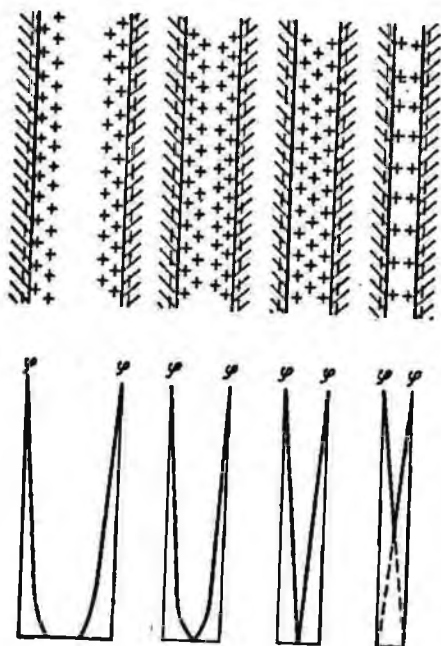


Рис. 44. Распределение зарядов в ДЭС при сближении поверхностей и падении межфазного потенциала

Силы отталкивания (расклинивающего давления) для двух сближающихся пластин, погруженных в жидкость, равны [13]:

$$P = p_h - p_0 = \int_0^{\psi_h} \sigma d\psi, \quad (28)$$

где p_h — давление внутри сближающихся пластин на расстоянии h между ними; p_0 — давления в объеме жидкости вне пластин; ψ_h — потенциал в среднем слое с плотностью заряда σ .

Для бинарного электролита, образующего ионы с зарядом

$$\sigma = -2zFC_\infty \frac{zF}{RT} \psi. \quad (29)$$

Тогда

$$P = - \int_0^{\psi_h} 2zFC_\infty \frac{zF}{RT} \psi = \frac{(zF\psi_h)^2}{RT} C_\infty \quad (30)$$

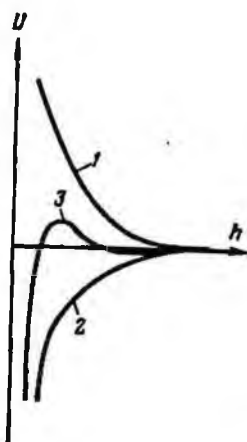


Рис. 45. Потенциальные кривые взаимодействия сближающихся поверхностей:

1 — электростатические силы отталкивания; 2 — межмолекулярные силы притяжения; 3 — результирующая сила

(C_{∞} — концентрация ионов в объеме на бесконечном удалении от заряженной поверхности).

Потенциальную энергию отталкивания можно вычислить по уравнению

$$U_0 = 2 \int_h^{\infty} P dh. \quad (31)$$

После решения уравнения (31) получаем в окончательном виде следующую формулу:

$$U_0 = \frac{64 CRT}{K} \gamma^2 l^{-2} Kh, \quad (32)$$

где γ — число молекул на 1 см^2 поверхностного слоя, функция от ψ в теории ДЛФО; K — параметр Дебая или обратная величина толщины ДЭС,

$$K = \frac{1}{\delta} = zF \sqrt{\frac{8\pi C}{DRT}}. \quad (33)$$

(D — диэлектрическая проницаемость среды между пластинами; C — концентрация электролита в жидкой фазе).

Расчет энергии отталкивания сферических частиц аналогичен приведенным выше. Только в конечные формулы дополнительно входит величина их радиуса.

Изменение энергии взаимодействия сближающихся поверхностей под действием внешних сил можно описать кривыми (рис. 45). Сила прихвата обусловлена двумя составляющими — механической силой, действующей извне, и физико-химической силой, являющейся результатом молекулярного притяжения и электростатического отталкивания. Наиболее простым этапом борьбы с прихватом является снятие механической составляющей (снижение плотности бурового раствора, уменьшение давления с помощью испытателя пластов, прекращение затягивающих усилий и т.д.). Физико-химические воздействия, как правило, больше механических и возрастают во времени, поэтому для их нейтрализации необходимо применять оперативные меры.

Помимо механических усилий, возникающих вследствие перепада давлений в скважине, причиной прихвата может быть и поступление коагулирующих ионов из пластовых вод в буровой раствор под действием осмотических сил, особенно при остановках процесса бурения. При этом уменьшается термодинамический потенциал частиц, сжимается ДЭС и слипаются поверхности частиц за счет энергии броуновского движения. Скорость коагуляции зависит от концентрации и валентности поступающих ионов.

Методы борьбы с прихватами основаны на законах пептизации, обратных коагуляции. Решается задача самопроизвольного разделения взаимодействующих поверхностей или доведения сил сцепления между ними.

до минимума путем увеличения термодинамического потенциала, толщины ДЭС, диэлектрической проницаемости сред и снижения межмолекулярного взаимодействия. Практически необходимо увеличить силы отталкивания (расклинивающего давления) и уменьшить силы притяжения. Это может быть достигнуто установкой специальных ванн из воды, растворов электролитов, поверхностно-активных веществ (ПАВ), высокомолекулярных соединений (ВМС), неполярных жидкостей и др.

Общее время действия ванны зависит от скорости проникновения молекул или ионов вводимых веществ к границам раздела фаз и времени формирования ДЭС. На рис. 46 показано изменение термодинамического (электродного) потенциала бурильных труб во времени. Установлено, что формирование ДЭС на границе с металлом в нормальных условиях колеблется от 3 до 6 ч.

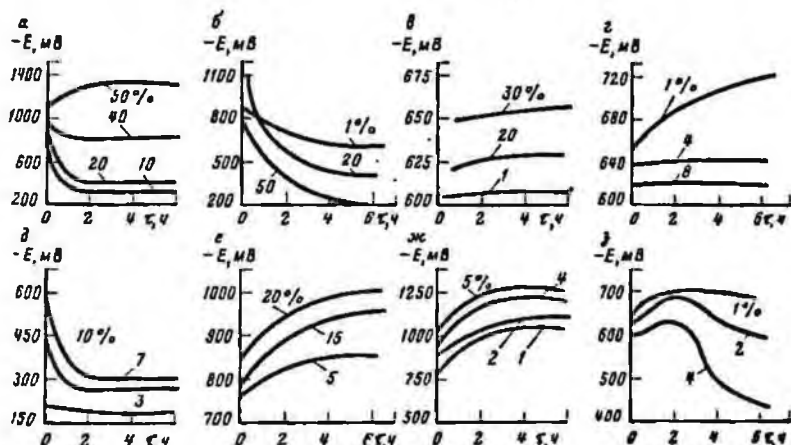


Рис. 46. Графики изменения электродного потенциала стали марки 40XH (а - д, з) и легкого сплава Д16Т (б, ж) во времени в различных средах:

а - NaOH; б - KOH; в - HCl; г - H₂SO₄; д - K₂Cr₂O₇; е - FeSO₄; ж - KMnO₄; з - гипан

ВМС влияют не только на структурно-механические свойства сольватных оболочек, но и на термодинамический потенциал поверхности. Для стали 40XH по интенсивности увеличения заряда они располагаются в следующий ряд: полисахариды, производные целлюлозы, лигносульфонаты, акрилаты, силикаты. Для сплава Д16Т электродный потенциал минимален у полиакриламида, жидкого стекла, модифицированного крахмала, лигносульфатов и возрастает у производных целлюлозы, натриевых солей гуминовых кислот и т.д. Предпочтение при установке ванн для освобождения прихваченного бурильного инструмента следует отдавать тому ВМС, которое значительно увеличивает термодинамический потенциал.

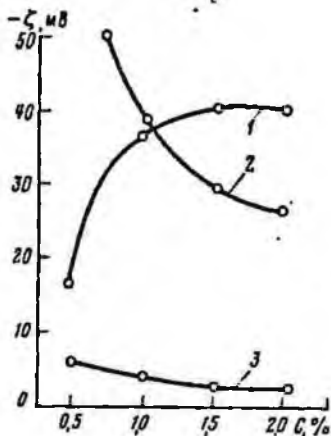


Рис. 47. График изменения ζ -потенциала 10%-ной суспензии палыгорскита в насыщенном растворе NaCl при различной обработке:

1 — КМЦ-400; 2 — КССБ; 3 — модифицированный крахмал

Самопроизвольное разделение поверхностей может происходить не только между бурильными трубами и дисперсной фазой промывочной жидкости, но и между самими коллоидными частицами и на их контакте с горными породами. Однако исследование термодинамического потенциала таких границ раздела связано с большими экспериментальными трудностями. Поэтому на практике измеряется электрокинетический потенциал ζ . Для частиц бурового раствора он определяется методом подвижной границы на приборе Чайковского. На рис. 47 показано изменение ζ -потенциала 10%-ной суспензии палыгорскита в насыщенном растворе хлористого натрия при введении различных реагентов-стабилизаторов. Их влияние на электрокинетический потенциал глинистых частиц также зависит от типа ВМС и ее концентрации.

Потенциал горных пород исследуется аналогичными способами. Кроме того, для решения практических вопросов можно использовать геофизические данные электрокаротажа скважин методом собственных потенциалов.

В скважинах, заполненных засолоненной промывочной жидкостью, при освобождении прихваченной колонны стальных бурильных труб можно рекомендовать ванны из пресной воды, повышающие термодинамический потенциал поверхностей и толщину ДЭС. Именно так поступали при ликвидации прихвата в скв. 33 Медведовской площади. Для легкосплавных бурильных труб (ЛБТ) максимум термодинамического потенциала наблюдается при обработке воды неорганическими электролитами, особенно 10%-ной концентрации. По повышению потенциала они располагаются в следующий ряд: NaCl, KCl, CaCl₂, AlCl₃. Это позволяет подбирать рецептуры электролитных ванн для освобождения прихваченных ЛБТ. Наибольший электродный потенциал стали марки 40ХН достигается при 50%-ной концентрации NaOH (см. рис. 46), поэтому

Таблица 2

Состав, %		Графит, % от объема эмульсии	Плотность, г/см ³
50%-ный водный раствор	нефть		
—	100		0,825
20	78		1,01
40	58		1,11
60	38		1,20
60	38	10	1,28
60	38	25	1,40
60	38	50	1,60
58	40	10	1,19
40	58	25	1,31
40	58	50	1,51
40	58	70	1,60

Примечание. Содержание эмульгатора составляет 2% (окисленный петролатум или другие ПАВ)

нами разработаны и испытаны нефтешелочные ванны. Их составы приведены в табл. 2.

Нефтешелочные ванны эффективно применялись на пяти буровых Днепровско-Донецкой впадины при освобождении прихваченного инструмента в глинистых отложениях триаса и нижнего карбона, где водяные и нефтяные ванны не дали положительных результатов.

Анализируя выражение (24), приходим к выводу, что наличие адсорбционных слоев на поверхностях приводит к снижению их межмолекулярного взаимодействия, так как постоянные Гамакера в формулах входят в виде разностей для различных сред. Поэтому при установке ванн рекомендуется широко применять ПАВ.

По химическому признаку ПАВ подразделяются на ионогенные (анионо- и катионоактивные) и неионогенные [52]. Катионоактивные адсорбируются на отрицательно заряженных поверхностях, анионоактивные на положительных. Таким образом, заряд поверхности определяет выбор типа ПАВ. Неионогенные ПАВ являются в основном производными полиэтиленгликолевых и пропиленгликолевых эфиров. Их растворимость понижается с повышением температуры, если полиэтиленгликолевый остаток содержит число групп $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ менее 15.

Эффективность действия других ПАВ также зависит от растворимости в данном растворителе. ПАВ с небольшим числом звеньев углеводородной цепи (один — три атома С) неограниченно растворимы в воде. С увеличением числа атомов углерода до 10 растворимость понижается, а ПАВ с 11 атомами углерода и более не растворяются в воде, но растворимы в углеводородных средах.

Увеличение числа атомов углерода способствует повышению поверхностной активности. Согласно правилу Дюкло—Траубе, поверхностная

активность при переходе к следующему гомологу, имеющему на одно звено CH_2 больше, увеличивается в 3–3,5 раза. Поэтому при установке ванн для освобождения прихваченного бурильного инструмента задача заключается в том, чтобы подобрать такое ПАВ, которое обеспечивало бы с одной стороны достаточную растворимость, а с другой — высокую поверхностную активность.

Анионоактивные ПАВ типа алкиларилсульфонатов (сульфонол) успешно применялись для ликвидации прихвата в скв. 10 Западно-Крестыщенской площади на глубине 2427 м.

По сравнению с полярными жидкостями в неполярных межмолекулярное притяжение проявляется слабее. Кроме того, толщина поляризованного слоя в таких системах на границе раздела фаз может достигать значительных размеров. В практике бурения нефтяные ванны являются основными для ликвидации прихватов. В состав нефтей входят ароматические, парафиновые, нафтеновые и другие углеводороды. Представляет практический интерес выявить влияние ряда составляющих нефти на электродный потенциал бурильных труб.

На рис. 48 показано изменение электродного потенциала сплава Д16Т (а) и стали марки 40ХН (б) во времени в ароматических углеводородах ($\text{C}_n\text{H}_{2n-6}$).

Об энергии межмолекулярного притяжения можно косвенно судить по температуре кипения, а толщина ДЭС из теории Гельмгольца определяется по формуле

$$\delta = \frac{D}{4\pi c'} \quad (34)$$

(c' — емкость ДЭС).

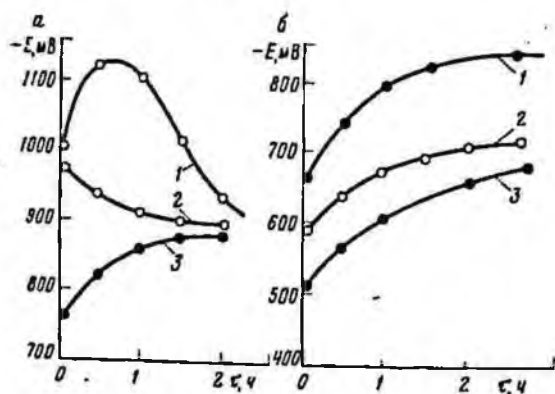


Рис. 48. График влияния ароматических углеводородов ($\text{C}_n\text{H}_{2n-6}$) на электродный потенциал:

1 — бензол (C_6H_6); 2 — толуол (C_7H_8); 3 — ксилол (C_8H_{10})

Из формулы следует, что толщина ДЭС пропорциональна диэлектрической проницаемости жидкости.

По другим теориям строения ДЭС емкость можно вычислить из известных соотношений для последовательно соединенных конденсаторов, например диффузного с молекулярным и т.д.

Таким образом, неполярные соединения для установки ванн при освобождении прихваченного бурильного инструмента необходимо подбирать по комплексу параметров. В табл. 3 приведены такие параметры ряда ароматических углеводородов.

Предпочтение для установки ванн отдается низкокипящим фракциям, так как при примерно одинаковой диэлектрической проницаемости отмечаются меньшая энергия связи молекул жидкости и максимальный электродный потенциал материала бурильных труб.

По электрической теории силы адгезии (прихвата) рассчитываются по формуле [46]

$$F = 2\pi \frac{\sigma}{D}, \quad (35)$$

где σ — поверхностная плотность заряда; D — диэлектрическая проницаемость.

Таблица 3

Название	Формула	Электродный потенциал, мВ		Температура кипения, °С	Диэлектрическая проницаемость	Плотность, г/см ³
		сталь марки 40ХН	сплав Д16Т			
Бензол	C_6H_6	-840	-1100	80,1	2,2832	0,8790
Толуол	C_7H_8	-720	-900	110,0	2,3837	0,8669
Ксилол	C_8H_{10}	-680	-880	144,4	2,3602	0,8802

Следовательно, и в этом случае при установке ванн для освобождения прихваченных бурильных колонн в скважинах необходимо применять жидкости с высокой диэлектрической проницаемостью. К таким жидкостям можно отнести фенол ($D = 10$), фурфурол ($D = 42$), формамид ($D = 112$), метилацетамид ($D = 176$) и другие [2]. Поэтому отмечается довольно высокая эффективность смоляных ванн. Они успешно применялись в скв. 15 Опошнянской, скв. 8 Распашновской, скв. 8 Чопской разведочных площадей.

Углеводородные жидкости для установки ванн в скважинах не смачивают гидрофильные поверхности металлических труб, глинистых частиц и плохо проникают в контактные зоны прихвата. Поэтому перед установкой углеводородных ванн рекомендуется обрабатывать зону прихвата поверхностно-активными веществами — гидрофобизаторами.

К ним относятся амины (диэтаноламин, моноэтаноламин, октадециламин), четвертичные аммониевые соли с одной или двумя алифатическими цепями (ди- или триметилалкиламмоний хлориды), органосиликатные соединения (метилтрихлорсилан и др.).

По данным Е.И. Кобахидзе и А.Е. Шишнихашвили, чем больше относительная молекулярная масса амина, тем он эффективнее. Например, на 100 г аскангеля для понижения гидрофильности на 95% требуется 50 мг-экв амина C_{7-9} и 10 мг-экв октадециламина. Моноэтаноламин уменьшает гидрофильность на 85% при расходе 1700 мг-экв на 100 г глины. Гидрофобизирующее действие аминов от C_{13} до C_{18} примерно одинаково.

Технология установки ванн с применением гидрофобизаторов мало отличается от общепринятой. В бурильные трубы закачивают расчетный объем гидрофобизатора для перекрытия зоны прихвата, затем углеводородную жидкость. Вначале в зону прихвата продавливают гидрофобизатор, выдерживают его 6–8 ч и заменяют углеводородной жидкостью.

Известно, что межмолекулярное взаимодействие минимально в газах. Однако их применение ограничивается сложностью доставки, а главное удержанием на поверхностях различных фаз.

Нами предлагается устанавливать жидкостные ванны, способные выделять газ за счет химических реакций на прихваченных бурильных трубах. Для ЛБТ можно рекомендовать щелочные и кислотные ванны с $pH > 11$ и $pH < 2$. При этом повышается электродный потенциал с -700 до $900-1200$ мВ и образуется пленка водорода на поверхности бурильных труб. Для стали марки 40ХН реакция идет при $pH < 2$.

Эти рекомендации проверены при установке кислотных ванн для ликвидации прихватов в скв. 13 Олошмянской, скв. 2 Западно-Ефремовской, скв. 10 Монастырищенской, скв. 8 Талалаевской площадей. Однако отмечается интенсивная коррозия бурильных труб. Поэтому способ ликвидации прихватов с использованием эффекта газовыделения на поверхностях за счет химических реакций рекомендуется в тех случаях, когда другие методы не дают положительных результатов.

На основании изложенного выше можно сделать вывод, что жидкостные ванны для освобождения прихваченных бурильных колонн необходимо выбирать дифференцированно и в каждом конкретном случае учитывать особенности связей металла с коллоидной системой. Физико-химические исследования позволяют на научной основе подходить к ликвидации прихватов в скважинах.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ КОРРОЗИЯ БУРИЛЬНЫХ ТРУБ

Коррозия бурильных труб приводит к тяжелым авариям, поэтому изучение и борьба с ней имеют большое практическое значение [25, 48, 54].

Электрохимическая коррозия связана с работой гальванических элементов, так как металлы не однородны по составу. При этом участки

металла являются анодами, а включения — катодами. Кроме микророльванических элементов в процессе коррозии участвуют макророльванические. Исходя из теории ДЭС, процесс электрохимической коррозии можно объяснить следующим образом. При соприкосновении раствора с металлом ионы последнего незначительно переходят в жидкую фазу, образуя двойной электрический слой на границе раздела. Вследствие кинетического взаимодействия часть ионов металла в ДЭС может быть заменена другими ионами, присутствующими в растворе, например K^+ , Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Al^{3+} , H^+ (водородная деполяризация) и др. Так протекает процесс уноса ионов металла с его поверхности, т.е. коррозия. В естественном электрическом поле скважины этот процесс может значительно интенсифицироваться за счет ионной проводимости в растворах электролитов.

При изучении коррозии весовым методом работа естественного гальванического элемента скважины имитировалась в специальной электрохимической ячейке, электродом которой является исследуемый сплав Д16Т, электролитом — промывочный раствор. Постоянное напряжение от 0,1 до 1,0 В подавалось на корродирующий образец с помощью потенциостата П-5827. Скорость коррозии выражалась отношением изменения веса образца к площади поверхности в единицу времени с наложением тока и без него.

На рис. 49 приведены кривые изменения скорости коррозии от напряжения в электрохимической ячейке при различных рН электролита. Установлено, что при определенном критическом напряжении (0,3 В при рН = 10 и 0,7 В при рН = 7÷9) скорость коррозии резко возрастает в десятки раз. То же наблюдается в буровых растворах [33]. Поэтому при исследовании коррозионных процессов необходимо учитывать работу естественного гальванического элемента в скважине.

Электрохимические исследования поведения металла бурильных труб в промывочных жидкостях дают возможность качественно и количественно оценивать их коррозионные свойства [45]. Нами применялся потенциостатический метод, показывающий связь между электродным потенциалом металла и плотностью тока при его наложении. Для удобства обработки график строился в полулогарифмических координатах по методу Таффеля. На рис. 50 приведены такие кривые для сплава Д16Т в растворах карбофена различной концентрации.

Коррозионная активность электролита по отношению к исследуемому металлу оценивается комплексом показателей: скоростью коррозии на первой стадии ($tg \alpha = dE/a \log i$), стационарным электродным потенциалом $E_{стц}$ при $\log i = 1$ и потенциалом электролитического выделения водорода E_H в точках перегиба Таффелевых прямых или перенапряжением ($E_H = E_{стц} - E_{стц}$).

На рис. 42 и 51 приведены результаты оценки по этим показателям коррозионной активности производных целлюлозы, широко применяющихся в бурении, по отношению к легкому сплаву Д16Т. С точки зрения коррозионной стойкости предпочтению отдается тому реагенту, в растворе которого минимальны стационарный электродный потенциал и ско-

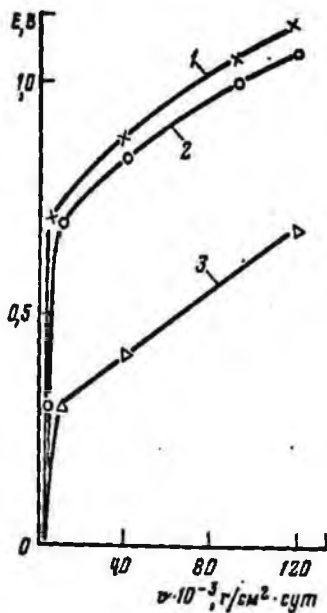


Рис. 49. Зависимость скорости коррозии сплава Д16Т от pH растворов в электрическом поле:

1 — pH = 9; 2 — pH = 7; 3 — pH = 10

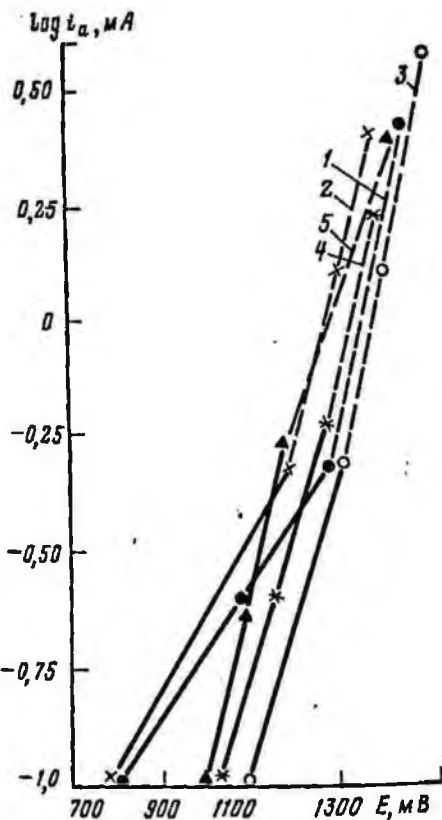


Рис. 50. Поляризационные кривые сплава Д16Т в растворах карбофена:

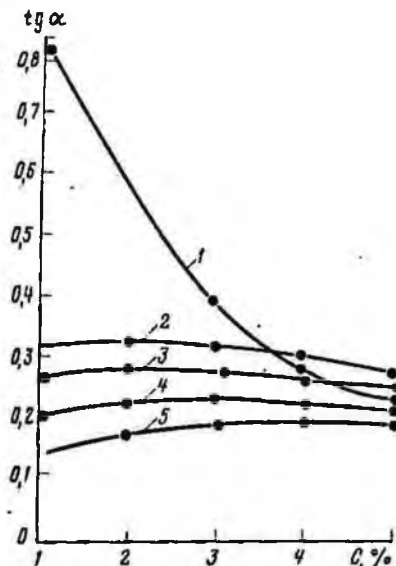
1, 2, 3, 4, 5 — соответственно 1, 2, 3, 4, 5% карбофена

рость электрохимической коррозии. Для легкосплавных буровых труб по увеличению коррозионной активности производные целлюлозы располагаются в следующий ряд: КМЦ-400, КМЦ-500, КМЦ-600, ОЭЦ, карбофен.

Адсорбированные на поверхности буровых труб ионы водорода вследствие малых размеров легко внедряются в кристаллическую решетку металла, что приводит к напряженному состоянию и даже водородному растрескиванию металла [48]. Физико-химические свойства труб при этом ухудшаются, увеличивается хрупкость материала. Поэтому с точки зрения снижения коррозии потенциал электролитического выделения водорода должен быть максимальным. Этот показатель и стационарный электродный потенциал позволяют оценить коррозионную активность реагентов стабилизаторов буровых растворов. Для стали 40ХН они располагаются в следующий ряд: акрилаты, силикаты, лигносульфонаты, производные целлюлозы, полисахариды (см. рис. 19),

Рис. 51. Влияние производных целлюлозы на скорость коррозии:

1 — карбофен; 2 — ОЭЦ; 3 — КМЦ-600; 4 — КМЦ-500; 5 — КМЦ-400



для сплава Д16Т — силикаты, лигносульфонаты, производные целлюлозы, натриевые соли гуминовых кислот (см. рис. 20).

Гипан не только снижает водоотдачу промывочных жидкостей, но и является хорошим ингибитором коррозии стальных труб. Он применялся в скв. 7 Калайденцы (2418—2588 м), скв. 482 Ромодан (1800 — 3681 м), скв. 12 и 18 Анастасьевка, скв. 6 Раслашновская, скв. 12 Чучово, скв. 21 Коломак, скв. 35 Медведовская, скв. 30 Мелеховская, скв. 1 Майская, скв. 10 Малая Девича, скв. 19 Монастырищи и др. По Мингео УССР расход гипана в год в среднем составляет 1200 т. Это позволяет улучшить не только стабильность промывочных жидкостей, но и увеличить срок службы стальных буровых труб.

Из неорганических электролитов наиболее эффективным в антикоррозионном отношении является хромпик $K_2Cr_2O_7$. Его небольшие добавки (1—10%) приводят к резкому снижению стационарного потенциала стали 40ХН при очень высоком потенциале выделения водорода (>3000 мВ). В табл. 4 приведены потенциалы выделения водорода в растворах некоторых неорганических электролитов на стали марки 40ХН.

То же наблюдается при электрохимическом исследовании сплава Д16Т в растворах хромпика.

Повышение устойчивости металлов к электрохимической коррозии при обработке промывочных жидкостей $K_2Cr_2O_7$ можно объяснить пассивацией, т.е. образованием пленок окислов на поверхности буровых труб. Например, поверхность алюминия в пассивном состоянии покрыта защитной пленкой, состоящей из Al_2O_3 или $Al_2O_3 \cdot nH_2O$ и имеющей в зависимости от условий толщину от 50 до 1000 Å.

Таблица 4

Концентрация, %	-E _H , мВ			
	NiCl	FeSO ₄	CoCl ₂	SrCl ₂
5	> 2800	1500	700	2900
10	1200	>2700	1800	1200
15	1100	2700	2200	1300
20	1100	2700	1300	1400
25	1100	2700	1100	1100

Хромпик применялся для обработки буровых растворов в скв. 5,6,14, 18,24 Руденковской, скв. 2, 4 Медведовской, скв. 37, 52, 64 Солоховской и др. Расход его по Мингео УССР составляет 18–20 т в год.

В условиях, способствующих образованию защитных пленок или повышению их прочности, будет увеличиваться устойчивость металла по отношению к коррозии. Прочность стали марки 40ХН увеличивается в присутствии OH^{-1} . Напротив, повышение концентрации ионов H^{+} ведет к ускорению коррозии.

У металлов, образующих амфотерные гидроокиси, максимум коррозионной устойчивости наблюдается при некоторых средних значениях рН. Например, для сплава Д16Т наибольшая коррозионная устойчивость находится при рН = 5+9.

Борьба с коррозией бурильных труб при проводке нефтяных и газовых скважин в основном осуществляется путем введения в промывочные растворы специальных ингибиторов. К их числу можно отнести комплексную многофункциональную присадку ВНИИНП-117 в сочетании с эмульгатором ДС-РАС [25]. Защитное действие присадки выявлено электрохимическим методом путем измерения электродных потенциалов, поляризационных сопротивлений, а также снятия поляризационных кривых.

Промышленные испытания глинистого раствора, ингибированного присадкой ВНИИНП-117, были проведены при бурении скважин на Речицкой площади объединения Белоруснефть. Эффективность добавки оценивалась с помощью контрольных коррозионных образцов. Образцы вырезали из тела стальной бурильной трубы (группа прочности Д), взвешивали и устанавливали в специальных переводниках, которые располагали в колонне бурильных труб на УБТ и под ведущей трубой.

Это давало возможность выявить разность в скорости коррозии верхней и нижней частей колонны. Время испытания каждой контрольной пары коррозионных образцов составляло 5–6 сут. Затем образцы извлекали, очищали от продуктов коррозии и взвешивали. Результаты испытаний приведены в табл. 5.

Анализ таблицы показывает, что исследуемые промывочные жидкости обладают повышенной коррозионной активностью. Скорость коррозии в них возрастает с глубиной скважины. Добавление в буровой раствор

Таблица 5

№ скважины	Забой (в среднем за время испытания), м	Исследуемый раствор	Скорость коррозии				рН раствора	Характер коррозии
			г/м ²		мм/год			
			над УБТ	под ведущей трубой	над УБТ	под ведущей трубой		
129	417	Пресный глинистый	1,39	1,815	1,570	1,950	9—10	Язвенная (наличие питтингов)
129	1117	Соленасыщенный глинистый	2,19	1,220	2,300	1,380	7—8	Точечная (наличие питтингов)
134	1388	Нефтеэмульсионный глинистый	2,55	2,090	2,360	2,350	6	Равномерный налет черного цвета
134	1732	То же	2,81	1,980	3,180	2,240	6	То же
129	1482	Соленасыщенный глинистый с ингибитором	0,71	0,680	0,803	0,770	6	Поверхность светлая, ровная, без язв и питтингов
129	1726	Нефтеэмульсионный глинистый с ингибитором	1,1	0,820	1,240	0,926	6	То же

1% присадки ВНИИ НП-117 в сочетании с эмульгатором ДС-РАС (0,09%) позволило в 2—3 раза снизить скорость коррозии и изменить ее характер. Вместо опасной точечной коррозии протекает менее опасная — равномерная.

В качестве ингибиторов коррозии в минерализованных растворах применяются СМАД-1, смесь гудронов и другие добавки [54].

ЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ПРИРОДА РАСТВОРЕНИЯ И КРИСТАЛЛИЗАЦИИ. РЕГУЛИРОВАНИЕ ЭТИХ ПРОЦЕССОВ ПРИ БУРЕНИИ И КРЕПЛЕНИИ СКВАЖИНЫ В ОТЛОЖЕНИЯХ СОЛЕЙ

При бурении мощных соленосных толщ осложнения и аварии могут быть связаны с кавернообразованием. Промывочная жидкость, насыщенная солями на устье, при движении на забой нагревается до высоких температур и растворяет дополнительно значительное количество солей, которыми сложены стенки скважины, образуя большие каверны. При подъеме с забоя происходят охлаждение и спонтанная кристаллизация неустойчивого перенасыщенного раствора с выпадением избытка солей и сужением ствола скважины.

Цикл многократно повторяется. Так, если забойная температура 100°C , то при охлаждении на устье из 100 м^3 жидкой фазы насыщенного хлористым натрием бурового раствора выпадает 4 т соли за один цикл циркуляции.

Неуправляемая кристаллизация наблюдается при вскрытии высоко-растворимых горных пород (карналлит, бишофит и др.) с применением промывочной жидкости, насыщенной каменной солью. При этом из 100 м^3 жидкой фазы раствора вытесняется хлористым магнием 30–36 т хлористого натрия в кристаллическом состоянии.

Таким образом, регулирование процесса кристаллизации, стабилизация перенасыщенных растворов и управление растворением галогенных пород имеют большое практическое значение при бурении нефтяных и газовых скважин.

Растворение и кристаллизация имеют электрическую природу. При растворении молекулы соли в воде частично или полностью распадаются на ионы. Этот процесс показан на примере хлористого натрия (рис. 52). По общепринятым представлениям около каждого из ионов кристалла ориентируются полярные молекулы воды.

Растворение объясняется снижением энергии кристаллической решетки за счет обмена электронами между ионами кристалла и жидкостью на контакте с последующим растворением по общепринятому механизму. Эти процессы рассмотрены на окиси кальция CaO . При адсорбции на его поверхности молекул воды или ионов OH^- и H^+ выделяется энергия, которая возбуждает второй электрон кислорода, и он может перейти к Ca^{2+} с образованием Ca^+ . Это приводит к снижению энергии связи в поверхностном слое кристаллической решетки с последующим переходом иона кальция в жидкую фазу.

На основе регулирования процессов растворения и кристаллизации из перенасыщенных растворов можно получить естественные стабилизи-

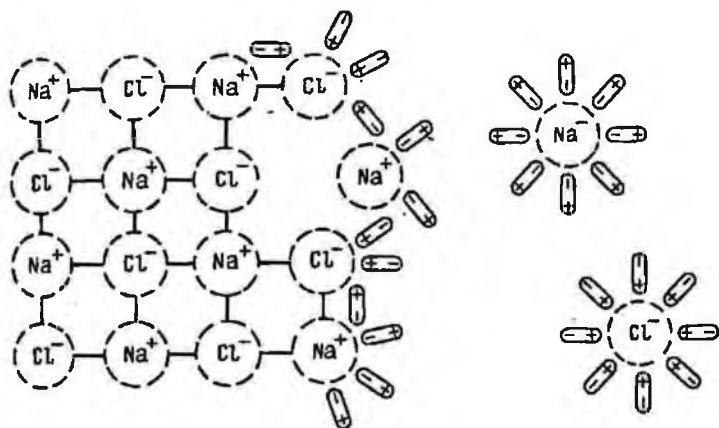


Рис. 52. Схема растворения хлористого натрия в воде

рованные промывочные жидкости с дисперсной фазой из микрокристаллов солей. При движении по трубам на забой такие промывочные жидкости нагреваются и донасыщаются за счет растворения части дисперсной фазы, что предотвращает кавернообразование в соленосных толщах, а тем самым аварии и осложнения.

РЕГУЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ И РАСТВОРЕНИЯ

Кавернообразование в соленосных толщах тесно связано с растворением и кристаллизацией из перенасыщенных растворов солей. Регулирование этих процессов имеет большое практическое значение при проводке скважин в соленосных отложениях. Перенасыщение буровых растворов достигается растворением солей, слагающих стенки скважин, при высоких забойных температурах и давлениях и дальнейшим переохлаждением на устье скважин.

Известно, что промывочные жидкости подвергаются различным механическим воздействиям как при приготовлении, так и при бурении (прокачивание насосами, прохождение через забойные двигатели, долото и т.д.). В буровой раствор вносятся посторонние примеси в виде шлама, различные электролиты, нейтральные соли и др. При электрофизических работах на промывочные жидкости воздействуют электрические, магнитные, радиоактивные и другие поля.

Представляют интерес работы различных исследователей с перенасыщенными растворами солей в ситуациях, близких к условиям бурения. Влияние механического воздействия, посторонних примесей и переохлаждения на перенасыщенные растворы солей отражены в ряде работ.

В настоящее время можно считать доказанным, что все эти факторы влияют на скорость кристаллизации отрицательно. Например, увеличение скорости кристаллизации при наличии посторонних твердых веществ в растворе объясняется адсорбцией основного вещества на примесях.

Исследованием действия электрического, магнитного и ультразвукового полей занимались В.В. Кондогури, Ф.К. Горский, Т.А. Михневич, Р.Я. Берлага, В.И. Данилов, Б.М. Теверовский и др. Под действием этих полей наблюдаются сдвиг оптимальной температуры образования центров кристаллизации в сторону более низких температур и повышение общего числа центров без заметного изменения скорости кристаллизации.

При микроскопическом исследовании кристаллизации установлено, что в первый момент возникают жидкие шарообразные капли (глобулиты), и только когда эти капли достигают определенной величины, из них начинают образовываться кристаллы. Спонтанная кристаллизация, по В. Оствальду, начинается только тогда, когда эти капли достигают определенной величины, а именно 10^{-9} г. М.В. Товбич и Б.И. Краснова, используя термодинамическую теорию Френкеля, теоретически рассчитали критические размеры микрокристаллов, ниже которых не происходит спонтанной кристаллизации. Для KCl критический радиус равен $20,3 \cdot 10^{-7}$ см, KBr — $39,9 \cdot 10^{-7}$ см, KJ — $62,6 \cdot 10^{-7}$ см. Это свидетельствует о том, что перенасыщенные растворы представляют собой ультрамикронеоднородные системы, в которых вещество находится в промежуточном состоянии между истинным и коллоидным растворами.

Стабильные перенасыщенные растворы солей можно получить обработкой их поверхностно-активными веществами [29, 44]. Механизм действия стабилизатора должен заключаться в следующем. При неблагоприятных условиях, как только размер зародыша кристалла будет достигать критической величины, после которой начинается спонтанная кристаллизация, на его поверхности должен образовываться адсорбционный слой поверхностно-активных веществ и прекращаться рост микрокристаллов. Избыток соли должен оставаться в растворе в виде частиц коллоидных размеров, стабилизированных поверхностно-активными веществами.

Кинетика кристаллизации из перенасыщенных растворов солей изучена недостаточно, и имеющиеся результаты в этом направлении совершенно не применимы к кристаллизации в процессе бурения из промысловых жидкостей солевых отложений скважин. Из практики бурения известны случаи проходки мощных соленосных толщ с использованием насыщенных растворов солей после перекрытия техническими колоннами терригенных отложений. Так как соленосные отложения могут быть представлены галитом, сильвинитом, бишофитом и карналлитом, нами исследованы процессы кристаллизации из перенасыщенных растворов хлористого натрия, хлористого магния и хлористого кальция.

В качестве регуляторов процесса кристаллизации из перенасыщенных растворов хлористого натрия применяли различные поверхностно-активные вещества, которые должны растворяться в перенасыщенных растворах, обладать поверхностной активностью, иметь небольшой размер мо-

лакул, чтобы мицеллы не служили центрами кристаллизации, обладать высокой скоростью мицеллообразования, соизмеримой со скоростью появления и роста зародышей твердой фазы, не вступать в реакции с солями насыщения и не образовывать нерастворимых соединений.

Процесс кристаллизации из перенасыщенного раствора изучался с помощью седиментометра Фигуровского. Термостатированием при 100°С получали насыщенный раствор поваренной соли и заливали его в цилиндр седиментометра, нагретый до той же температуры. Процесс кристаллизации во времени оценивался по прогибу коромысла, зависящему от массы внешнего осадка кристалликов соли при охлаждении раствора до 25°С. Строилась калибровочная кривая седиментации. По этой же методике строились кривые кристаллизации из перенасыщенного раствора хлористого натрия, обработанного поверхностно-активными веществами. По положению этих кривых относительно калибровочной судили об эффективности ПАВ как регулятора процесса кристаллизации [44].

Испытано более 30 химических реагентов и ПАВ различных классов. Влияние некоторых из них на процессы кристаллизации из перенасыщенных растворов хлористого натрия показано в табл. 6.

Таблица 6

Название ПАВ	Тип ПАВ	Влияние на кинетику процессов
Каталин К	Катионоактивные	Ускоряет
Диметилбензиламмоний	"	"
Хлорид С	"	"
Синтаמיד-10	"	Не влияет
Оскамин Л-12	"	Не ускоряет
Оскамин Л-15	"	"
Проксинол-305	"	"
Полиэтиленамин	"	"
ДС-РАС	Анионоактивные	Замедляет
Сульфол	"	"
Сульфонат	"	"
"Прогресс"	"	"
Сульфататриевая соль (СНС)	"	"
НЧК	"	"
Сепаль-ОФ	"	"
ОП-10	Неионогенный	"
Дисолван-4411	"	Не влияет
УФЗ-В	"	Ускоряет
КССБ	Химические реагенты	"
КМЦ	То же	Не влияет
Крахмал	"	"
Жидкое стекло	"	Ускоряет
Винная кислота (ВК)	"	"
Виннокаменная кислота (ВКК)	"	"

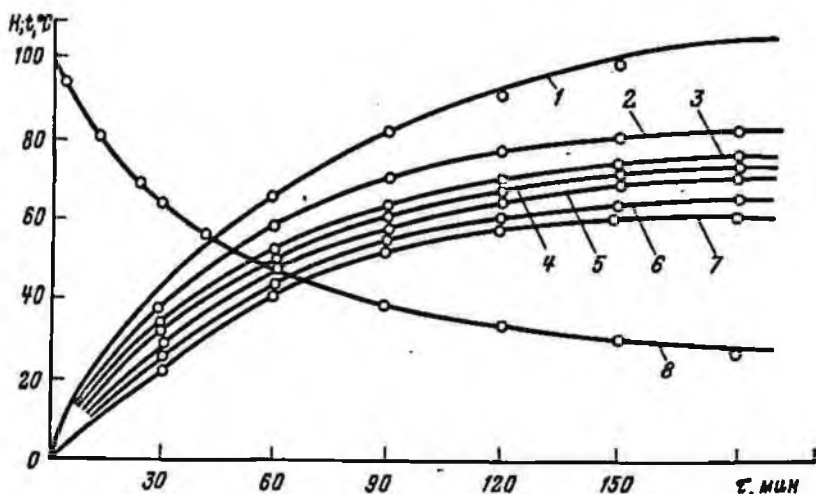


Рис. 53. График влияния ДС-РАС на кинетику кристаллизации из пересыщенных растворов NaCl (H — прогиб коромысла седиментометра по отсчетному микроскопу, делений);

1 — не обработан; добавки ДС-РАС; 2 — 0,25%; 3 — 0,2%; 4 — 0,1%; 5 — 0,075%; 6 — 0,025%; 7 — 0,05%; 8 — кривая охлаждения

Электрофоретическими исследованиями установлено, что микрокристаллы хлористого натрия заряжаются положительно, поэтому хорошие результаты получены при обработке анионными поверхностно-активными веществами.

На рис. 53 приведены кривые процесса кристаллизации из перенасыщенных растворов, обработанных анионными ПАВ — детергентом советским ДС-РАС. Совершенно аналогичные кривые получены при обработке раствора сульфололом, который относится к классу алкиларилсульфонатов.

ДС-РАС представляет собой смесь натриевых солей алкиларилсульфокислот при сульфировании моно- и бициклических ароматических соединений. Обычно сульфируется газообразным SO_3 керосин прямой гонки, выкипающий при 165–300°С, или легкий газойль (фракция 200–300°С) каталитического крекинга, богатый ароматикой. ДС-РАС — это густая сиропообразная жидкость от желтого до светло-коричневого цвета. Содержания натриевых солей сульфокислот в нем не менее 45%, растворим в воде.

Сульфолол получают из непредельных углеводородов или алкилгалогенидов конденсацией с бензолом при использовании кислотных катализаторов с последующим сульфированием алкилбензолов, очищают образующиеся сульфокислоты и превращают их в натриевые соли. Таким об-

разом, сульфенол представляет собой также смесь натриевых солей алкиларилсульфокислот.

Эффективность поверхностно-активных веществ определялась по минимальному прогибу коромысла седиментометра, который достигался при строго определенном процентном соотношении ПАВ.

Устойчивость перенасыщенного раствора количественно характеризуется величиной максимального относительного перенасыщения

$$\rho = \frac{C - C_0}{C_0},$$

где C — минимальная концентрация перенасыщенного раствора;

C_0 — растворимость вещества при данных условиях.

Исходя из данных седиментометрического анализа, за меру устойчивости перенасыщенного раствора можно принять величину

$$\mu = \frac{H_{н\max} - H_{0\max}}{H_{н\max}},$$

где $H_{н\max}$ — максимальная величина прогиба коромысла седиментометра в процессе спонтанной кристаллизации перенасыщенного раствора, не обработанного ПАВ; $H_{0\max}$ — максимальная величина прогиба коромысла при кристаллизации перенасыщенного раствора, обработанного ПАВ в тех же условиях.

Для условий опыта

$$H_{н\max} = K(C_{100} - C_{25});$$

$$H_{0\max} = K(C_{100} - C_{025}).$$

Здесь K — постоянная седиментометра; C_{100} — концентрация насыщенного раствора при 100°C ; C_{25} — концентрация насыщенного раствора при 25°C ; C_{025} — концентрация перенасыщенного раствора, обработанного ПАВ, при 25°C .

После математических преобразований получим

$$\mu = \frac{C_{025} - C_{25}}{C_{100} - C_{25}} = \frac{\Delta C'}{\Delta C}.$$

В граничных условиях величина μ изменяется от 0 до 1. В идеальном случае $C_{025} = C_{100}$ и степень перенасыщения $\mu = 1$, т.е. при охлаждении до 25°C насыщенного при 100°C раствора, обработанного ПАВ, кристаллизации не происходит.

На рис. 54 приведена зависимость степени перенасыщения μ раствора хлористого натрия от процентного содержания ДС-РАС и сульфенола.

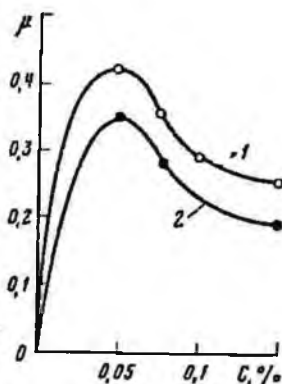


Рис. 54. График влияния концентрации внешних ПАВ на степень пересыщения растворов NaCl:

1 — ДС-РАС; 2 — сульфенол

Анализ графика показывает, что стабилизирующее действие ПАВ достигает максимума при оптимальной концентрации 0,05%, а затем уменьшается.

Обычно стабилизирующее действие ПАВ достигает максимума вблизи насыщения, а затем резко падает при переходе к вполне насыщенным слоям. Это объясняется тем, что для стабилизации наряду с высокой структурной вязкостью или прочностью пленки ПАВ необходимо, чтобы случайный разрыв непрерывности адсорбционного слоя мог бы быстро "залечиваться" вследствие его легкоподвижности [20].

При совместном действии этих двух факторов может оказаться, что чрезмерно высокая прочность структуры в адсорбционном слое, сильно понижая его легкоподвижность или восстанавливаемость, ведет не к повышению, а к понижению стабилизирующего действия при образовании хрупких разрывов. В местах образования таких разрывов происходит соединение зародыша с двориком кристаллизации, и процесс ускоряется, что приводит к снижению перенасыщения.

Насыщенность адсорбционного слоя и эффективность действия ПАВ оценивались по адсорбции на солях. Изучение этого процесса представляет не только теоретический, но и большой практический интерес. Адсорбция ПАВ на глинах, аргиллитах, песчаниках исследована и довольно широко освещена в литературе [10, 38]. Однако эти исследования неприемлемы при бурении скважин в соленосных отложениях. Поэтому нами проведены работы по изучению адсорбционной способности ПАВ на солях.

Методика исследования заключалась в следующем: сталагмометрически определяли поверхностное натяжение растворов ПАВ, приготовленных на насыщенном рассоле, на границе с очищенным керосином в зависимости от концентрации ПАВ. Затем в насыщенный раствор вводили соль определенного фракционного состава: 23—25% частичек размером более 0,08 мм, 27—30% — более 0,045 мм, 50—45% — менее 0,045 мм.

Суспензия тщательно перемешивалась в течение часа, после чего остывала на сутки при 20°С для получения равновесной адсорбции. Для определения способности ПАВ адсорбироваться на соли измеряли поверхностное натяжение после адсорбции. Повышение поверхностного натяжения указывает на уменьшение концентрации растворенного ПАВ вследствие адсорбции его на поверхности частиц соли.

Исследования проводили с анионоактивными ПАВ типа алкиларилсульфонатов (сульфонол, ДС-РАС). В качестве адсорбентов использовали дисперсии хлористого натрия, хлористого калия в их насыщенных растворах и в двойной системе — 10%-ный раствор $MgCl_2$ и $NaCl$ до насыщения.

На рис. 55 приведены изотермы поверхностного натяжения и адсорбции ДС-РАС и сульфанола на различных солях в различных средах. На основе анализа графиков установлена качественная и количественная характеристика адсорбции на хлористом натрии и калии. Наиболее эффективная концентрация ПАВ, равная 0,05%, для торможения процесса кристаллизации действительно соответствует ненасыщенному адсорбционному слою.

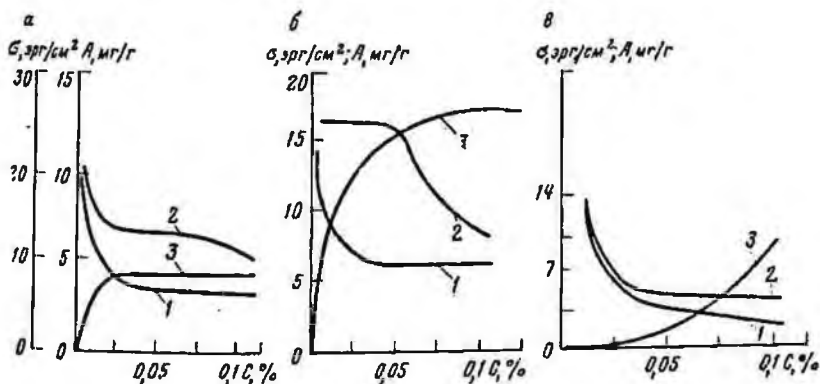


Рис. 55. Изотермы поверхностного натяжения и адсорбции ПАВ на $NaCl$:

а — сульфанола в ненасыщенном растворе $NaCl$; б — сульфанола в насыщенном растворе $NaCl + 10\% MgCl_2$; е — ДС-РАС в насыщенном растворе $NaCl$; 1 — изотерма поверхностного натяжения до адсорбции; 2 — то же, после адсорбции; 3 — изотерма адсорбции

Многими исследователями отмечается процесс высаливания ПАВ в высокоминерализованных средах и делается вывод о потере ими поверхностной активности [38]. Оказывается, что происходит высаливание неактивной части ПАВ с сохранением или даже увеличением поверхностной активности. Последнее объясняется более интенсивным энергетическим выталкиванием молекул ПАВ на границу раздела фаз.

Кристаллизация из перенасыщенных растворов солей поливалентных металлов обычно начинается с образования кристаллогидратов по всему объему. Седиментометрический метод анализа в этом случае не приемлем, поэтому при исследовании процессов кристаллизации из перенасыщенных растворов солей поливалентных металлов использовался фотоэлектрический фотометр ФМ-58, позволяющий измерять величину оптической плотности и коэффициенты пропускания (доля прошедшего через раствор света в %).

На рис. 56 показано изменение коэффициентов пропускания перенасыщенных водных растворов хлористого магния, а при использовании растворов повышенной плотности исследовался хлористый цинк.

Первый отрезок кривой отвечает скрытому периоду образования и развития зародышей кристаллизации (период индукции). Постепенно появляется видимое помутнение. Затем самоускоряющийся процесс вступает во вторую стадию быстрой кристаллизации, в которой выделяется основное количество соли, после чего процесс переходит в третью стадию.

С увеличением концентрации солей индукционный период уменьшается и при какой-то предельной исчезает совсем. При больших концентрациях кристаллизация из перенасыщенных растворов солей поливалентных металлов протекает так же, как из растворов солей одновалентных металлов. При каких-то критических концентрациях кристаллизация начинается через определенный промежуток времени — период индукции. Чем менее концентрированный раствор, тем больше период индукции.

Обработкой ПАВ и электролитами, мешающими строить кристаллическую решетку, также можно регулировать период индукции и величину критических концентраций перенасыщенных растворов солей поливалентных металлов.

При бурении нефтяных и газовых скважин процесс кавернообразования в соленосных толщах тесно связан с растворением солей, слагающих стенки скважин, во время циркуляции промывочной жидкости. Изучение кинетики растворения галогенных пород и регулирование этого процесса имеют большое практическое значение. При растворении солей в пограничном слое возникает некоторая повышенная концентрация раствора. Из этого слоя путем диффузии или с помощью концентрационных токов вещество переходит в объем жидкости. Часть растворенного вещества возвращается из пограничного слоя на поверхность кристаллов, где образуется адсорбционный слой, плотность которого соответствует концентрации раствора в пограничном слое.

В результате двумерной диффузии часть адсорбционных молекул, расположенных вблизи от ребер и уступов на поверхности твердой фазы, присоединяется опять к кристаллической решетке. Таким образом, процессы растворения и роста кристаллов имеют одну и ту же природу и могут регулироваться одинаково теми же методами, т.е. обработкой ПАВ. Последние адсорбируются на границе раздела фаз и образуют мономолекулярные или полимолекулярные защитные "пленки". На стенках скважин, сложенных различными солями, ПАВ образуют адсорбционные слои, через которые протекают процессы растворения.

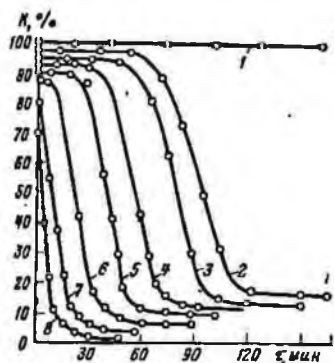


Рис. 56. Кривые изменения коэффициента светопропускания во времени пересыщенных растворов из $PbCl_2 \cdot 6H_2O$:

различные концентрации раствора, г растворенного вещества в 100 г воды: 1 — 210; 2 — 215; 3 — 220; 4 — 230; 5 — 240; 6 — 280; 7 — 300; 8 — 360

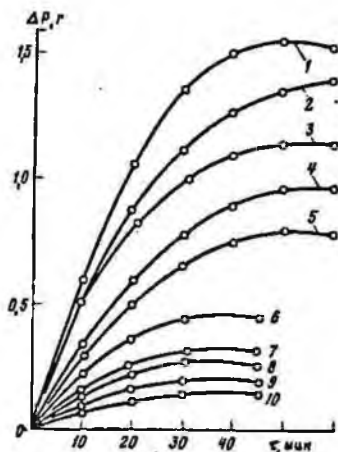


Рис. 57. Кривые растворения галита в пересыщенных растворах NaCl при различной химической обработке при 100°C:

1 — без добавок; с добавками: 2 — 0,05% сульфата; 3 — 0,05% "Прогресса"; 4 — 0,05% сульфанола; 5 — 0,05% ДС-РАС; 6, 7, 8, 9, 10 — с добавкой 0,05% ДС-РАС совместно с 0,1%; 0,2—1,6; 0,25; 0,5 и 1% $PbCl_2$

Была исследована растворимость ядер галита в перенасыщенных растворах хлористого натрия, стабилизированных ПАВ. Ядра получены искусственным путем из хлористого натрия при температуре 200°C и давлении 3000 кгс/см² на специальной установке [26]. Технология приготовления раствора заключалась в следующем. При 100°C получали насыщенный раствор NaCl, обрабатывали анионоактивными ПАВ и охлаждали до 25°C. Затем 400 см³ раствора, приготовленного по описанной выше методике, нагревали до 100°C, и в него помещали ядер. Периодически образец извлекали из раствора и взвешивали. Определяли потерю его массы за определенный промежуток времени и строили график в координатах потеря массы ΔP — время t .

На рис. 57 показан процесс растворения образцов галита в растворах хлористого натрия, обработанных ДС-РАС, сульфанолом и "Прогрессом". Наиболее эффективным ПАВ является ДС-РАС. Оно позволяет снизить растворимость ядер в 1,5—2 раза по сравнению с насыщенным при 25°C раствором NaCl.

При изучении роста кристаллов хлористого натрия под микроскопом установлено, что некоторые электролиты увеличивают скорость роста

микрoкристаллов (CaCl_2), другие замедляют или останавливают этот процесс (PbCl_2 , MnCl_2 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, CdCl_2), третьи являются нейтральными.

Обработка растворов электролитами совместно с ПАВ позволяет получить синергетический эффект и значительно снизить растворимость галогенных пород. В этом случае в перенасыщенном растворе рост кристаллика соли сопровождается вытеснением молекул примеси электролита в жидкую фазу и образованием у границ зародыша слоя с повышенным содержанием примеси. В дальнейшем рост микрoкристалла зависит от соотношения между скоростями отвода тормозящих и притока строящих ионов. В то же время ПАВ концентрируются на границе раздела фаз и образуют адсорбционный слой. Таким образом, происходят как бы двойная блокада и изоляция микрoкристалла, а также стенки скважины от окружающей среды.

Как видно из рис. 57, в растворах хлористого натрия, обработанных 0,05% ДС-РАС с добавлением примеси PbCl_2 в различном процентном соотношении, растворимость снижается в 9–10 раз по сравнению с насыщенным при 25°C раствором NaCl .

Задачи, выдвигаемые практикой бурения в условиях мощных солевых отложений, требуют определения влияния различных промывочных жидкостей на устойчивость стенок скважины при высоких температурах и давлениях.

Рецептуры перенасыщенных стабилизированных растворов хлористого натрия испытывались на установке УГП-300-1000, позволяющей моделировать забойные условия скважины. В искусственной скважине при температуре 160°C создавалось горное давление 560 кгс/см². Гидравлическое давление циркулирующей жидкости поддерживалось на уровне 200 кгс/см². Устойчивость стенок скважины, представленных галитом, оценивалась по относительной деформации, зависящей от растворимости в промывочных растворах. Испытывали насыщенный раствор хлористого натрия и перенасыщенный раствор NaCl , обработанный оптимальными добавками хлористого свинца, ДС-РАС, и безводный известково-битумный раствор (рис. 58).

Установлено, что устойчивость галита выше в стабилизированном перенасыщенном растворе хлористого натрия, чем в насыщенном при 25°C.

На рис. 59 показано влияние температуры и типа раствора на скорость пластического течения галита. При отсутствии контакта с буровым раствором скорость пластического течения хлорида натрия линейно возрастает с повышением температуры, но значительно меньше, чем при контакте с раствором. Также отмечается снижение скорости пластического течения в перенасыщенных растворах с добавками ДС-РАС и PbCl_2 по сравнению с насыщенными [27, 28, 30].

Много осложнений и аварий происходит при бурении нефтяных и газовых скважин в горных породах, сложенных засоленными аргиллитами, поэтому исследовалось влияние типа промывочной жидкости на устойчивость таких пород. Для этого аргиллит размалывался на шаровой мельнице и перемешивался с 5% дисперсией NaCl . По данным ситового

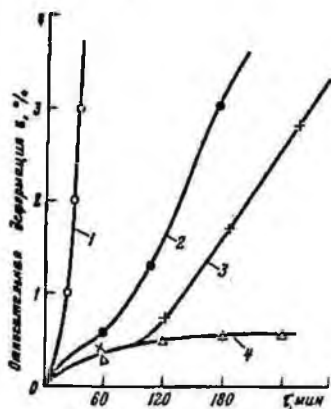


Рис. 58. График влияния различных промывочных жидкостей на устойчивость галита при 160°С:

1 — насыщенный раствор NaCl при 25°С; 2 — перенасыщенный раствор NaCl, обработанный 0,05% ДС-РАС; 3 — перенасыщенный раствор NaCl, обработанный 1% PbCl₂; 4 — известково-битумный раствор (ИБР)

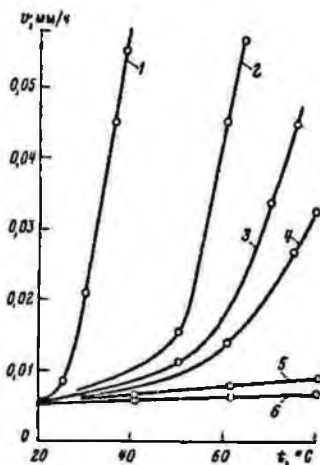


Рис. 59. Зависимость скорости течения галита от типа промывочной жидкости и температуры:

1 — водопроводная вода; 2 — насыщенный раствор NaCl; 3 — перенасыщенный раствор NaCl + ДС-РАС; 4 — то же + PbCl₂; 5 — безводный известково-битумный раствор; 6 — без контакта промывочной жидкости с солью

анализа более 60% частиц имели размеры менее 0,1 мм. Затем порошок прессовался при давлении 3000 кгс/см² в течение 1 ч. Пористость искусственных образцов составляла 12,2%. Для определения скорости проникновения фильтрата в образец запрессовывались кольцеобразные электроды и по изменению сопротивления окружающей среды судили о продвижении фронта фильтрата.

Из рис. 60 можно сделать вывод, что скорость проникновения фильтрата из перенасыщенного раствора хлористого натрия, обработанного реагентами стабилизаторами, примерно равна скорости движения фильтрата из глинистого раствора. Однако устойчивость засоленных аргиллитов при 90°С выше в среде перенасыщенных растворов, чем в фильтрате глинистого раствора.

Это свидетельствует о различии физико-химических процессов, протекающих при взаимодействии фильтратов с горными породами. Увеличение устойчивости засоленного аргиллита можно объяснить снижением растворимости хлористого натрия в аргиллите, снижением набухаемости аргиллита в средах повышенной минерализации и возможным изменением свойств глин при частичной замене ионообменного комплекса ионами свинца из перенасыщенного раствора.

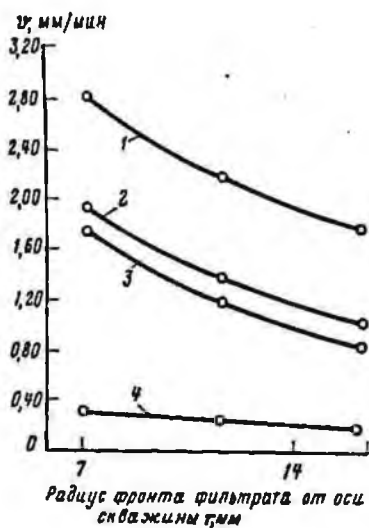


Рис. 60. График скорости продвижения фильтратов промывочных жидкостей в искусственной скважине в засоленном аргиллите при 90°C:
 1 — насыщенный раствор NaCl при 25°C; 2 — пересыщенный раствор NaCl, обработанный 0,05% ДС-РАС + 1% РbCl₂; 3 — засоленный глинистый раствор, стабилизированный КМЦ и крахмалом; 4 — безводный известково-битумный раствор (ИБР)

Таким образом, ПАВ в оптимальных концентрациях при бурении скважин в хомогенных отложениях при высоких температурах позволяют регулировать процессы кристаллизации растворения и повышать устойчивость галогенных пород. Это в свою очередь позволит регулировать процессы кавернообразования и течения солей и тем самым снизить число отложений и аварий при бурении сверхглубоких скважин в условиях высоких температур и давлений.

**ТЕРМОСТОЙКИЕ БУРОВЫЕ РАСТВОРЫ
 НА ВОДНОЙ ОСНОВЕ (СТАБИЛИЗИРОВАННЫЕ
 СУСПЕНЗИИ СОЛЕЙ)**

На основе исследования процессов кристаллизации, регулирования роста микрокристаллов и растворения можно получить стабилизированные суспензии хлористого натрия в качестве промывочной жидкости для бурения соленосных отложений с пропластками глинистых, засоленно-глинистых и других пород, сцементированных галитом [35].

Методика получения стабилизированных дисперсий заключается в следующем. В воде, обработанной 0,5% анионных ПАВ — регуляторов процесса кристаллизации и роста микрокристаллов — растворяется поваренная соль до насыщения. Вводят 5—15% реагентов-структурообразователей для увеличения седиментационной устойчивости систем. В качестве структурообразователей могут быть использованы глина, мел, зола, мо-

Таблица 7

Состав, % по массе от объемов жидкой фазы			Эксплуатационные параметры					
дисперсная фаза сверхнасыщения	структурообразователь		гидрофобизатор (нефть)	плотность ρ , г/см ³	вязкость T , с	водоотдача B , см ³	СНС, мгс/см ²	
	глинопорошок	количество					1 мин	10 мин
10	Палыгорскитовый Дружковский	5	—	1,22	7	3	0	0
		10	—	1,25	8	3	19	25
	Палыгорскитовый Дружковский	10	—	1,25	6	4	0	0
		15	—	1,27	17	4	80	103
	Палыгорскитовый	15	—	1,28	8	5	0	0
		10	1	1,29	10	2	35	45
15	1	1,31	22	2	142	175		
20	"	10	2	1,33	12	2	56	75
	"	15	2	1,35	кап.	3	407	430
	Дружковский	15	2	1,34	8,5	5	20	29
30	Палыгорскитовый Дружковский	10	3	1,35	20	2	135	160
		15	3	1,37	9	4	33	45
40	"	15	4	1,38	10	4	38	48
50	"	15	5	1,42	11	3,5	52	58
60	Палыгорскитовый Дружковский	5	6	1,40	10	6	13	24
		10	6	1,44	8	4	3	10
		15	6	1,45	12	3	76	86
70	Палыгорскитовый Дружковский	5	7	1,42	12	6	20	25
		10	7	1,46	8,5	4	5	12
80	Палыгорскитовый Дружковский	5	8	1,46	13	8	61	79
		10	8	1,48	9,5	4,5	6	14

Примечания:

1. Постоянными составляющими систем являются насыщенный водный раствор хлористого натрия, 0,05% ДС-РАС — регулятор процесса кристаллизации и роста кристаллов и 3% модифицированного крахмала понизителя водоотдачи.

2. Толщина корки во всех случаях менее 1 мм.

лотый известняк, гидроокиси кальция и магния, выбуренные породы и т.д.

Затем вводят понизители водоотдачи (модифицированный крахмал до 3%) и 10–80% (по весу от объема жидкой фазы) хлористого натрия сверх насыщения в дисперсном состоянии, гидрофобизированного углеводородными или другими жидкостями. Понизителями водоотдачи также могут быть ССБ, КССБ, КМЦ, гипан и др.

Эксплуатационные свойства стабилизированных дисперсий каменной соли, приготовленных по описанной методике, с различным содержанием хлористого натрия и структурообразователей приведены в табл. 7.

Анионные ПАВ типа алкиларилсульфонатов являются вспенивающими агентами, однако добавка хлористого натрия в тонкодисперсном состоянии приводит к пеногашению.

Плотность стабилизированных суспензий хлористого натрия зависит от структурообразователя и пропорциональна содержанию каменной соли сверх насыщения. В лабораторных условиях утяжелением дисперсией хлористого натрия получены промывочные жидкости максимальной плотности 1,55–1,60 г/см³ с удовлетворительными эксплуатационными параметрами.

На изменение вязкости исследуемых систем в основном влияют количество и тип структурообразования. С увеличением содержания соли в дисперсном состоянии условная вязкость растет незначительно. Например, у промывочных жидкостей с содержанием 10% дружковского глинопорошка при добавке хлористого натрия сверх насыщения от 0 до 80% вязкость изменяется от 6 до 9 с, а с содержанием 5% палыгорскита — от 7 до 13 с при истечении 100 см³ раствора.

Водоотдача стабилизированных суспензий поваренной соли с увеличением дисперсии хлористого натрия в основном незначительно снижается — с 5 до 3 см³. При увеличении температуры до 80°С и перепада давления до 50 кгс/см² на приборе В.С. Баранова водоотдача стабилизированных суспензий с содержанием 15% дружковского глинопорошка и 30% хлористого натрия возрастает до 14 см³. В этих условиях увеличение содержания поваренной соли приводит к росту водоотдачи. У той же суспензии с содержанием 50% хлористого натрия сверх насыщения водоотдача составляет 23 см³.

Дисперсная фаза из микрорекристаллов соли сама является структурообразователем, и с ее различными добавками можно получать буровые растворы практически с любыми заданными структурно-механическими свойствами. С увеличением содержания хлористого натрия статическое напряжение сдвига растет по параболическому закону.

При увеличении температуры также отмечается рост сдвиговых напряжений. На рис. 61 показаны закономерности изменения СНС через 1 мин при различных температурах с различным содержанием хлористого натрия с 5 и 15% дружковского глинопорошка.

С увеличением времени выдержки систем после их разрушения отмечаются рост в 1,5–2 раза сдвиговых напряжений в первые 2 ч, а затем их постепенная стабилизация. Стабильность оценивалась пикнометрически

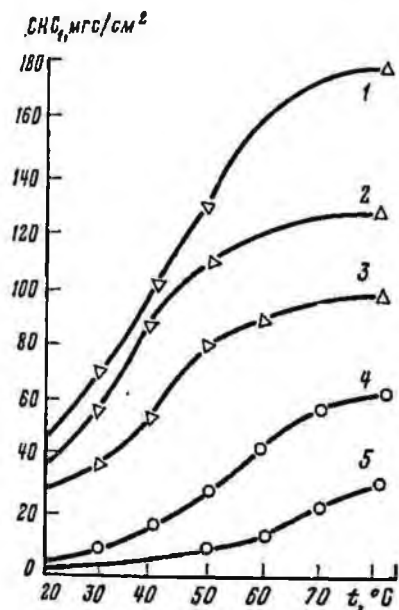


Рис. 61. График влияния температуры на СНС стабилизированной суспензии NaCl:

1 — 15% глинопорошка и 60% NaCl сверх насыщения; 2 — 15% глинопорошка и 50% NaCl сверх насыщения; 3 — 15% глинопорошка и 30% NaCl сверх насыщения; 4 — 5% глинопорошка и 70% NaCl сверх насыщения; 5 — 5% глинопорошка и 60% NaCl сверх насыщения

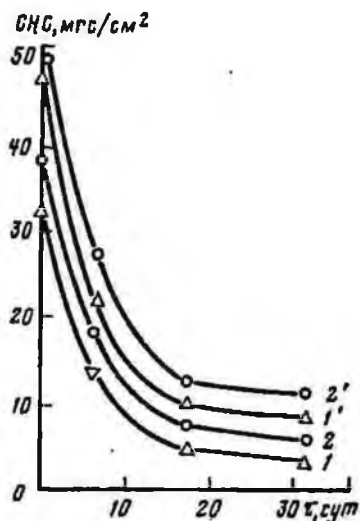


Рис. 62. График влияния времени выдержки на СНС стабилизированных суспензий солей:

1, 1' — соответственно через 1 и 10 мин у суспензий с содержанием 15% дружковского глинопорошка и 30% NaCl сверх насыщения; 2, 2' — соответственно через 1 и 10 мин у суспензий с содержанием 15% дружковского глинопорошка и 40% NaCl сверх насыщения

по разности плотностей исследуемой системы в верхней и нижней частях сосуда за сутки по общепринятой методике. За этот же период времени измерялся и отстой.

Стабильность суспензий поваренной соли зависит от типа и концентрации структурообразователя, концентрации хлористого натрия. Система считается стабильной, если разность плотностей не превышает $0,01 \text{ г/см}^3$, а отстой равняется нулю. С учетом этих величин минимальная концентрация палыгорскита составляет 5%, дружковского глинопорошка — 15% при любом содержании хлористого натрия в дисперсном состоянии. При концентрации дружковского глинопорошка 5% стабильные системы получены с содержанием поваренной соли не ниже 60% сверх насыщения.

Влияние времени выдержки на свойства стабилизированных суспензий с различным содержанием хлористого натрия и 5% палыгорскита приведено в табл. 8.

Таблица 8

Содержание сверхнасыщения, %	Время выдержки, сут	Эксплуатационные параметры					
		плотность ρ , г/см ³	условная вязкость T , с	водотдача V , см ³	толщина корки K , мм	статическое напряжение сдвига, мгс/см ²	
						1 мин	10 мин
60	—	1,40	10	6	0,5	13	24
	6	1,40	10	5	0,5	13	20
	14	1,41	10	5	0,5	12	18
	43	1,31	10	5	0,5	10	15
70	—	1,42	12	6	1	20	25
	6	1,42	12	5	1	17	25
	14	1,43	12	4,5	1	22	27
	43	1,43	13	4,5	1	19	22
80	—	1,43	13	8	1,5	61	79
	6	1,44	14	6	1,5	70	100
	14	1,45	14	5	1,5	108	117
	43	1,45	14	4,5	1,5	108	121

Как видно из таблицы, время выдержки в течение 43 сут существенно не влияет на эксплуатационные параметры суспензий хлористого натрия с палыгорскитом.

У стабилизированных дисперсий поваренной соли с содержанием 15% дружковского глинопорошка отмечается закономерное снижение сдвиговых напряжений во времени (рис. 62), а остальные параметры почти не изменяются. Это можно объяснить свойством дружковской глины, т.е. коагуляционным агрегированием коллоидных глинистых частиц в перенасыщенных растворах хлористого натрия с последующим уменьшением числа контактов и ослаблением связей между анизометрическими частицами.

При исследовании тиксотропии промывочных жидкостей широко применяется прибор СНС-2. На нем получают только одну из структурно-механических констант — предельное статическое напряжение сдвига (предел прочности). Однако физико-механические свойства промывочной жидкости характеризуются еще пределом текучести, модулем упругости, равновесным напряжением сдвига и др. Для их определения предложен прибор, отличающийся от стандартного дополнительной шкалой с указателем деформации исследуемой жидкости [33].

Конструкция прибора показана на рис. 63. На внешнем приводном коаксиальном цилиндре 1 жестко укреплен дополнительный лимб 3, градуированный в линейных или угловых единицах измерения, а стрелка-указатель деформации 4 неподвижно установлена на внутреннем коаксиальном цилиндре 2.

Глинистый раствор заливается в зазор между внутренним и внешним цилиндрами и определенное время выдерживается в покое, затем

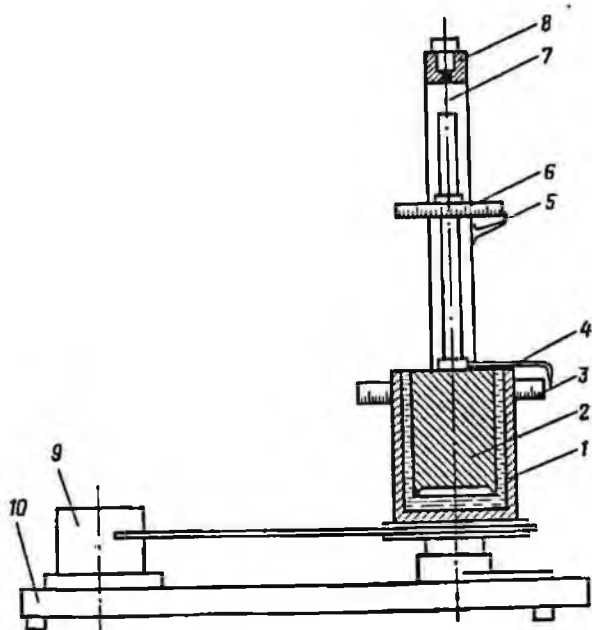


Рис. 63. Прибор для изучения структурно-механических свойств промышленной жидкости:

1 — внешний цилиндр; 2 — внутренний цилиндр; 3, 6 — лимбы; 4, 5 — стрелки; 7 — упругая нить; 8 — устройство для закрепления упругой нитки; 9 — электродвигатель; 10 — станина

включается электродвигатель 9, который вращает внешний цилиндр 1. Вследствие сцепления между буровым раствором и цилиндрами движение передается внутреннему цилиндру 2.

Упругая нить 7, на которой он подвешен, создает усилие, препятствующее вращению внутреннего цилиндра. По величине этого усилия определяют напряжение сдвига в любой момент. Под действием сдвигового напряжения в кольцевом зазоре между цилиндрами происходит деформация исследуемого раствора. Величину деформации определяют путем отсчета перемещения стрелки 4 относительно лимба 3. При разрушении исследуемых систем в определенные промежутки времени фиксируются напряжение сдвига P и деформация ϵ . На основании полученных значений строится кривая разрушения $\epsilon = f(P)$, представленная в общем виде на рис. 64.

На кривой выделяются характерные участки: ∞_1 — на этом участке при увеличении напряжения деформации не наблюдается, система ведет

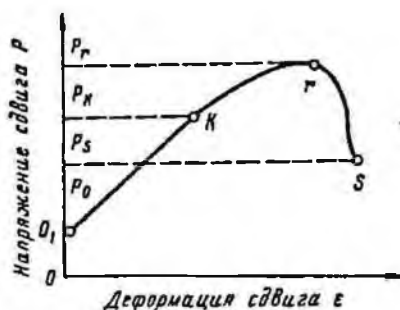


Рис. 64. Зависимость деформации буровых растворов от напряжений сдвига

себя как абсолютно твердое тело; P_0 — критическое напряжение, после которого начинает проявляться деформация; O_1K — прямолинейный участок (Гуковский участок), точка K соответствует пределу текучести P_K , после чего отмечается постепенное разрушение связей структуры (участок KP). При достижении предела прочности P , происходит разрушение структуры. Участок кривой PS описывает процесс разрушения структуры после достижения предела прочности, а напряжение течения характеризует чисто вязкостные свойства.

Жесткость всякого тела и его способность сохранять свою форму оценивают по модулю сдвига E , который может быть найден из известного уравнения Гука на прямолинейном участке кривой O_1K по формуле

$$E = P_K / \epsilon.$$

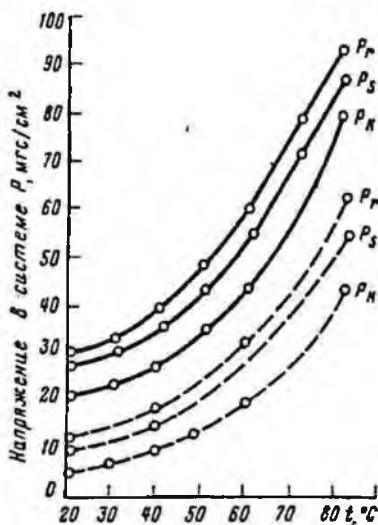
Таким образом, при исследовании структурно-механических свойств промывочных жидкостей с помощью описанного прибора можно получить кривую разрушения $\epsilon = f(P)$, критическое напряжение P_0 , после которого начинают проявляться деформации, предел текучести P_K , предел прочности P , равновесное напряжение сдвига, поддерживающее стационарное течение P_S , и модуль сдвига E .

Проводка скважин в хомогенных отложениях Днепровско-Донецкой впадины сопряжена с большими трудностями, особенно в отложениях бишофита ($MgCl_2 \cdot 6H_2O$). Они вскрываются с применением меловых растворов повышенной плотности, насыщенных хлористым натрием. По мере растворения промывочной жидкостью хлористого магния хлористый натрий выпадает в дисперсном состоянии. В этом случае управление процессами кристаллизации путем обработки раствора ПАВ имеет большое практическое значение.

В лабораторных условиях изучались физико-механические свойства неразрушенных структур при моделировании этого процесса. В меловой раствор, насыщенный $NaCl$ (состав к объему жидкой фазы, %: мел — 80, модифицированный крахмал — 3, нефть — 5, ДС-РАС—0,05; параметры

$\rho = 1,5 \text{ г/см}^3$, $T = 40 \text{ с}$, $V = 7 \text{ см}^3$, $K = 1 \text{ мм}$, $\text{pH} = 7$, $\text{СНС}_{1/10} = 21/29 \text{ мгс/см}^2$, добавляли бишофит. С увеличением содержания MgCl_2 до 38% наблюдается снижение пределов прочности (P_r), текучести (P_k) и равновесного напряжения, характеризующего вязкостные свойства (P_s). При этом буровой раствор имел следующие параметры: $\rho = 1,42 \text{ г/см}^3$, $T = 30 \text{ с}$, $V = 20 \text{ см}^3$, $K = 3 \text{ мм}$, $\text{pH} = 6$, $\text{СНС}_{1/10} = 9/13 \text{ мгс/см}^2$. Снижение плотности, вязкости, сдвиговых напряжений и рост водоотдачи объясняются не только коагулирующим действием поливалентных ионов, но и наличием в бишофите 50–53% кристаллизационно связанной воды и ее разжижающим действием. При повышении температуры наблюдается рост структурно-механических констант раствора (рис. 65).

Рис. 65. Зависимость структурно-механических свойства мелового раствора от температуры и добавок бишофита (сплошные линии — меловой раствор; пунктирные линии — тот же раствор с добавкой до 38% MgCl_2)



Для изучения термостойкости стабилизированных суспензий солей отбирали пробы из скважин, доводили содержание NaCl до 10–15% сверх насыщения, добавляли 0,1% сульфанола и термостатировали раствор. Сначала его выдерживали 2 ч в автоклаве при заданной температуре, затем охлаждали и повторно нагревали с определением водоотдачи на приборе конструкции СевКавНИИ.

В качестве стабилизаторов применяли гипан, КМЦ-500, карбофен, М-14. В табл. 9 приведен анализ проб из скв. 37 Солоховской площади, взятых с глубины 3087 м. Данные таблицы показывают, что комбинированная обработка карбофеном и гипаном обеспечивает водоотдачу раствора 10 см^3 за 30 мин при температуре 150°C .

Таблица 9

	Добавки, %						Параметры										при тем-пературе 150°C V, см ³
	М-14	КМЦ	кар-бо-фон	гли-пан	нефть	барит	до температуры 150°C					после температуры 150°C					
							ρ , г/см ³	T, с	CHC ₁ /10 ⁴ , мгс/см ²	V, см ³	до-дур-жа-ния Ca %	pH	ρ , г/см ³	T, с	CHC ₁ /10 ⁴ , мгс/см ²	V, см ³	
Исходный раствор с глубины 3087 м (глинисто-меловой 10% NaCl)	—	—	—	—	—	—	1,30	9	3/5	7	0,08	10	1,30	КАП	206/223	7	25
сверх насы-щения и 0,1% суль-фоната)	—	—	2	1	—	—	1,29	45	0/5	2	—	10,3	—	—	—	—	11
	—	—	2	1	20	—	1,28	65	5/25	2	—	10,2	—	—	—	—	11
	—	2	—	1	—	—	1,28	125	5/38	2	—	10,5	1,28	95	7/20	1	—
	—	2	—	1	20	—	1,24	80	7/40	1	—	—	1,24	190	13/47	2	—
сверх насы-щения и 0,1% суль-фоната)	3	—	—	1	—	70	1,48	43	13/30	5	0,02	—	1,49	71	89/96	5	10
	—	—	—	1	—	70	1,47	46	18/32	6	—	9,6	1,47	65	92/117	6,5	9

Таким образом, введением гидрофобизированных суспензий хлористого натрия в дисперсном состоянии сверх насыщения можно получить промывочный раствор с удовлетворительными эксплуатационными параметрами для бурения при различных геолого-технических условиях.

Изучение кинетики кристаллизации из перенасыщенных растворов поливалентных металлов дает возможность подобрать рецептуры промывочных жидкостей с пониженной растворяющей способностью. Способ приготовления таких буровых растворов заключается в следующем. При забойной температуре в воде растворяют до насыщения хлористый кальций или хлористый магний или сернокислое железо. Для получения структурированных систем вводят каустическую соду. В результате химических взаимодействий из 1 т едкого натра образуется 0,9 т гидроокиси кальция или 0,7 т гидроокиси магния и 1,5 т хлористого натрия в дисперсном состоянии. Количество NaOH подбирается таким образом, чтобы получить минимальные сдвиговые напряжения раствора и степень насыщения по $MgCl_2$ или $CaCl_2$ в пределах до 40°С, что приводит к образованию кристаллогидратов соответствующих солей в дисперсном состоянии. Затем добавляют реагенты — понизители водоотдачи: КМЦ, ССБ, КССБ, крахмал и др.

Для регулирования процессов роста микрокристаллов солей и предотвращения перехода коагуляционных структур промывочных жидкостей в кристаллизационные вводят нефть, окисленный петролатум и ПАВ. В качестве ПАВ могут быть использованы ДС-РАС, сульфонол, синтетические жирные кислоты фракций от C_5 и выше, полиоксизиленамины с числом звеньев окиси этилена от 6 до 16 и др. Эти промывочные жидкости представляют собой многокомпонентные безглинистые солевые системы. Их дисперсной фазой являются гидроокиси кальция, магния или железа, микрокристаллики каменной соли и кристаллогидраты соответствующих солей поливалентных металлов, выпавшие из перенасыщенных растворов, дисперсионной средой — вода с добавками ПАВ и нефти, т.е. промывочные жидкости представляют собой эмульсии первого рода, причем адсорбционные слои ПАВ на границах раздела фаз предотвращают превращение коагуляционных структур в кристаллизационные.

Промывочные жидкости с дисперсной фазой из хлористого натрия в промышленных условиях могут быть получены искусственным путем — обработкой поверхностно-активными веществами с использованием естественных процессов [35, 40, 42, 50]:

- 1) диспергированием выбуренного галита долотами на забое, фрезерно-метательными, шаровыми, центробежными и другими мельницами при циркуляции промывочной жидкости;
- 2) регулированием процессов кристаллизации из промывочных жидкостей, так как при перепаде температур между забоем и устьем скважины 100°С при охлаждении из 100 м³ жидкой фазы бурового раствора может выпасть 4 т поваренной соли за цикл циркуляции;
- 3) управлением процессами кристаллизации и роста микрокристаллов, когда хлористый натрий вытесняется хлористым магнием при

вскрытии бишофита или карналлита; при этом из 100 м^3 жидкой фазы бурового раствора выпадает около 36 т каменной соли в кристаллическом состоянии;

4) регулированием процессов кристаллизации при обработке NaOH или $\text{Ca}(\text{OH})_2$ промывочных жидкостей, насыщенных хлористым магнием, хлористым кальцием или сернокислым железом; в результате химических воздействий из 1 т едкого натра образуется 0,9 т $\text{Ca}(\text{OH})_2$ или 0,7 т $\text{Mg}(\text{OH})_2$ и 1,5 т хлористого натрия в дисперсном состоянии.

Получение стабилизированных суспензий солей с помощью регулирования процессов кристаллизации и роста кристаллов путем добавления ПАВ и нефти в промышленных условиях проводилось в скв. 37 Солоховской площади. Конструкция скважины: 426-мм кондуктор — 137 м для крепления неустойчивых глинистых и песчаных пород палеогеновых и неогеновых отложений, 299-мм промежуточная колонна — 2198 м; 219-мм техническая колонна "хвостовик" (в связи с неожиданным вскрытием солей) предназначена для перекрытия хемогенных отложений; 146-мм эксплуатационная колонна — до проектной глубины 4800 м.

При бурении из-под башмака 299-мм колонны на глубине 2350 м неожиданно были встречены отложения штоковой соли, которые вскрыли с промывкой пресным глинистым раствором ($\rho = 1,24 \text{ г/см}^3$, $\text{CHC}_{1/10} = 45/69 \text{ мгс/см}^2$). Использование ненасыщенного раствора привело к интенсивному кавернообразованию в солях. Было принято решение использовать для бурения промывочную жидкость с гидрофобизированной дисперсией поваренной соли сверх насыщения. При забое 2494 м в буровой раствор ввели через ФСМ 60 т хлористого натрия. При этом плотность промывочной жидкости возросла до $1,36 \text{ г/см}^3$. В качестве гидрофобизаторов использовали сульфол и нефть. Первый вводили на глубине 2494 м в количестве 200 кг, на глубине 2982 м — 130 кг. Нефть добавляли при забоях 2645 м — 2 м^3 , 2856 м — 16 м^3 , 3052 м — 2 м^3 , 3105 м — 5 м^3 .

Раствор обрабатывали КМЦ, крахмалом, кальцинированной содой. Эксплуатационные параметры промывочной жидкости приведены в табл. 10.

Результаты испытаний подтвердили вывод, что применение дружковского глинопорошка приводит к потере структуры в стабилизированных суспензиях хлористого натрия. Введение дисперсии соли сверх насыщения способствовало снижению сдвиговых напряжений с 45/69 до 6/10 мгс/см². Однако с увеличением температуры до забойной отмечается рост статического напряжения сдвига в 2—3 раза. Поэтому промывочная жидкость была достаточно стабильной, и выпадение твердой фазы из раствора не наблюдалось.

Скважина пробурена без аварий и осложнений. В интервале 2494 — 3516 м получен устойчивый ствол номинального диаметра (рис. 66). Испытание естественных стабилизированных суспензий хлористого натрия в скв. 37 Солоховской площади проведено при температурах 80—100°С. Поэтому стояла задача испытать разработанные рецептуры

Таблица 10

Забой, м	Параметры					Состав, мас. % от промывочной жидкости						
	P_1 , г/см ³	T, с	V, з см ³	СНС/10 ³ мгс/см ²	рН	содержа- ние Са, %	Содержание NaCl			Содержание твердой фазы		
							жидкая фаза	всего	в том числе в дисперсном состоянии	всего	в том числе глине карбонаты	
2347	1,24	45	8	84/159	—	0,26	—	—	—	—	—	—
2458	1,26	90	13	180/231	—	—	—	—	—	—	—	—
2494	1,26	80	13	45/69	—	—	—	—	—	—	—	—
2594	1,36	40	6	8/39	—	0,09	—	—	—	—	—	—
2620	1,36	45	5	0/9	10,3	0,08	55,8	26,9	11,9	14,2	3,1	—
2809	1,32	65	7	12/23	—	—	—	—	—	—	—	—
2926	1,32	40	6	10/18	—	—	55,5	26,2	11,2	14,3	4,0	—
3037	1,33	66	7	18/26	9,9	0,12	—	—	—	—	—	—
3089	1,34	45	7	13/22	10,0	0,08	56,2	25,00	11,0	14,2	4,6	—
3197	1,34	35	8	10/28	—	—	—	—	—	—	—	—
3290	1,30	40	6	17/30	—	—	—	—	—	—	—	—
3384	1,30	45	6	15/31	9,0	0,12	58,4	23,7	9,9	14,0	3,9	—
3442	1,30	45	6	18/35	—	—	—	—	—	—	—	—
3509	1,28	35	6	18/26	8,5	0,12	—	—	—	—	—	—

Примечание. Расход химических реагентов на 1 м бурения в кг: КМ — 5,9; КМЦ — 1,2; Na₂CO₃ — 3,5; сульфолон — 0,4.

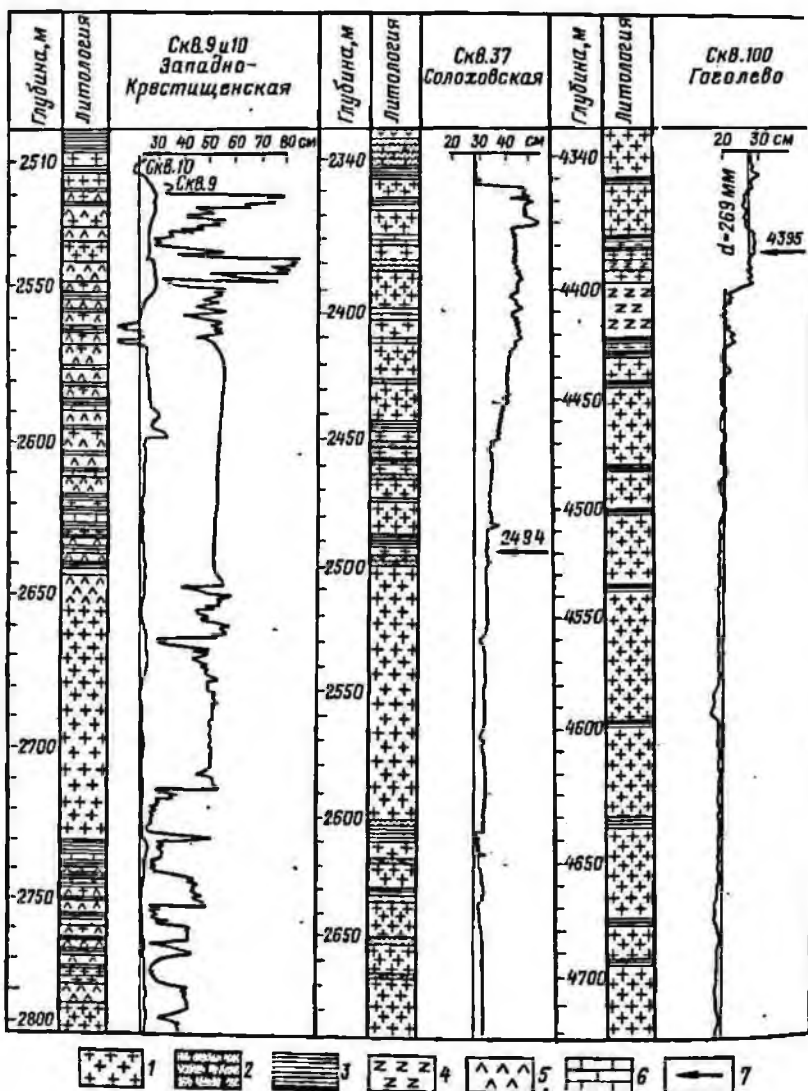


Рис. 88. Кварнограммы в соляных отложениях:

1 — каменная соль; 2 — песчаник; 3 — аргиллит; 4 — диабазы; 5 — ангидрид; 6 — известняк; 7 — начало обработки

буровых растворов в условиях повышенных температур. Для этих целей была выбрана скв. 100 Гоголево с проектной глубиной 5000 м, забойной температурой 130—150° С. Конструкция скважины: 426-мм кондуктор — 318 м для крепления неустойчивых и песчаных пород палеогеновых и неогеновых отложений; 299-мм промежуточная колонна — 2500 м для перекрытия терригенных пород надсолевого комплекса; 219-мм техническая колонна-хвостовик — 2413—4028 м для перекрытия солевого комплекса; 146-мм эксплуатационная колонна запроектирована на глубину 5000 м.

Соленосные отложения встречены на глубине 2571 м и разбуривались с промывкой необработанным засолоненным глинисто-меловым раствором с параметрами: $\rho = 1,4 \text{ г/см}^3$, $T = 35 \div 40 \text{ с}$; $V = 8 \div 10 \text{ см}^3$; $СНС_{1/10} = 20/30 \text{ мгс/см}^2$.

При забое 4371 м в скважину спущен 219-мм хвостовик, который не был доведен до проектной глубины из-за осложнений в солевых отложениях, интервал 4028—4317 м, представленный галитом, оказался не перекрытым.

Бурение из-под башмака 219-мм технической колонны в отложениях солей производилось с промывкой раствором БСК (безглинистый солейстойкий крепящий). Однако при высоких забойных температурах отмечались коагуляционные процессы, что приводило к затылкам и прихватам инструмента. Было принято решение заменить БСК естественной суспензией солей.

Глинистый раствор, приготовленный из палыгорскитового глинопопорошка, был засолонен до насыщения хлористым натрием, обработан модифицированным крахмалом и утяжелен баритом. В дальнейшем соль вводили путем диспергирования выбуренного галита фрезерно-метательной мельницей при циркуляции и путем регулирования процесса кристаллизации при охлаждении бурового раствора, насыщенного в забойных условиях. Анионоактивные ПАВ (сульфонол) добавляли в раствор на глубине 4395 м в количестве 300 кг, 4582 м — 400 кг, 4885 м — 100 кг.

Параметры раствора в процессе бурения скважины приведены в табл. 11.

При бурении скважины осложнений из-за промывочной жидкости не наблюдалось, хотя в керне широко представлены засолоненно-глинистые породы. По материалам геофизических исследований, каверны не отмечены (рис. 66). Скважина закончена бурением на глубине 4914 м.

Стабилизированные суспензии солей, получаемые с помощью регулирования процессов кристаллизации и роста кристаллов при добавках сульфонола и нефти, в промышленных условиях использовали в скв. 10 Западно-Крестичанской площади Харьковнефтегазразведки. Нефтеэмульсионную промывочную жидкость утяжеляли мелом. На глубине 2450 м буровой раствор был засолонен хлористым натрием и обработан крахмальным реагентом. Перед вскрытием хемогенных отложений подерживали следующие параметры раствора: $\rho = 1,20 \div 1,22 \text{ г/см}^3$, $T = 80 \div 95 \text{ с}$, $V = 14 \div 15 \text{ см}^3$, $K = 2,5 \div 3 \text{ мм}$, $СНС_{1/10} = 6/10 \text{ мгс/см}^2$.

Таблица 11

Забой, м	Параметры						Состав, мас. % от промывочной жидкости					
	ρ , г/см ³	T, с	V, см ³	СНС/10 ⁴ , мгс/см ²	рН	содержание Са, %	Содержание NaCl			Содержание твердой фазы		
							жидкая фаза	всего	в том числе в дисперсном состоянии	всего	в том числе	
										глина	углежелезистая	
4392	1,67	70	9	105/200	7	0,22	39,6	20,4	7,7	40,0	10,6	29,4
4435	1,64	40	8	111/135	—	—	—	—	—	—	—	—
4507	1,65	60	6	108/132	7	—	—	—	—	—	—	—
4582	1,66	60	7	117/127	—	—	—	—	—	—	—	—
4615	1,65	59	8	103/112	—	0,24	38,8	19,2	6,8	42,0	15,0	27,0
4693	1,59	50	9	118/137	7	—	—	—	—	—	—	—
4750	1,68	55	8	99/133	7	—	—	—	—	—	—	—
4866	1,62	54	19	105/138	—	0,26	—	—	—	—	—	—
4889	1,58	45	8	73/124	7	—	48,1	22,8	7,4	36,1	12,6	23,5
4914	1,58	70	5	52/123	7	0,3	—	—	—	—	—	—

Примечание. Расход химических реагентов на 1 м бурения в кг: барит — 453; КМ — 25; сульфат — 1,2; КМЦ — 2,7.

При бурении соленосной толщи в интервале 2500—2950 м раствор обрабатывали крахмальным реагентом, ССБ, нефтью, пеногасителем, утяжеляли мелом, а также перемеленными выбуренными породами, в том числе галитом, диспергированным на фрезерно-струйной мельнице. С увеличением содержания твердой фазы повышались плотность и сдвиговые напряжения, при этом условная вязкость изменялась незначительно. При забое 2940 м были следующие параметры раствора: $\rho = 1,37 \text{ г/см}^3$, $T = 50 \text{ с}$, $V = 15 \text{ см}^3$, $K = 3 \text{ мм}$, $\text{СНС}_{1/10} = 23/44 \text{ мгс/см}^2$.

Забойная температура при бурении соленосных отложений изменялась в пределах 55—60°С, поэтому в буровом растворе поддерживалось 10—15% хлористого натрия в дисперсном состоянии сверх насыщения. Это позволило получить устойчивый ствол по сравнению с соседней скважиной (рис. 66), отказаться от спуска колонны хвостовика, довести скважину до глубины 4000 м и обсадить ее 146-мм эксплуатационной колонной.

Поверхностно-активные вещества (0,05—0,1% сульфола) также применяли для регулирования процессов кристаллизации и растворения галита при бурении скв. 14 Велико-Бубновская (3400—3804 м), скв. 2 Талалаевская (2380—3138 м), скв. 19 Богданская (3130—3632 м), скв. 11 Мильковская (3750—4220 м), скв. 5 Мало-Девичкая и др. Скважины пройденны без аварий и осложнений, параметры буровых растворов соответствовали требованиям геолого-технического наряда.

Имеется опыт применения перенасыщенного солями бурового раствора с небольшим содержанием твердой фазы для борьбы с кавернообразованием в солях (скв. 246 Канчуринское месторождение в Башкирии интервал 505—1310 м). При проведении промысловых испытаний использованы отходы производства стерлитамакского содоцементного комбината, состоящие в основном из карбонатов и хлоридов кальция.

Для приготовления бурового раствора в глиномешалку наливали 2 м³ рассола хлористого натрия, загружали 600 кг отхода и смесь перемешивали в течение 10—15 мин. Затем добавляли 200 кг глинопорошка и 5—6 кг каустической соды, до полного объема доливали рассол, и смесь перемешивали в течение 30 мин. Полученную жидкость из глиномешалки сливали в приемную емкость насоса. Раствор имел следующие параметры: $\rho = 1,30 \div 1,32 \text{ г/см}^3$, $T = 19 \div 20 \text{ с}$ по СПВ-5, $\text{СНС}_{1/10} = 40/46 \text{ мгс/см}^2$.

Применение перенасыщенного солями бурового раствора в хемогенных отложениях скв. 246 Канчуринской площади позволило уменьшить расход цемента при креплении в количестве 10 кг на 1 м пройденного интервала.

Солегельевый раствор применяли также при бурении скв. 2 Ивангородской площади Черниговнефтегазразведки в интервале 746—3000 м. В его состав входили: 8—10% гидроокиси железа, 36—40% каменной соли сверх насыщения, полученной при диспергировании галита, 2% модифицированного крахмала, 0,05% ПАВ и 5—6% нефти. Буровой раствор имел следующие параметры: $\rho = 1,46 \div 1,56 \text{ г/см}^3$, $T = 60 \div 200 \text{ с}$,

$CHC_1 = 40 \div 90$, $CHC_{10} = 70 \div 107$ мгс/см², $B = 7 \div 10$ см³. Скважина пройдена без аварий и осложнений.

Регулирование скорости растворения карналлита, процессов кристаллизации при вытеснении хлористого натрия хлористым магнием производилось в скв. 4 Восточно-Полтавской площади. Надсолевой комплекс пород обсажен 299-мм колонной до глубины 2150 м (кровля соленосных отложений).

Для бурения из-под башмака 299-мм колонны меловой раствор был засолонен хлористым натрием и обработан модифицированным крахмалом. Параметры промывочной жидкости на глубине 2180 м были следующие: $\rho = 1,22$ г/см³, $T = 120$ с, $B = 12$ см³, $K = 2$ мм, $CHC_{110} = 145/170$ мгс/см².

В процессе бурения соленосной толщи промывочную жидкость постепенно утяжеляли мелом, обрабатывали модифицированным крахмалом, КМЦ и хромпиком. Из-за отсутствия на буровой в достаточном количестве поваренной соли было решено получить стабилизированную суспензию путем регулирования процесса кристаллизации и роста кристаллов хлористого натрия при вытеснении хлористым магнием после вскрытия карналлита; предусматривалась химической обработкой промывочной жидкости регулировать скорость растворения магниевой соли.

Перед вскрытием отложений карналлита на глубине 2450 м параметры бурового раствора отвечали требованиям геолого-технического наряда: $\rho = 1,58$ г/см³, $T = 80$ с, $B = 16$ см³, $K = 2,5$ мм, $CHC_{110} = 63/97$ мгс/см². В интервале 2450–2475 м был поднят керн следующего химического состава: 33,8% MgCl₂, 23,6% KCl; 2,7% NaCl; 40% H₂O.

В скв. 4 Восточно-Полтавская при забое 2533 м в промывочную жидкость в сухом виде введено 0,05% сульфонола. Поступление хлористого натрия в фильтр бурового раствора контролировали титрометрически и сравнивали с параметрами раствора в скв. 6, расположенной на этой же площади и проводимой с использованием необработанного промывочного раствора (рис. 67).

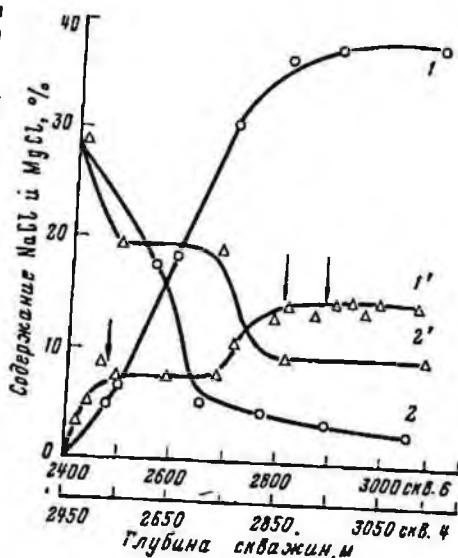
До ввода ПАВ темп насыщения фильтра бурового раствора хлористым магнием в скв. 4 был несколько выше, чем в скв. 6. Однако после добавки сульфонола в промывочную жидкость рост концентрации хлористого магния прекратился и в интервале 2533–2750 м фильтрат бурового раствора содержал 8–10% MgCl₂. В скв. 6 за этот же период концентрация хлористого магния возросла до 34%.

В процессе бурения скв. 4 вследствие адсорбции ПАВ на выбуренных породах содержание сульфонола уменьшалось, что вновь привело к поступлению хлористого магния в промывочную жидкость. В интервале 2750–2860 м концентрация MgCl₂ в фильтрате бурового раствора возросла до 15%. Это вызвало снижение плотности раствора с 1,60 до 1,54 г/см³. На глубине 2860 м была проведена повторная обработка промывочной жидкостью ПАВ. В циркулирующий раствор в сухом виде ввели 0,1% сульфонола (100 кг) и 34 м³ окисленного петролатума.

При дальнейшем бурении концентрация хлористого магния в фильтрате промывочной жидкости оставалась постоянной и не превышала

Рис. 67. Кривые регулирования процесса кристаллизации при вскрытии карналлита:

1, 1' — содержание $MgCl_2$ в растворе соответственно в скв. 6 и 4; 2, 2' — содержание $NaCl$ в растворе соответственно в скв. 6 и 4. Стрелками показана обработка ПАВ



14–15%, в то время как в скв. 6 в буровом растворе содержалось 40% $MgCl_2$.

Параметры промывочной жидкости в скв. 4 приведены в табл. 12. Соленосные отложения пробурены без аварий и осложнений и перекрыты 219-мм технической колонной "хвостовик". На Восточно-Полтавской площади без аварий и осложнений ранее не было пробурено ни одной скважины.

Таким образом, исходя из экспериментальных и промышленных исследований, можно сделать вывод, что проблема кавернообразования в мощных соленосных толщах галита с пропластками глинистых, засоленно-глинистых и других пород при высоких забойных температурах решается путем обработки промывочных жидкостей поверхностно-активными и другими веществами, в частности электролитами, мешающими образованию кристаллической решетки. При бурении высокорстворимых галогенных пород с использованием растворов на водной основе химической обработкой их можно лишь регулировать скорость кавернообразования, однако предотвратить или остановить этот процесс полностью не представляется возможным. Это потребовало разработки промывочных жидкостей, инертных к солям эмульсий на углеводородной основе с дисперсной фазой из пересыщенных растворов солей.

Таблица 12

Интервал бурения, м	ρ , г/см ³	T, с	СНС, мг/см ²		V, см ³	K, мин	Содержание воздуха, %	рН	Обработка раствора
			1 мин	10 мин					
2150—2155	1,1—1,14	29—35	55—61	73—76	6,40	5—3	4—5	8—9	50 т хлористого натрия; 70 т мела и глины; 1,2 т крахмала
2155—2200	1,16—1,22	30—90	42—118	58—176	6,40—12	3—2	5—6	7—6	2 т мела и крахмала; 8 м ³ КМЦ
2200—2350	1,26—1,35	70—50	90	150	10—5	1—2	5,5	6	0,2 т мела и КМЦ
2350—2450	1,37—1,57	50—100	80	100	24	5	3,5	6	21 т мела и берита; 40 кг хромпика; 0,4 т крахмала; 8 м ³ КМЦ
2450—2533	1,58—1,62	90—150	76—85	90—120	20—12	3,5—2	3,5	5,5	1 т КМЦ и мела; 100 кг хромпика; 0,2 т крахмала
2533—2750	1,62—1,59	100—120	70—50	120—90	10—13	1,5—2	2—3	6	60 кг сульфанола; 6 м ³ СМАД; 0,5 т КМЦ; 0,5 т хромпика
2750—2860	1,58—1,56	80—90	60	100	10—12	1—1,5	2,5	6	130 кг крахмала и сульфанола; 8 м ³ СМАД
2860—3150	1,58—1,6	90—70	70—95	100—130	8—10	1,5—1	3,5—5	6	Утяжеление
3150—3294	1,58—1,6	80—90	85—100	100—160	8—10	1	4,5	6	50 кг сульфанола Утяжеление

**ПРОМЫВОЧНЫЕ ЖИДКОСТИ НА УГЛЕВОДОРОДНОЙ ОСНОВЕ
(ЭМУЛЬСИИ И СУСПЕНЗИИ С ДИСПЕРСНОЙ ФАЗОЙ
ИЗ ПЕРЕНАСЫЩЕННЫХ РАСТВОРОВ
И МИКРОКРИСТАЛЛОВ СОЛЕЙ)**

Один из путей предотвращения кавернообразования — разработка растворов на углеводородной основе с дисперсной фазой из перенасыщенных растворов или микрокристаллов солей [31, 43]. В качестве углеводородной среды эмульсий выбран раствор высокоокисленного битума в дизельном топливе (битумный концентрат — БК). Он имеет ряд преимуществ перед сырой нефтью: определенный и постоянный химический состав, из него можно получать высокостабильные эмульсии с удовлетворительными фильтрационными и структурно-механическими свойствами при термодинамических возмущениях, в нем отсутствуют легкие фракции и т.д. Высокоокисленный битум содержит 51,2% асфальтенов, 38,17% масел, 12,5% смол. Температура размягчения его 145°С.

В состав дизельного топлива входит 20,34% ароматических углеводородов, 36,54% нафтенных и 43,12% парафиновых.

Химический состав солей насыщения дисперсной фазы обычно соответствует составу проходимых пород, поэтому используются хлористый магний и кальций, а для получения жидкостей повышенной плотности — хлористый цинк. Технология приготовления эмульсий заключается в следующем. При забойной температуре в воде растворяется расчетное количество любой из солей до насыщения, затем при перемешивании вводят необходимое количество битумного концентрата с ПАВ. Дополнительное эмульгирование ведется на ультразвуковой установке УЗДН-1 с частотой 22 кГц при постоянном режиме.

Дисперсная фаза при охлаждении переходит из жидкого состояния в твердое с образованием кристаллогидратов соответствующих солей, т.е. эмульсии становятся стабилизированными солевыми суспензиями с последующими обратимыми фазовыми переходами при изменении температуры. При нормальных условиях в растворах высокоокисленного битума в дизельном топливе образуется объемная сетка цепочечных структур асфальтенов, и эмульсии становятся предельно стабилизированными как вследствие образования структурированных адсорбционных оболочек на частицах твердой фазы, так и вследствие развития пространственной структуры во всем объеме дисперсионной среды.

Реологические свойства эмульсий в зависимости от типа и концентрации ПАВ, химического состава и степени перенасыщения солей дисперсной фазы, концентрации битума в дизельном топливе и температуры изучали на комплексном электровискозиметре А.А. Трапезникова. Для получения инвариантных констант при исследованиях большое значение имеет время выдержки систем после их приготовления. В этот период протекают физико-химические процессы формирования адсорбционных слоев на границе раздела фаз. Время формирования пленок на границе раздела: перенасыщенные растворы солей — битумный концентрат с ПАВ определяли на приборе с магнитоэлектрическим приводом с постоянным

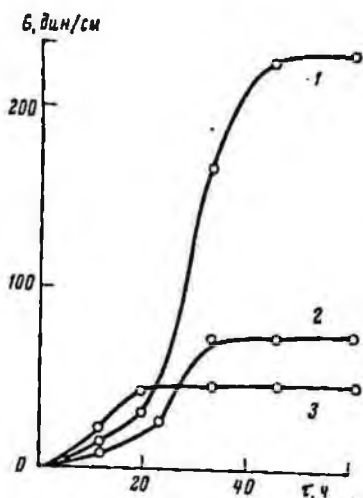


Рис. 68. Зависимость условно-мгновенного модуля упругости пленок от времени:

границы раздела фаз 15%-ного битумного концентрата, обработанного ПАВ, с насыщенным при 20°С раствором: 1 — CaCl₂; 2 — MgCl₂; 3 — ZnCl₂

напряжением сдвига конструкции Г.М. Панченкова, Р.И. Мансурова по методике П.А. Ребиндера.

Упруго-пластично-вязкостные свойства пленок с ненарушенной структурой характеризуются кривыми деформация — время и следующими константами: условно-мгновенным модулем упругости, модулем эластичности, равновесным модулем, наибольшей вязкостью практически неразрушенной структуры и другими параметрами.

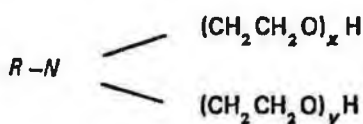
На рис. 68 приведена зависимость условно-мгновенного модуля упругости пленок от времени на границе раздела фаз битумный концентрат с добавкой 1% полиоксидиленамин — насыщенный раствор MgCl₂; раствор битума в дизельном топливе с добавкой 1% СЖК C₅₋₆ — насыщенный раствор CaCl₂ при 20°С и др. Из анализа кривых можно сделать вывод, что время формирования пленки при нормальных условиях для эмульсий с MgCl₂ составляет 21 ч, с ZnCl₂ — 34 ч, с CaCl₂ — 48 ч. Наибольшая вязкость практически неразрушенных структур пленок за этот период на границе раздела с насыщенным раствором MgCl₂ достигает 2000, а с CaCl₂ — 6000 П.

Исходя из изложенного выше, физико-механические константы эмульсий с дисперсной фазой из перенасыщенных растворов солей рекомендуется измерять после окончания процесса формирования пленок на границе раздела фаз.

Свойствами дисперсных структур можно управлять путем добавления адсорбирующихся веществ. Нами испытаны на устойчивость к агрессивным солям поливалентных металлов в больших концентрациях отечественные ПАВ. Среди них катионоактивные: катапии К, диметилбензил-аммоний хлорид C₁₄₋₁₆, синтаמיד-10, оксамин Л-12, Л-15, проксанол-305, полиэтиленамин и ряд новых ПАВ, синтезированных во ВНИИЖ;

анионоактивные: сульфол, сульфонат, ДС-РАС, "Прогресс", СНС, НЧК, сепаль-ОФ; неионогенные: ОП-10, дисолван-4411, УЭФ-8 и др. Многие из испытанных поверхностно-активных веществ не растворяются в углеводородной среде. Добавка же их в водную фазу не может привести к облагораживанию систем, так как они оказываются кристаллизационно связанными при нормальных условиях.

Особенно большие трудности встречены при подборе ПАВ для обработки эмульсий с дисперсной фазой, имеющей кислую реакцию. Большинство поверхностно-активных веществ, используемых для стабилизации таких эмульсий, не давало положительных результатов, поэтому на кафедре органической химии и нефти в МИНХиГП был проведен направленный синтез и получены поверхностно-активные вещества неионогенного типа полиоксизтиленамины (ПОЭА) с различным числом звеньев полиоксизтиленовой цепи с общей формулой



(R — нефтенильный радикал; x + y — число групп окиси этилена).

Среднее число присоединенных групп окиси этилена устанавливали на основании аминных чисел. Для испытания были взяты фракции с числом групп окиси этилена, равным 2, 8, 16. Наиболее эффективной оказалась фракция с группой 8 оксизтиленованных аминов. Ее характеристики: показатель рефракции $n_D^{20} = 1,4800$, плотность $\rho_4^{20} = 1,0441$, аминное число — 110 МГКОН/г. Продукт полностью растворяется в воде и в углеводородах. Поверхностное натяжение 0,1%-ного водного раствора при 20°С, определенное сталогмометрически, составляет 38,1 дин/см.

Действие ПАВ на эмульсии из перенасыщенных растворов солей MgCl_2 , CaCl_2 , ZnCl_2 в углеводородных жидкостях оценивалось по изменению пластической вязкости и динамического напряжения сдвига.

Готовили эмульсии постоянного массового состава по методу, изложенному выше, следующих составов:

- 1) MgCl_2 — 26%; H_2O — 6%; БК 15% — 68%;
- 2) CaCl_2 — 30%; H_2O — 20%; БК 15% — 50%;
- 3) ZnCl_2 — 50%; H_2O — 6%; БК 15% — 44%.

Количество солей дисперсной фазы соответствует их растворимости при 100°С.

В эмульсии добавляли различные ПАВ. Испытывали диэтаноламин, синтетические жирные кислоты (СЖК) фракции C_{5-6} , полиоксизтиленамины в различных концентрациях при различных температурах. Активным началом при обработке СЖК являются образовавшиеся в результате реакции кальциевые, магниевые и цинковые мыла жирных кислот.

На рис. 69 показано влияние различных ПАВ на пластическую вязкость и динамическое напряжение сдвига эмульсий с дисперсной фазой

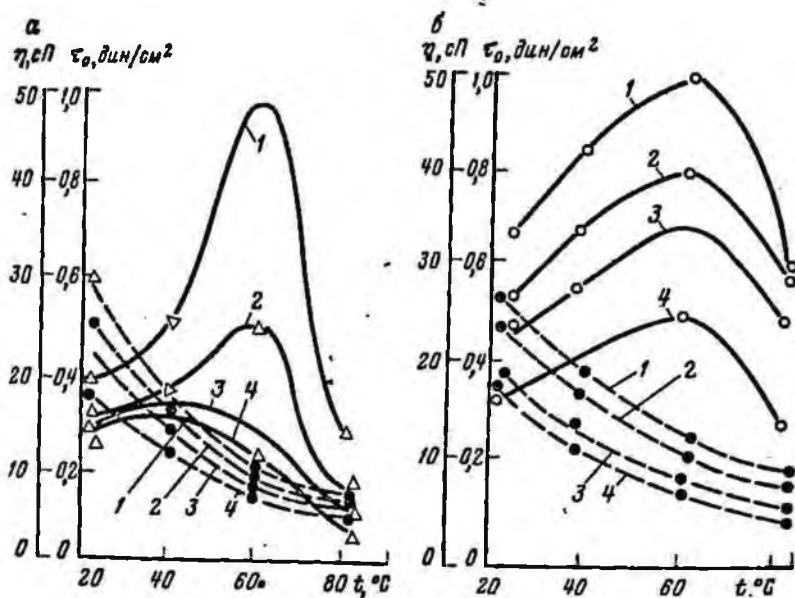


Рис. 69. Зависимость пластической вязкости (пунктир) и динамического напряжения сдвига (сплошная линия) эмульсий от действия ПАВ при различных температурах:

а — эмульсия с $MgCl_2$; б — эмульсия с $CaCl_2$; 1 — без ПАВ; 2 — с добавками 0,5% диэтаноламина; 3 — СЖК-С₅-6; 4 — ПОЗА

из перенасыщенного раствора хлористого магния при различных температурах. Наиболее эффективными веществами являются нефтяные полиоксиэтиленамины. Исследуемые системы обрабатывали ПОЗА с восемью группами окиси этилена. При этом значительно снижалась пластическая вязкость и не происходило резких изменений динамического напряжения сдвига с ростом температуры. Добавки полиоксиэтиленаминов с числом звеньев окиси этилена от 6 до 16 оказывали аналогичное действие, и поэтому результаты не приводятся.

Влияние поверхностно-активных веществ на реологические параметры эмульсий с дисперсной фазой из перенасыщенного раствора хлористого кальция приведено на рис. 69, б. При использовании синтетических жирных кислот величины динамического напряжения сдвига и пластической вязкости уменьшаются примерно в 2 раза, хотя закон изменения с ростом температуры остается постоянным.

Эмульсии с дисперсной фазой из лабильных перенасыщенных растворов солей обрабатывали ПАВ. Добавки ПАВ свыше 0,5% существенно не влияют на структурно-механические свойства эмульсий.

С ростом температуры до 50—60°С, с одной стороны, увеличивается скорость образования объемной сетки цепочечных структур асфальтенов высокоокисленного битума вследствие интенсивного броуновского движения, с другой стороны, кристаллогидраты солей переходят в жидкое состояние, и на ориентацию частиц в зазоре коаксиальных цилиндров эластоэластометра затрачивается дополнительная энергия, что приводит к повышению динамического напряжения сдвига. При температуре 80—90°С раствор битума в дизельном топливе постепенно превращается из коллоидного в истинный, что ведет к снижению динамического напряжения сдвига.

Пластическая вязкость эмульсий с дисперсной фазой из лабильных перенасыщенных растворов солей изменяется по законам, соответствующим углеродной среде, т.е. уменьшается с увеличением температуры. Однако вследствие фазовых переходов особенно резкое падение пластической вязкости отмечается до 50—60°С, а затем она изменяется незначительно.

Добавки высокоэффективных ПАВ приводят к снижению пластической вязкости и более равномерному изменению динамического напряжения сдвига при температурных возмущениях в связи с появлением поверхностных пленок на границе раздела фаз и нарушений непосредственно контактов частиц дисперсной фазы между собой с уменьшением энергии связи. Наиболее эффективными ПАВ являются анионоактивные для основной среды и неионогенные (катионоактивные) — для кислой, синтетические жирные кислоты — для эмульсий с CaCl_2 и полиоксиэтиленами — для эмульсий с MgCl_2 и ZnCl_2 .

Влияние количества и концентрации лабильных перенасыщенных растворов солей на реологические константы эмульсий изучалось по следующей методике. Во всех опытах менялось количество перенасыщенного раствора, остальные компоненты эмульсий оставались постоянными. Эмульсии готовили на основе 10%-ного битумного концентрата с добавкой 0,5% наиболее эффективных ПАВ. Степень насыщения растворов солей оставалась постоянной и соответствовала 100°С. Количество дисперсной фазы в исследуемой эмульсии определялось как прямым, так и косвенным методом по изменению плотности, определенной пикнометрически.

Влияние на пластическую вязкость и динамическое напряжение сдвига различных количеств лабильных перенасыщенных растворов солей хлористого магния и кальция при различных температурах показано на рис. 70. Различный характер кривых указывает на то, что процентное содержание дисперсной фазы является одним из решающих факторов возникновения и упрочнения коагуляционных структур. При малых степенях наполнения не наблюдается повышения структурирования системы из-за недостаточной концентрации частиц твердой фазы в единице объема системы. При повышении содержания твердой фазы прочность структуры увеличивается вследствие достаточно плотной упаковки частиц и уменьшения толщины адсорбционных слоев.

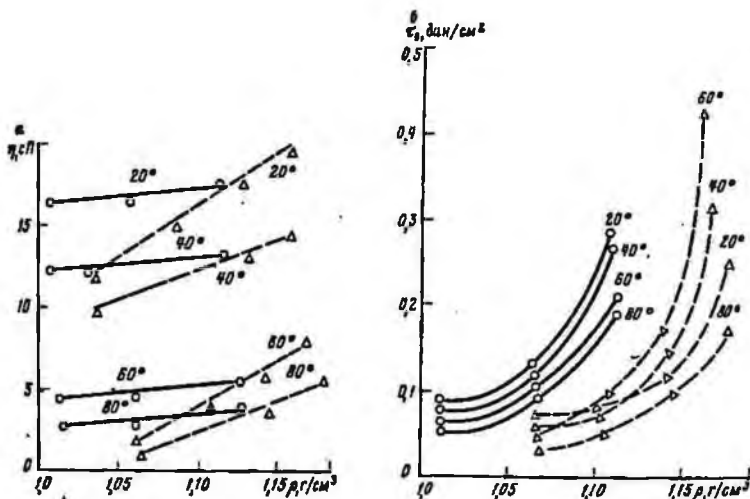


Рис. 70. Зависимость пластической вязкости $\eta_{сп}$ и динамического напряжения сдвига τ_d эмульсий при различных температурах от количества дисперсной фазы.

Сплошные линии — эмульсии с $MgCl_2$; пунктирные линии — эмульсии с $CaCl_2$.

Таким образом, одним из необходимых условий упрочения структур является оптимальная концентрация дисперсной фазы, определение которой легко осуществить по данным графиков. Из анализа графиков видно, что существует оптимальная область концентраций дисперсной фазы, ниже которой структурно-механические константы малы, а выше — недопустимо велики. Эта область для жидкостей с хлористым магнием находится в интервале изменения плотности системы от 1,0 до 1,10 $г/см^3$, для эмульсий с хлористым кальцием — от 1,05 до 1,16 $г/см^3$, для эмульсий с хлористым цинком — от 1,3 до 1,45 $г/см^3$.

Во всех случаях отмечается критическая концентрация твердой фазы, выше которой происходит при механических воздействиях (и даже без них) обращение фаз, и система переходит из жидкого состояния в твердое. Эта концентрация на кривых пластической вязкости (при 20°C) отбивается мгновенным ростом вязкости.

Структуры из коагуляционных превращаются в кристаллизационные. Изменение пластической вязкости при увеличении количества дисперсной фазы зависит от типа солей. Если для эмульсий с солями хлористого магния и цинка пластическая вязкость растет незначительно, то для хлористого кальция отмечается большой рост пластической вязкости. С повышением температуры пластическая вязкость для всех исследуемых систем закономерно снижается с различными коэффициентами температурной чувствительности.

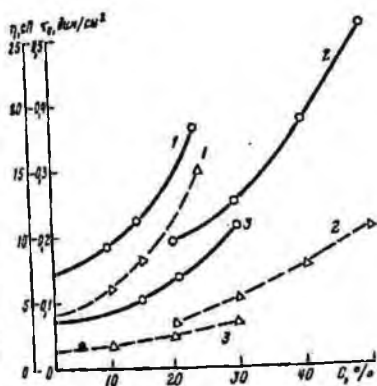


Рис. 71. Зависимость пластической вязкости (сплошная линия) и динамического напряжения сдвига (пунктирные линии) от концентрации солей в дисперсной фазе:

1 — эмульсии с CaCl_2 ; 2 — эмульсии с MgCl_2 ; 3 — эмульсии с ZnCl_2

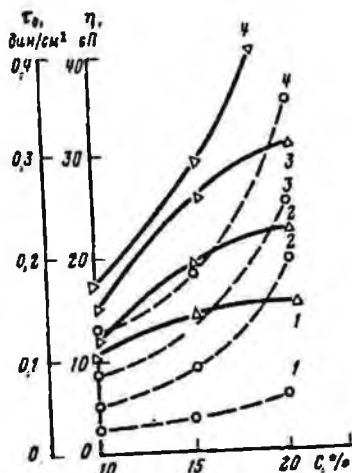


Рис. 72. Зависимость пластической вязкости (пунктирные линии) и динамического напряжения сдвига (сплошные линии) от концентрации битума в эмульсиях с MgCl_2 при различных температурах:

1 — 80°C ; 2 — 60°C ; 3 — 40°C ; 4 — 20°C

Влияние концентрации солей на пластическую вязкость и динамическое напряжение сдвига для эмульсий показано на рис. 71.

За основу взята рецептура, приведенная выше, однако концентрация солей в ее дисперсной фазе изменялась от 0 до 50%. При нормальных условиях с увеличением концентрации солей в эмульсиях возрастают пластическая вязкость и динамическое напряжение сдвига, т.е. соли являются структурообразователями.

Первичными элементами дисперсной структуры битумов служат мицеллы с коллоидными размерами $20-100 \text{ \AA}$. Мицеллы битума взаимодействуют друг с другом через прослойки дисперсионной среды, образуя неправильной формы пространственную сетку — коагуляционную структуру. Прочность таких структур зависит от расстояния частиц друг от друга и узлов пространственной сетки, а также величины вандерваальсовых сил на границе раздела дисперсной фазы и дисперсионной среды. Таким образом, концентрация битума в дизельном топливе влияет на вязкопластичные свойства изучаемых эмульсий.

На рис. 72 показана зависимость пластической вязкости и динамического напряжения сдвига для эмульсий с хлористым магнием от концентрации битума. При увеличении концентрации битума во всех случаях

наблюдается увеличение как пластической вязкости, так и динамического напряжения сдвига. Наиболее оптимальными в отношении требований, предъявляемых к промывочным жидкостям, являются эмульсии, полученные на основе 15%-ного битумного концентрата. Аналогичные результаты получены для эмульсий с хлористым кальцием и цинком.

С учетом конкретных условий проводки скважин в соленосных отложениях в зависимости от забойной температуры, химического состава солей, слагающих стенки скважин, и других факторов, можно предложить различные рецептуры эмульсий с дисперсной фазой из лабильных перенасыщенных растворов солей с удовлетворительными эксплуатационными характеристиками.

Наиболее распространенные забойные температуры при проводке скважин в высокорастворимых соленосных толщах не превышают 80–100°C. Поэтому нами на основе проделанных исследований предлагается одна из рецептур эмульсий с насыщением дисперсной фазы солями $MgCl_2$, $CaCl_2$ и $ZnCl_2$ при 100°C (табл. 13).

Таблица 13

Состав эмульсий	Содержание, мас. %	Параметры эмульсии				
		ρ , г/см ³	T , с	V , см ³	СНС, мг/см ²	
					1 мин	10 мин
$MgCl_2 \cdot 6H_2O$ H_2O БК 15% ПОЗА	26 6 67 1	1,0	35	2	50	110
$CaCl_2$ H_2O БК 15% СЖК, С ₂₋₉	30 19 50 1	1,16	120	1	75	150
$ZnCl_2$ H_2O БК 15% ПОЗА	50 6 43 1	1,30	20	4	20	40

Плотность эмульсий можно регулировать в широких пределах при оптимальных эксплуатационных характеристиках систем. Так, без специальных добавок утяжелителя, изменяя только количество дисперсной фазы, плотностью эмульсий с хлористым магнием можно варьировать от 1 до 1,08 г/см³, с хлористым кальцием — от 1,05 до 1,16 г/см³, с хлористым цинком — от 1,30 до 1,45 г/см³.

При бурении солевых отложений для предотвращения течения галогенных пород применяются промывочные жидкости повышенной плот-

Таблица 14

Состав эмульсий	Содержание, мас. %	Параметры эмульсии				
		ρ , г/см ³	T_c , с	V_p , см ³	$СНС$, мг/см ²	
					1 мин	10 мин
$MgCl_2 \cdot 6H_2O$	26	1,0	35	2	50	110
H_2O	6	1,15	37	2	55	120
БК 15%	67	1,20	40	2	55	120
ПОЗА	1	1,25	45	2	60	130
		1,30	50	2	90	145
$CaCl_2$	30	1,16	120	1	75	150
H_2O	19	1,25	124	1	80	158
БК 15%	50	1,35	126	1	85	165
СЖК, C_{7-9}	1	1,40	129	1	88	170
		1,45	134	1	90	175
		1,50	150	1	110	200
$ZnCl_2$	50	1,30	20	4	20	40
H_2O	6	1,60	21	4	24	97
БК 15%	43	1,85	22	4	45	120
ПОЗА	1	1,93	25	4	75	195

ности. В табл. 14 показано влияние добавок барита на эксплуатационные свойства эмульсий с $MgCl_2$, $CaCl_2$ и $ZnCl_2$.

Таким образом, эмульсии с хлористым цинком можно утяжелить баритом без заметного изменения эксплуатационных параметров до 1,93–1,95, с хлористым кальцием — до 1,5, с хлористым магнием — до 1,3 г/см³.

Для характеристики фильтрационных свойств нами использовались прибор динамической фильтрации конструкции Л.К. Мухина и В.Д. Демисева и стандартный вакуумный прибор. При увеличении температуры от 20 до 80°С фильтрация незначительно растет от 1,5–2,5 до 2,0–5,0 см³ в зависимости от химического состава солей насыщения.

При исследовании влияния концентрации битума в дизельном топливе на фильтрацию эмульсий с $MgCl_2$, $CaCl_2$ и $ZnCl_2$ во всех опытах меняли только концентрацию битума, а количество и концентрация дисперсной фазы оставались постоянными. В эмульсии $MgCl_2$ и $ZnCl_2$ в качестве ПАВ использовали добавку 0,5% полиоксиэтиленамина, а с $CaCl_2$ — 0,5% СЖК фракции C_{7-9} .

При увеличении концентрации битума от 1,0 до 20% количество отфильтровавшейся через бумажный фильтр жидкости при вакууме 10 мм рт. ст. уменьшается. С учетом фильтрационных характеристик оптимальная концентрация битума в дизельном топливе составляет 15% для эмульсий с хлористым магнием и кальцием, для эмульсий с хлористым цинком можно рекомендовать несколько большую концентрацию.

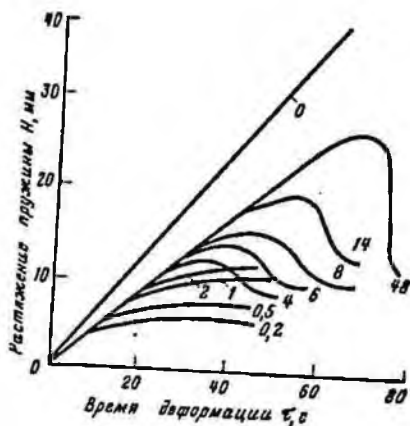


Рис. 73. Кривые, характеризующие тиксотропию эмульсий с дисперсной фазой из перенасыщенного раствора с CaCl_2 .

Цифрами показано время выдержки систем в ч; 0—0 — опускание столика

Тиксотропные свойства эмульсий с дисперсной фазой из лабильных перенасыщенных растворов солей исследовали на приборе с тангенциальным смещением пластинки (прибор Вейлера—Ребиндера) с автоматической записью результатов изменений на фотопленку. Раствор перемешивали до равновесного состояния и заливали в несколько кювет с пластинками. По истечении выбранного времени покоя на фотопленку записывали кривые растяжения пружины при опускании столика с постоянной скоростью.

На рис. 73 представлены кривые в координатах растяжение пружины — время для эмульсии с CaCl_2 . Эти кривые характеризуются пределом текучести P_k , пределом прочности P_r , равновесным напряжением сдвига, поддерживающим стационарное течение при данной скорости разрушения P_S и модулем сдвига.

Эмульсии на углеводородной основе с дисперсной фазой из лабильных перенасыщенных растворов солей особенно интересны в отношении тиксотропного загустевания. В зависимости от химического состава солей насыщения до определенного времени покоя 4—6 ч на кривых $H = f(T)$ не обнаруживается максимумов, соответствующих пределу прочности P_r , и появление пластических деформаций соответствует течению при данной скорости сдвига P_S .

С увеличением времени покоя P_S возрастает, что свидетельствует о повышении вязкости системы (вязкостная тиксотропия). Затем проявляется прочностная тиксотропия, но переход от P_S к P_r происходит медленно. В дальнейшем вследствие агрегации частиц, образования и усиления уже имеющихся связей структура упрочняется. Растет предел прочности, и при наложении нагрузки начинается переход от пластичного разрушения к пластично-хрупкому.

Увеличение хрупкости системы также можно объяснить возможным прилипанием цепочечных структур асфальтенов к кристаллогидратам со-

лей дисперсной фазы. Удельная энергия прилипания является функцией длительности контакта: она увеличивается при введении в раствор электролитов, достижение равновесного значения энергий прилипания ускоряется с ростом температуры.

Так как явление тиксотропии заключается в самопроизвольном восстановлении структуры после механического разрушения, этот процесс исследуется по нарастанию во времени величин, характеризующих механические свойства структуры, возникающей в системе.

В табл. 15 приведены закономерности нарастания во времени предела текучести P_K , предела прочности P_r и равновесного напряжения сдвига P_S для эмульсий с хлористым магнием, кальцием и цинком.

Таблица 15

Время, ч—мин	Эмульсии								
	MgCl ₂			CaCl ₂			ZnCl ₂		
	P_S	P_K	P_r	P_S	P_K	P_r	P_S	P_K	P_r
0—10	110	—	—	150	—	—	40	—	—
1—00	130	—	—	275	—	—	80	—	—
2—00	150	—	—	300	—	—	100	—	—
5—00	165	150	175	180	330	330	100	135	160
10—00	175	175	200	200	340	360	100	180	210
20—00	180	220	240	240	375	400	100	225	250

С ростом температуры до 50—60°C, с одной стороны, увеличивается скорость образования структурной сетки в объеме вследствие интенсивного броуновского движения, с другой стороны, дисперсная фаза переходит в жидкое состояние, и энергия связи между мицеллами снижается. Это приводит к уменьшению времени образования структур, получению пластичных систем с конечной прочностью ниже, чем при нормальных условиях после прекращения процесса тиксотропного загустевания. При температурах 80—90°C происходит постепенное превращение раствора битума в дизельном топливе из коллоидного в истинный, что также приводит к уменьшению конечной прочности. Однако она не достигает критических величин.

Важным вопросом в экспериментальном исследовании эмульсий является определение природы каждой из фаз эмульгированной дисперсной и дисперсионной среды.

Переход эмульсий из одного типа в другой совершается не сразу. Некоторое время система находится в довольно неустойчивом состоянии, когда одновременно существуют эмульсии двух типов. Поэтому одним из надежных и быстрых методов оценки устойчивости эмульсий в отношении обращения фаз может служить определение электрофизических свойств, таких, например, как удельное объемное сопротивление. Для измерения последнего использовался электронный тераомметр Е-6-3.

При увеличении температуры от 20 до 100°С удельное объемное сопротивление эмульсий с $ZnCl_2$ снижается с $0,6 \cdot 10^{10}$ до $0,1 \times 10^{10}$ ом·см с $MgCl_2$ — с $0,2 \cdot 10^{11}$ до $1 \cdot 10^9$ ом·см, с $CaCl_2$ — с $0,6 \cdot 10^9$ до $0,2 \cdot 10^9$ ом·см. Закон изменения электросопротивлений эмульсий такой же, как для углеводородной среды (эмульсий второго рода), и их разрушения и резкого изменения диэлектрических свойств не наблюдаются.

В промышленных условиях эмульсии с дисперсной фазой из перенасыщенных растворов или суспензий солей в углеводородной среде с ПАВ можно получать следующими способами:

1) диспергированием выбуренных галогенных пород долотами на забое, фрезерно-струйными, шаровыми мельницами и другими помольными устройствами;

2) самопроизвольным образованием эмульсий в процессе бурения с промывкой растворами на нефтяной основе при поступлении в них пластовых вод, насыщенных солями, в условиях высоких температур и давлений;

3) насыщением и перенасыщением водной фазы эмульсий соответствующими солями;

4) плавлением кристаллогидратов солей с последующим эмульгированием; низкие температуры плавления кристаллогидратов позволяют легко осуществить этот процесс, например, температура плавления $ZnCl_2 \cdot 1,5 H_2O$ — 26°С, $CaCl_2 \cdot 6H_2O$ — 29,9°С, $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ — 106°С.

Первыми и вторыми способами эмульсии с дисперсной фазой из перенасыщенных растворов солей были получены при бурении скв. 51, 52, 56, 57 Сагайдак с промывкой растворами на нефтяной основе. В состав растворов входило 36—40% дизельного топлива, 6—8% высокоокисленного битума, 15—20% негашеной извести, 2—3% ПАВ (сульфонол) и утяжелитель (барит).

При бурении хемогенных отложений галит перемалывался в растворе долотами на забое и фрезерно-металлической мельницей. Кроме того, были встречены линзы высокоминерализованной рапы с аномально высокими пластовыми давлениями. Рапа поступала в буровые растворы на нефтяной основе, и обрабатывалась эмульсия второго рода с содержанием 20—50% перенасыщенного раствора в качестве дисперсной фазы.

Например, в скв. 51 Сагайдак интенсивное проявление отмечено на глубине 3444 м при плотности раствора на нефтяной основе 1,80—1,82 г/см³. Содержание рапы в растворе возросло до 26%, вязкость — до 43—52 с, $CHC_{1/10}$ — до 60/115 мгс/см². После этого в эмульсию добавили барит, довели плотность до 2,10 г/см³, обработали ее сульфаноном и дизельным топливом и продолжали нормальное бурение скважины.

В скв. 60 Сагайдак проявление наблюдалось на глубине 4750 м при плотности известково-битумного раствора 2,04—2,08 г/см³. Содержание воды возросло до 50%, вязкость до 80 с. После утяжеления эмульсии до 2,18—2,20 г/см³ скважина бурилась нормально.

Эмульсия с дисперсной фазой из перенасыщенных растворов солей вторым и третьим способами была получена в скв. 54 Братешки. После

образования эмульсии второго рода в процессе рапопроявления для увеличения степени пересыщения водной фазы в буровой раствор ввели хлористый кальций сверх насыщения.

Первый и четвертый методы получения дисперсий солей в углеводородной среде применяли в объединении Саратовнефтегаз при бурении хомогенных отложений с пропластками бишофита.

При бурении нефтяных и газовых скважин в сложных геолого-технических условиях с промывкой эмульсиями с дисперсной фазой из перенасыщенных растворов или суспензий солей получены положительные результаты (устойчивые стволы), в то время как при промывке растворами на водной основе в аналогичных условиях скважины не доводились до проектных глубин.

ТАМПОНАЖНЫЕ РАСТВОРЫ ДЛЯ ЦЕМЕНТИРОВАНИЯ ХОМОГЕННЫХ ОТЛОЖЕНИЙ

По кристаллизационной теории твердения вяжущих формирование и рост гидратных новообразований идет из перенасыщенных растворов солей. Для направленного изменения свойств цементного камня, полученного при затворении тампонажного материала на рапе, нами изучалась возможность регулирования процесса кристаллизации из перенасыщенных растворов хлористого натрия [44]. Как показано выше, при кристаллизации в первый момент образуются флуктуаций плотности, затем жидкие шарообразные капли-глобулиты, и, когда они достигают определенной величины, начинается спонтанная кристаллизация. При микроскопическом исследовании установлено, что ряд неорганических электролитов, не принимающих участия в построении кристаллической решетки, тормозит рост кристаллов хлористого натрия. К ним относятся: $PbCl_2$, $Pb(NO_3)_2$, $MnCl_2$, $K_2Cr_2O_7$, $Bi(NO_3)_3$, $BiCl_3$, $CdCl_2$ и др.

Некоторые примеси ускоряют процесс кристаллизации и увеличивают размеры кристаллов — это $CaCl_2$, $AlCl_3$, $FeCl_3$. Другие вещества существенно не влияют на кристаллизацию хлористого натрия. В перенасыщенном растворе рост кристаллика соли сопровождается вытеснением ионов (молекул) примеси электролита в жидкую фазу и образованием у границ зародыша слоя с повышенным содержанием примеси. В дальнейшем рост микрокристалла зависит от соотношения между скоростями отвода тормозящих и притока строящих ионов.

Некоторые электролиты резко замедляют и даже прекращают рост микрокристаллов. Однако термодинамически неизбежный процесс кристаллизации протекает по пути образования новых центров (зародышей), что приводит к мелкокристаллической структуре продуктов. Это в свою очередь влияет на физико-механические характеристики твердых тел.

Ниже показано, как неорганические электролиты влияют на прочность камня из цемента для "горячих" скважин, затворенного на насыщенном растворе хлористого натрия с водосмесевым отношением 0,5.

Добавки вводили в количестве 0,5% к массе вяжущих. Условия формирования камня соответствовали требованиям ГОСТ 1581—78.

Вид добавки	Без до- бавки	PbCl ₂	Pb(NO ₃) ₂	SnCl ₂	K ₂ Cr ₂ O ₇	NI Cl ₂	MnCl ₂
Двухсуточная проч- ность на изгиб, кгс/см ²	36,8	61,2	47,6	48,1	51,6	42,1	45,2
Увеличение прочно- сти	—	1,66	1,29	1,32	1,4	1,14	1,23
Вид добавки	SrCl ₂	CaCl ₂	Bi(NO ₃) ₂	BaCl ₂	FeCl ₃	AlCl ₃	NaF
Двухсуточная проч- ность на изгиб, кгс/см ²	51,7	39,7	40,1	33,8	33,6	32,8	28,1
Увеличение или сни- жение (—) проч- ности	1,4	1,08	1,08	-1,09	-1,09	-1,12	-1,32

Как видно из приведенных данных, добавки электролитов могут как увеличивать, так и уменьшать прочность засоленного цементного камня.

Известно, что прочность минералов зависит от величины заряда и размера ионов в кристаллической решетке. Ионы с оптимальными размерами позволяют получить плотную упаковку с меньшими дефектами структур повышенной прочности. На рис. 74 показано влияние размеров катионов хлористых солей с зарядом +2 на увеличение прочности цементного камня, засоленного NaCl, причем ионы тампонажного раствора не имеют общего катиона с добавкой.

Установлено, что повышение прочности наблюдается при радиусе катионов в пределах 0,74—1,30 Å. Катионы с большими или меньшими размерами приводят к напряженному состоянию кристаллической решетки, появлению дислокаций в кристаллах, и прочность цементного камня снижается. Эти выводы позволяют прогнозировать физико-механические константы и подбирать упрочняющие добавки к цементным растворам при креплении скважин в гомогенных отложениях.

При увеличении концентрации добавок до 1% наблюдается дальнейшее упрочнение цементного камня. Прочность засоленных цементов также растет во времени, однако регуляторы кристаллизации позволяют увеличить ее еще больше (на 100—180%), даже через 1 год твердения.

Блокируя центры кристаллизации, добавки эффективно замедляют схватывание цементного раствора. На рис. 75 показано влияние PbCl₂, Pb(NO₃)₂, SnCl₂, K₂Cr₂O₇ в различных концентрациях на сроки схватывания при 75°C. В зависимости от химического состава соли время схватывания может увеличиваться в 2 раза. Электролиты, имеющие общие катионы с тампонажным раствором, такие, как CaCl₂, AlCl₃, FeCl₃, NaF, приводят к ускорению процесса схватывания и снижению прочности цементного камня в 1,1—1,3 раза, поэтому не представляют практического интереса.

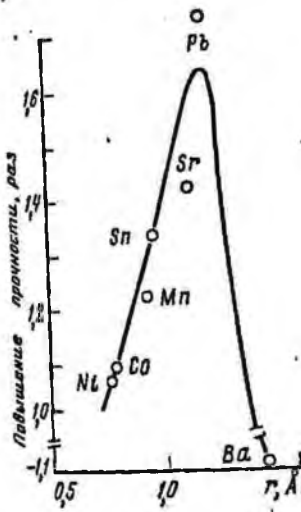


Рис. 74. Зависимость прочности цементного камня от размера катиона

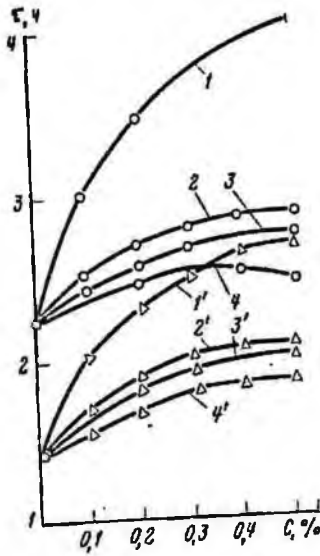


Рис. 75. Зависимость сроков схватывания цементного раствора от упрочняющих добавок:

1' - 4' - начало; 1 - 4 - конец;
 1, 1' - SnCl_2 ; 2, 2' - PbCl_2 ; 3, 3' - $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$; 4, 4' - $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$

На прочностные характеристики большое влияние оказывает фазовый состав цементного камня. На рис. 76 показаны кривые термического рентгеноструктурного анализа камня из новороссийского цемента для "горячих" скважин без добавок и с добавками солей PbCl₂, K₂Cr₂O₇. Дифрактограммы характеризуются рядом эффектов, свидетельствующих о наличии продуктов гидратации клинкерообразующих минералов. Низкотемпературный эффект до 200°C связан с дегидратацией гелеподобных соединений типа CSH, гидросульфоалюминатов, гидросульфоферритов и гидроалюминатов кальция.

В интервале температур 530–560°C происходит диссоциация гидроксида кальция, а эндозффекты при 800–870°C соответствуют разложению карбонатов, хлоралюминатов, высокоосновных гидросиликатов кальция. Кроме того, на кривых ДТА видны эндозффекты гидроксидов алюминатов (340–370, 800–870°C) и моносulfоалюминатов кальция (200–300°C). Введение в цементный раствор хромпика приводит к более полной гидратации. В этом случае продуктами гидратации являются тоберморитоподобные гидросиликаты, гидросульфоалюминаты, Ca(OH)₂, гидрохлоралюминаты, карбонаты кальция. Следует отметить,

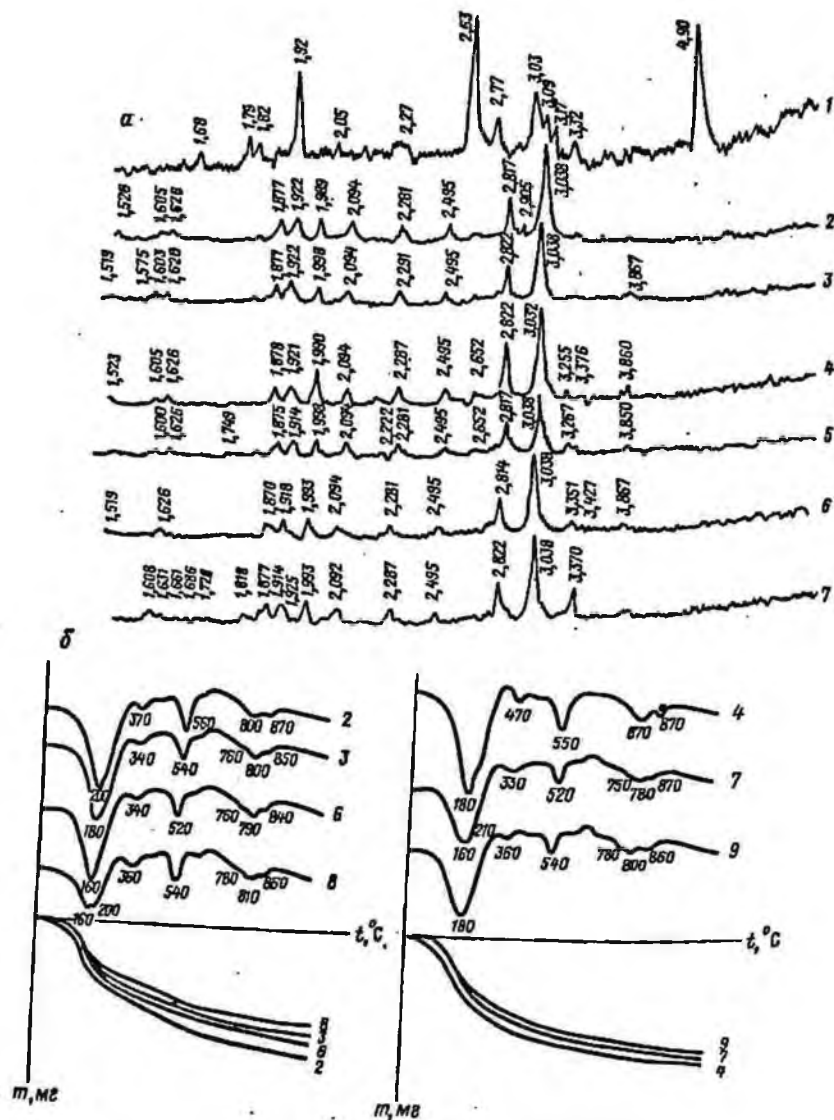


Рис. 76. Рентгенограммы а и термограммы б цементного камня:

1 — портландцемент, затворенный на пресной воде, 2 сут; 2 — то же, на насыщенном растворе NaCl, 2 сут; 3 — то же, с 1% PbCl₂, 2 сут; 4 — то же, с 1% K₂Cr₂O₇, 2 сут; 5 — портландцемент, затворенный на насыщенном растворе NaCl, 7 сут; 6 — то же, с 1% PbCl₂, 7 сут; 7 — то же, с 1% K₂Cr₂O₇, 7 сут; 8 — портландцемент, затворенный на насыщенном растворе NaCl с 1% PbCl₂, 28 сут; 9 — то же, с 1% K₂Cr₂O₇, 28 сут

что со временем (28 суток) высокосульфатная форма сульфоалюминатов (этtringит) переходит в низкосульфатную форму гидросульфоалюмината кальция.

Рентгеноструктурный анализ показывает, что в среде насыщенных растворов NaCl процесс гидратации заторможен, количество кристаллических новообразований резко уменьшается, продукты гидратации находятся в скрытокристаллической форме. Помимо новообразований, расшифрованных по ДТА, в цементном камне отмечается присутствие галита (пики 3,25; 2,82; 1,99; 1,62 Å). Добавка некоторых электролитов позволяет получить большее количество кристаллических веществ в структуре цементного камня. В частности, при введении 1% $K_2Cr_2O_7$ через 7 сут появляются новые пики с межплоскостными расстояниями 3,370; 1,925; 1,877; 1,818; 1,728; 1,686; 1,664; 1,631; 1,608 Å.

Таким образом, небольшие добавки (0,5–1%) некоторых электролитов в цементное тесто, затворенное на насыщенном растворе хлористого натрия, позволяют регулировать сроки схватывания, прочность камня, процессы формирования новообразований, поэтому рекомендуются к широкому промышленному применению. Эксплуатационные свойства таких тампонажных растворов и камня, соответствующих требованиям ГОСТ 1581–78, приведены в табл. 16.

Таблица 16

Вид добавки (0,5%)	Плотность, г/см ³	Растворимость, см	Сроки схватывания, ч—мин		Прочность при 300 ч—мин, кгс/см ²	Прочность, кгс/см ²			Увеличение прочности через 1 год, %
			начало	конец		на изгиб через 2 сут	на сжатие через 2 сут	на сжатие через 1 год	
Без добавки	1,87	21,5	1–25	2–15	0–41	26,8	118	180	—
Хлористый свинец	1,88	24,5	1–54	2–56	2–06	61,2	180	308	171
Хлористое олово	1,88	25	3–31	4–15	1–50	48,1	155	335	187
Азотнокислый свинец	1,89	21	1–45	2–23	1–00	47,6	148	196	108
Хромпик	1,88	22	2–00	2–46	1–15	51,1	150	—	—

Для изучения коррозионной стойкости цементного камня и обсадной колонны в скв. 24 Речицкой площади был спущен специальный контейнер с образцами. Образцы представляли собой цементные кубики с размером граней 30 мм, в которые вмуровывались стальные пластины из стали группы прочности Д размером 20x20x7 мм. За 10 мес хранения в забойных условиях коррозия металла в цементном камне, затворенном на насыщенном растворе хлористого натрия, составила $(3,0 \div 7,1) \cdot 10^{-3}$ г/м²·ч, а в том же цементном камне, обработанном 0,5% $PbCl_2$, $(2,9 \div 4,8) \cdot 10^{-3}$ г/м²·ч. Прочностные характеристики цементного

камня за это время особых изменений не претерпели. Следовательно, цементная оболочка с добавкой $PbCl_2$ лучше предохраняет металл обсадной колонны в скважине от коррозии.

Промышленные испытания засоленного тампонажного раствора с добавкой хлористого свинца, повышающего прочность цементного камня, проводились в скв. 15 Распашновской площади. В этой скважине были сделаны три попытки забурить новый ствол в хемогенных отложениях. Однако вследствие низкой прочности цементных мостов они закончились неудачно. Затем был установлен мост из 16 т портландцемента для "горячих" скважин на насыщенном растворе хлористого натрия с добавкой 40 кг хлористого свинца. Цементирование прошло успешно, мост встречен в расчетном интервале и забурен второй ствол.

В зонах проявления горного давления наблюдаются деформации крепи скважин и нарушение целостности обсадных колонн. При релаксационных процессах необходимо, чтобы деформации цементного камня в затрубном пространстве скважин протекали без разрушения его структуры. Цементный камень должен быть достаточно прочным, упругим, пластичным и по физико-механическим свойствам приближается к неустойчивым горным породам. Поэтому изучение и регулирование реологических свойств цементного камня имеют большое практическое значение.

Зоны проявления горного давления в большинстве случаев приурочены к хемогенным отложениям, представленным галитом, бишофитом, карналлитом, сильвинитом, засоленными глинами и другими пластичными породами.

Соленосные отложения, как правило, цементируются минеральными вяжущими, затворенными на растворах хлористого натрия, или с добавлением 10% соли в дисперсном состоянии сверх насыщения. Реологические свойства цементного камня, полученного из таких растворов, изучались по скорости погружения шара в твердое тело при постоянной нагрузке [12]. Камень сформирован из здолбуновского цемента, затворенного на растворе хлористого натрия, с добавлением 10% соли-сверх насыщения при 75°С. В качестве среды хранения применялся насыщенный раствор хлорида натрия.

Эффективная вязкость рассчитывалась по видоизмененной формуле Стокса

$$\eta^* = \frac{2W}{2\pi d v}$$

где W — лобовое сопротивление; d — диаметр шара; v — постоянная скорость погружения шара на прямолинейном участке кривых.

Для построения реологических кривых при различных постоянных нагрузках определяли эффективные вязкости для каждого случая и градиенты скоростей по формуле

$$\gamma = v/d.$$

Зная их величины, рассчитывали напряжения сдвига по выражению

$$\tau = \eta^* \dot{\gamma}.$$

На рис. 77 приведена реологическая кривая для двухсуточного цементного камня из здолбуновского портландцемента, затворенного на пресной воде, на растворе хлористого натрия, а также с добавлением 10% NaCl сверх насыщения. Условия формирования цементного камня соответствовали ГОСТ 1581-78.

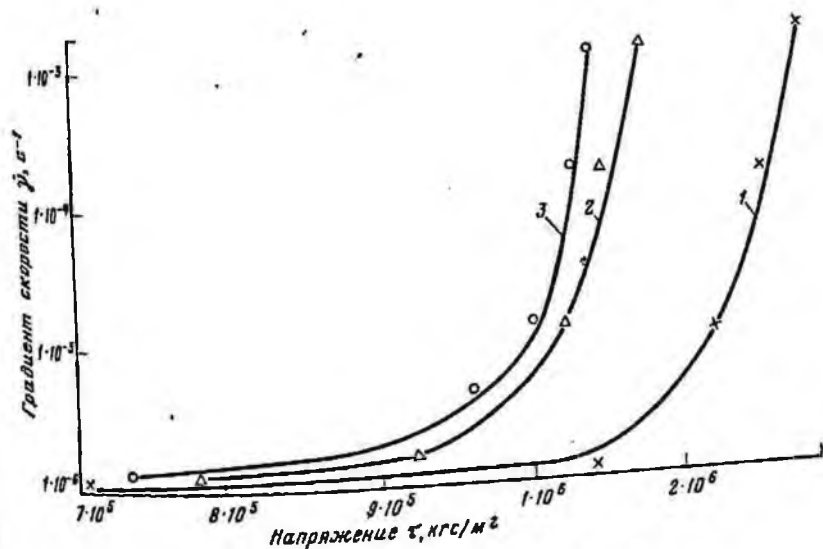


Рис. 77. Реологические кривые двухсуточного цементного камня.

Цементный раствор затворен на: 1 — пресной воде; 2 — растворе NaCl; 3 — растворе NaCl с добавлением 10% соли сверх насыщения

Из анализа реологических кривых видно, что вязкопластичные свойства обычно применяющихся цементных растворов отличаются незначительно. В то же время различные условия работы цементного камня в затрубном пространстве скважин требуют регулирования физико-механических констант в широком диапазоне. Поэтому для цементирования неустойчивых хемогенных отложений нами предлагается широко использовать в больших количествах добавки солей. Это также диктуется геотехническими условиями скважин.

При повышенных температурах и давлениях применяющиеся тампонажные растворы становятся недонасыщенными и могут растворять соляные, которыми сложены стенки скважины. Это является одной из причин отсутствия сцепления цементного камня с породой в затрубном про-

странстве. Проблема может решаться введением дополнительного количества соли к цементному раствору сверх насыщения.

Калийно-магниевые соли хорошо растворяются в растворах хлорида натрия, поэтому в качестве воды затворения цемента рекомендуется хлористый калий. Хлориды калия и магния имеют повышенные коэффициенты температурной растворимости по сравнению с хлористым натрием. Например, при 20°C в 100 м³ воды растворяется 36,6 т NaCl, при 100°C — 39,6 т, при 20°C хлористого калия растворяется всего 34,0 т, в при 100°C — 56,72 т. Следовательно, в соответствии с забойными условиями в цементный раствор требуется вводить значительное количество KCl в дисперсном состоянии сверх насыщения.

В табл. 17 приведены свойства тампонажных растворов и камня из смеси долбунского цемента для "горячих" скважин с дисперсией хлористого натрия или калия. Условия испытания и формирования цементного камня соответствовали ГОСТ 1581-78. Среда хранения — насыщенные растворы, соответствующие жидкости затворения цемента. Время прокачивания определялось на консистомере КЦ-3 при температуре 75°C и давлении 300 кгс/см². Газопроницаемость исследовалась на установке ГК-5.

Для регулирования свойств тампонажных растворов с дисперсной фазой из хлоридов натрия и калия рекомендуются те же химические реагенты, что и для обычных портландцементов, затворенных на соленой воде. В частности, хорошим пластификатором хлоркалийных растворов является порошкообразное КССБ. Ее добавки до 1% приводят к увеличению растекаемости с 15 до 19 см по конусу АзНИИ.

Коррозионные свойства цементного камня с добавлением в цементный раствор дисперсий хлоридов натрия или калия приведены в табл. 18.

Цементный камень в нормальных условиях помещался в дистиллированную воду или насыщенные растворы NaCl или KCl. Определяли количество ионов Ca²⁺, поступающего из цементного камня в среду хранения, и прочность образцов. Как видно из табл. 17, коррозионные свойства исследуемых цементных камней соответствуют предъявляемым требованиям.

На рис. 78 показано изменение эффективной вязкости цементного камня в процессе твердения тампонажных растворов. Установлено, что для цементов, затворенных на пресной воде, и с добавками NaCl эффективная вязкость растет во времени, а с добавками KCl она уменьшается. Для применяющихся в настоящее время рецептур η^* изменяется в узком диапазоне (кривые 1,2,3) — от $3 \cdot 10^{10}$ до $9 \cdot 10^{17}$ кгс/м², введение хлористого натрия до 80% сверх насыщения позволяет увеличить этот диапазон с $8 \cdot 10^8$ до $9 \cdot 10^{11}$ кгс/м², а такого же количества KCl даже на $1 \cdot 10^7$ — $9 \cdot 10^{11}$ кгс/м².

Таким образом, добавками хлоридов калия и натрия в тампонажные растворы можно регулировать их вязкостные свойства в широком диапазоне. Пластические и упругие свойства твердых тел можно оценить по безразмерным параметрам Эйлера и Рейнольдса [12].

Таблица 17

Состав влизуших, %	В/С	Вода затворе- ния, на- сыщен- ный рас- твор	Плот- ность, г/см ³	Раствор- мость, см	Сроки застывания, ч-мин		Прочность камня через 48 ч, кгс/см ²		Время прокачки по КЦ-3 при t = 75°C и p = 300 кгс/см ² ч-мин	Газопро- ницаемость, мД
					начало	конец	на изгиб	на сжатие		
100	0,5	Пресная	1,82	1,9	1-50	3-30	62	200	1-30	0,15
100	0,45	NaCl	1,96	18,5	1-57	2-46	50	161	1-20	1,30
90	0,40	"	2,01	18,7	2-10	2-43	42,5	137	1-49	1,26
80	0,40	"	1,97	20,7	2-23	3-01	39	104	1-42	1,30
70	0,34	"	1,97	18,0	2-03	3-10	35	110	1-42	1,30
60	0,32	"	1,97	19	2-21	2-58	26	86	1-37	1,26
50	0,32	"	1,93	20,5	1-55	2-30	20,1	65	1-30	—
40	0,35	"	1,87	20	2-52	4-11	18,4	45,4	2-12	—
20	0,36	"	1,82	20	3-52	4-59	4,6	2,2	3-15	—
100	0,36	KCl	1,83	17,0	1-51	2-22	50	183	2-50	1,30
90	0,65	"	1,82	15,5	2-28	3-18	34	120	2-45	1,28
80	0,65	"	1,81	15,2	2-21	3-42	21	57	4-36	1,30
70	0,56	"	1,82	16	1-47	2-31	15,4	51	4-45	1,27
60	0,55	"	1,83	11,7	2-12	2-49	13,4	32	4-55	1,38
50	0,50	"	1,81	12	2-28	4-08	12,8	26,8	4-40	1,30
40	0,55	"	1,72	16,5	3-28	5-19	7,4	15,5	4-60	—
20	0,55	"	1,61	17,5	5-15	8-12	1,5	12,0	5-40	—

Состав цементного раствора	Среда затворения	В/С	Время хранения, сут	Среда хранения					
				дистиллированная вода		насыщенный раствор NaCl		насыщенный раствор KCl	
				количество Ca ⁺⁺ , мг/л	$\sigma_{сж}$, кгс/см ²	количество Ca ⁺⁺ , мг/л	$\sigma_{сж}$, кгс/см ²	количество Ca ⁺⁺ , мг/л	$\sigma_{сж}$, кгс/см ²
100% цемента	Насыщенный раствор NaCl	0,45	0	—	97,6	—	97,6	—	97,6
			15	78,7	106,2	7,30	100,2	7,68	112,1
			30	72,9	152,2	3,84	134,8	3,84	108,0
			90	74,5	174,7	3,45	106,2	2,69	110,0
90% цемента, 10% NaCl	То же	0,4	0	—	132,4	—	132,4	—	132,4
			15	46,08	134,6	1,92	109,2	1,92	52,5
			30	43,01	—	2,69	154,1	13,4	43,6
			90	44,40	127,5	1,54	127,5	34,9	47,1
80% цемента, 20% NaCl	"	0,4	0	—	101,3	—	101,3	—	101,3
			15	34,56	63,60	2,30	130,4	8,5	92
			30	37,30	73,10	1,54	109,2	8,5	86,9
			90	54,50	89,70	Следы	133	21,9	114,9
70% цемента, 30% NaCl	"	0,34	0	—	116,5	—	116,5	—	116,5
			15	39,55	—	Следы	118,6	18,05	72,5
			30	49,15	—	"	121,6	18,05	74,3
			90	49,54	66,0	"	186,6	16,50	100,3
100% цемента	Насыщенный раствор KCl	0,6	0	—	113,2	—	113,2	—	113,2
			15	30,3	144,1	2,30	73,2	8,8	120,4
			30	45,7	129,8	1,54	105,1	Следы	132,3
			90	50,7	140,4	1,54	123,0	3,07	151,7

Продолжение табл. 18

Состав цементного раствора	Среда затворения	В/С	Время хранения, сут	Среда хранения					
				дистиллированная вода		насыщенный раствор NaCl		насыщенный раствор KCl	
				количество Ca ⁺⁺ , мг/л	$\sigma_{сж}$, кгс/см ²	количество Ca ⁺⁺ , мг/л	$\sigma_{сж}$, кгс/см ²	количество Ca ⁺⁺ , мг/л	$\sigma_{сж}$, кгс/см ²
90% цемента, 10% KCl	Насыщенный раствор KCl	0,6	0	—	85,4	—	85,4	—	85,4
			15	33,6	59	0,7	70,2	6,10	105,6
			30	83,7	95,2	Следы	65,4	11,10	89,0
			90	56,06	77,8	0,7	63,7	6,53	117,4
80% цемента, 20% KCl	То же	0,6	0	—	59,1	—	59,1	—	59,1
			15	27,65	46	0,38	40,7	9,60	75,6
			30	60,7	71,6	3,07	53,0	21,89	82,5
			90	85,5	82,5	11,9	54,3	26,0	100,3

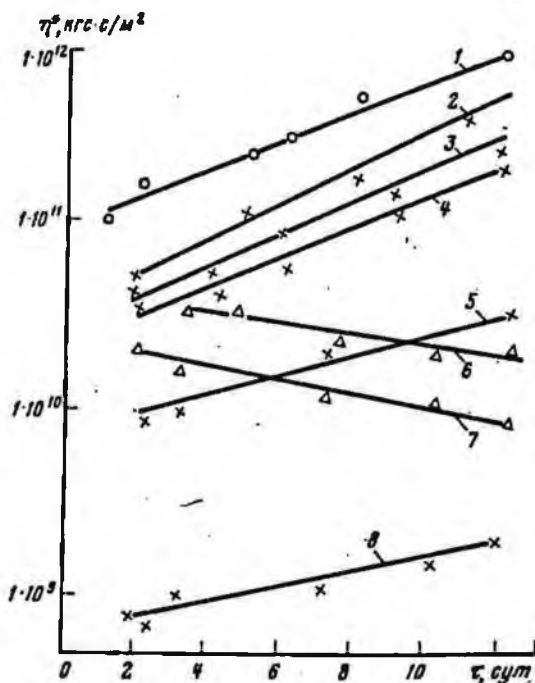


Рис. 78. Графики изменения эффективной вязкости цементного камня во времени. Цементный раствор затворен: 1 — на пресной воде; 2 — на насыщенном растворе NaCl; с добавлением NaCl сверх насыщения: 3 — 10%; 4 — 30%; 5 — 60%; 6 — 80%; 6, 7 — на насыщенном растворе KCl с 10 и 50% сверх насыщения

Параметр Эйлера:

$$Eu = \frac{W}{\rho v^2 S}$$

где ρ — плотность цементного камня; S — площадь сечения шара ($0,785 d^2$).

Обобщенное число Рейнольдса:

$$Re^* = \frac{v d \rho}{\eta^*}$$

Зависимость безразмерных параметров Эйлера от Рейнольдса для цементного камня в сравнении с неустойчивыми горными породами показана на рис. 79. Исследовались цементные камни, приведенные в табл. 16, с различными сроками твердения. Установлено, что зависимость

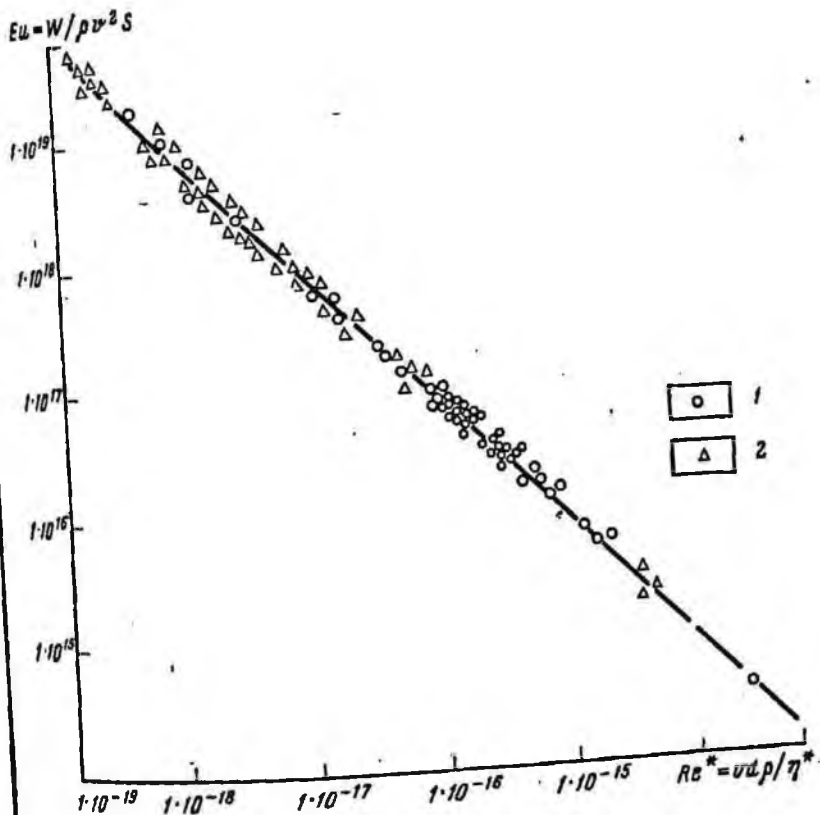


Рис. 79. Зависимость параметров Эйлера от Рейнольдса для неустойчивых пород 1 и цементного камня 2

$Eu = f(Re^*)$ является универсальной, как для горных пород, так и для цементного камня из минеральных вяжущих.

Однако галогенные породы являются более пластичными, чем цементный камень. В частности, Eu цементного камня изменяется от $1 \cdot 10^{18}$ до $4 \cdot 10^{19}$, а неустойчивых хемогенных пород — от $1 \cdot 10^{16}$ до $7 \cdot 10^{16}$ [12]. Добавками солей можно регулировать пластичность цементного камня. Чем выше содержание солей, тем он пластичнее. В частности, параметр Эйлера для цементного камня при затворении цемента на пресной воде находится в пределах $(3,5 \div 4,0) \cdot 10^{19}$, на насыщенном растворе NaCl — $(7 \div 8) \cdot 10^{18}$, с добавкой 10% NaCl сверх насыщения — $(1,5 \div 1,8) \cdot 10^{18}$, 20% NaCl — $(6,5 \div 7,0) \cdot 10^{17}$, 80% NaCl — $(1,5 \div 2,0) \cdot 10^{15}$.

Для цементного камня при затворении цемента на пресной воде и добавками хлористого натрия параметр Эйлера не зависит от времени

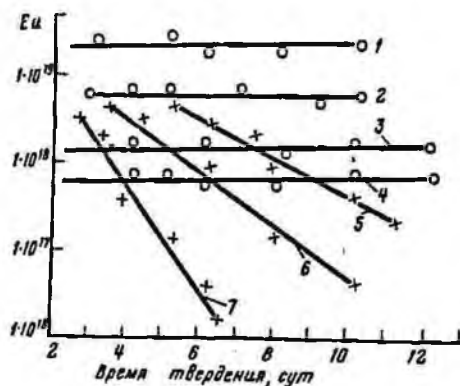


Рис. 80. Кривые изменения параметра Зйлера для цементных растворов во времени: 1, 2, 3, 4 — при затворении цемента соответственно на пресной воде, насыщенном растворе NaCl и с добавлением 10 и 30% NaCl сверх насыщения; 5, 6, 7 — при затворении цемента соответственно на насыщенном растворе KCl и с добавлением 10, 30 и 50% KCl сверх насыщения

формирования (рис. 80, прямые 1, 2, 3, 4), с добавками хлористого калия он уменьшается (прямые 5, 6, 7) и приближается по свойствам к хемогенным породам.

Таким образом, добавками дисперсии хлористого натрия или калия к цементу, затворенному на насыщенных растворах этих солей, можно регулировать физико-механические свойства тампонажного камня и приближать их к свойствам горных пород. Поэтому они рекомендуются к широкому промышленному внедрению.

ВЫВОДЫ

1. При бурении и креплении скважин в кольцевом пространстве самопроизвольно возникает электрическое поле. Его напряженность зависит от величины и знака зарядов бурильных (обсадных) труб и горных пород. Лабораторные и промышленные испытания показали, что разность потенциалов между трубами и стенкой скважины может изменяться от 200 до 1000 мВ.

2. В естественном электрическом поле скважин наблюдаются ориентация и перемещение заряженных анизотрических частиц бурового или тампонажного раствора. Это приводит к изменению их структурно-механических свойств.

При напряжениях до 300 мВ отмечается рост пластической и эффективной вязкости, статического и динамического напряжений сдвига. Дальнейшее увеличение разности потенциалов приводит к снижению реологических констант вследствие электрофоретического смещения дисперсной фазы раствора к колонне бурильных труб или стенке скважины. Структурно-механические показатели могут значительно изменяться. Это может приводить к росту давлений на выкиде буровых насосов. Поэтому при гидравлических расчетах в бурении необходимо учитывать влияние естественного электрического поля. Помимо движения дисперсных частиц в кольцевом пространстве наблюдается их отложение на бурильных трубах (сальникообразование) с возможным прихватообразованием и поршневанием при спуско-подъемных операциях.

3. Естественное электрическое поле скважин влияет на фильтрационные свойства буровых растворов вследствие дополнительного электроосмотического массопереноса жидкости через глинистую корку. В зависимости от напряженности поля, знака заряда пород и бурильных труб водоотдача может возрастать в 1,2–2 раза. Совместно с другими процессами это является причиной обводнения глинистых пород, снижения прочности приствольной зоны и обвалообразования.

4. Электрохимическая коррозия бурильных труб усиливается под действием электрического поля. В зависимости от pH промывочных жидкостей при критических напряжениях 300–700 мВ скорость коррозии возрастает в десятки и даже сотни раз.

5. Если рассматривать скважину как крупный гальванический элемент, то на одном из его электродов (колонна бурильных или обсадных труб) возможны окислительно-восстановительные реакции, что приводит к электролизу, выделению водорода, снижению плотности буровых и тампонажных растворов и ряду осложнений при бурении и креплении.

6. Чем выше разность потенциалов между бурильными трубами и горными породами, тем вероятнее осложненность, тем интенсивнее протекают отрицательные электрохимические процессы: электрофорез, катафо-

рез, электроосмос, электролиз, коррозия и т.д. Поэтому предпочтительнее применять токопроводящие буровые растворы, в частности, на углеводородной основе.

При бурении скважин с промывкой водными промывочными жидкостями одной из основных задач является уменьшение напряженности естественного электрического поля в затрубном пространстве. Это достигается специальной химической обработкой буровых растворов. По интенсивности снижения электродного потенциала стали марки 40ХН неорганические электролиты располагаются в следующем порядке: NaCl, KCl, CaCl₂, AlCl₃. Особенно эффективным является хромпик K₂Cr₂O₇. Он снижает электродный потенциал стали на 65% при концентрациях его до 1,0%. У сплава Д16Т электродный потенциал минимален при pH = 8÷10.

Для стали марки 40ХН органические соединения по признаку увеличения заряда бурильных труб располагаются в следующем порядке: полисахариды, производные целлюлозы, лигносульфонаты, акрилаты, силикаты. Для сплава Д16Т электродный потенциал минимален у полиакриламида, жидкого стекла, модифицированного крахмала, лигносульфонатов и возрастает у производных целлюлозы, натриевых солей гуминовых кислот и т.д.

7. Прихват инструмента в скважине имеет электрическую природу. Он является результатом взаимодействия межмолекулярных сил притяжения и электростатических сил отталкивания при сближении одноименно заряженных поверхностей бурильных труб, коллоидных частиц, горных пород под действием внешних сил. При борьбе с прихватами необходимо увеличивать электродный и термодинамический потенциалы поверхностей для получения максимальных расклинивающих давлений, снижать межмолекулярное взаимодействие и увеличивать диэлектрическую проницаемость сред. Это достигается установкой специальных ванн из воды, растворов электролитов, ПАВ, ВМС, неполярных жидкостей.

8. В скважинах, бурящихся с промывкой засолоненными промывочными растворами, при освобождении прихваченных колонн стальных труб рекомендуются ванны из пресной воды, повышающие термодинамический потенциал поверхностей. Так, например, ликвидирован прихват в скв. 33 Медведовской площади. Для легкосплавных бурильных труб максимум электродного потенциала наблюдается при обработке воды неорганическими электролитами, особенно 10%-ной концентрации. Хлориды металлов повышают их электродный потенциал от NaCl к KCl, CaCl₂, AlCl₃ в 1,3—1,4 раза.

У сплава Д16Т при pH=12 электродный потенциал может достигать 1600 мВ, у стали марки 40ХН при 50%-ной концентрации NaOH — 1300 мВ. Поэтому специальные щелочные ванны эффективно устанавливались на пяти буровых Днепровско-Донецкой впадины для освобождения прихваченного инструмента в глинистых отложениях триаса и нижнего карбона.

В щелочных и кислых средах $2 \leq \text{pH} \leq 12$ на поверхности ЛБТ выделяется водород. Для стали марки 40ХН аналогичная реакция идет в кис-

лой среде. Способ ликвидации прихватов с использованием эффекта газовыделения вследствие химических реакций рекомендуется в тех случаях, когда другие методы не дают положительных результатов. Он применялся в трестах Черниговнефтегазразведка, Харьковнефтегазразведка, Полтаванефтегазразведка путем установки кислотных ванн.

9. Неполлярные жидкости следует подбирать по минимуму межмолекулярного взаимодействия, максимуму диэлектрической проницаемости и термодинамического потенциала поверхностей. Например, для ароматических углеводородов C_nH_{2n-6} предпочтение отдается низкокипящим фракциям, так как при одинаковой диэлектрической проницаемости отмечаются меньшая энергия связи молекул жидкости и максимальный электродный потенциал материала бурильных труб.

Высокая диэлектрическая проницаемость жидкостей позволяет уменьшить силы адгезии, увеличить толщину ДЭС, т.е. дальность действия сил отталкивания, поэтому эффективны смоляные ванны, которые применяются для ликвидации прихватов на площадях Украины. Кроме них рекомендуются к широкому промышленным испытаниям фенольные (Д-10), фурфурольные (Д-42), формамидные (Д-116), метилацетамидные (Д-117) ванны.

10. ПАВ для ликвидации прихватов выбирают, исходя из знака зарядов взаимодействующих поверхностей, поверхностной и химической активности, растворимости и ряда других факторов. Прихват обусловлен силами сцепления между металлом бурильных труб и глинистой коркой. Поверхности глинистых частиц и металла являются гидрофильными и хорошо смачиваются водой.

Углеводородные жидкости, применяющиеся для установки ванн, не смачивают гидрофильные поверхности и плохо проникают в контактные зоны. Поэтому перед установкой углеводородных ванн рекомендуется обрабатывать зону прихвата поверхностно-активными веществами гидрофобизаторами. К ним относятся четвертичные аммониевые соли с одной или двумя алифатическими цепями, амины (диэтаноламин, моноэтаноламин, октадециламин), органосиликатные соединения и др. Поверхностно-активные вещества типа алкиларилсульфонатов применяли в скв. 10 Западно-Крестищенской площади при освобождении прихваточного бурильного инструмента. Получен положительный результат.

11. Измерения электродного потенциала бурильных труб показали, что он зависит не только от химического состава среды, температуры и давления, но и от процесса бурения. При твердении цементного раствора потенциал стального электрода также изменяется по определенному закону, соответствующему различным периодам гидратации вяжущего.

Электрокинетические эффекты можно использовать при конструировании различной контрольно-измерительной аппаратуры, при бурении и креплении скважин. В частности, можно определять момент остановки забойного двигателя, его работу в холостом режиме, разгон, торможение бурильной колонны при спуско-подъемных операциях, контролировать процесс твердения цементного раствора в затрубном пространстве скважин по электродному потенциалу обсадной колонны и т.д.

12. При бурении глубоких скважин в хемогенных отложениях аварии и осложнения связаны с кавернообразованием. Промывочные жидкости, насыщенные солями на устье, при движении на забой нагреваются и растворяют дополнительно значительное количество солей, которыми сложены стенки скважины, образуя большие каверны. При подъеме с забоя происходят охлаждение и спонтанная кристаллизация неустойчивого перенасыщенного раствора с выпадением избытка солей и, как следствие, сужением ствола скважины. Неуправляемые растворение и кристаллизация наблюдаются при вскрытии высокорастворимых горных пород (карналлит, бишофит и др.) промывочными жидкостями, насыщенными поваренной солью.

Растворение и кристаллизация имеют электрическую природу. При растворении около каждого из ионов на поверхности кристаллической решетки соли ориентируются полярные молекулы воды. Так как ион-дипольное взаимодействие больше межмолекулярного, то ионы отделяются от кристалла и переходят в раствор. Вокруг каждого из ионов образуется облако противоионов. С увеличением концентрации раствора расстояние между ионами уменьшается, что приводит к кристаллизации вследствие действия электрических сил.

13. Проблема кавернообразования при бурении хемогенных отложений с использованием промывочных жидкостей на водной основе может решаться регулированием процесса кристаллизации, растворения и получением стабильных пересыщенных растворов солей. Пересыщенные растворы солей являются ультрамикростерогенными системами, подчиняющимися законами коагуляции Смолуховского — Мюллера. Введением различных добавок, изменяющих поверхностное натяжение на границе раздела жидкая среда — кристаллический зародыш, можно регулировать процессы кристаллизации и роста кристаллов.

14. При охлаждении насыщенных в гидротермальных условиях растворов NaCl и обработке их анионами ПАВ получены стабильные перенасыщенные растворы при нормальной температуре. Скорость растворения галита в таких растворах снижается в 1,5—2 раза. Совместная обработка растворов ПАВ с электролитами, мешающими строить кристаллическую решетку зародыша, позволяет получить синергетический эффект и значительно снизить растворимость галогенных пород. Например, растворимость каменной соли при 100°C в стабилизированных перенасыщенных растворах хлористого натрия, обработанных 0,05% ДС-РАС и 1% РbCl₂, оказалась в 8—9 раз ниже, чем в насыщенных при 25°C. Устойчивость галита и засолоненных аргиллитов в перенасыщенных растворах в 3—5 раз выше, чем в обычно применяющихся.

15. На основании исследования процессов кристаллизации получены стабилизированные суспензии хлористого натрия в качестве промывочных жидкостей для бурения соленосных отложений с пропластками глинистых, засолоненно-глинистых и других пород цементированных галитом. Они состоят из насыщенного раствора NaCl, анионоактивных ПАВ, структурообразователей, понизителей водоотдачи и 10—80% хлористого

натрия в дисперсном состоянии сверх насыщения, гидрофобизированного углеводородными или другими жидкостями.

16. Промывочные жидкости с дисперсной фазой из хлористого натрия в промысловых условиях получены искусственными методами (обработкой ПАВ) с использованием естественных процессов: диспергированием галита долотом на забое, фрезерно-метательными мельницами при циркуляции бурового раствора, регулированием кристаллизации при перепадах температур между забоем и устьем скважин, при вытеснении хлористого натрия хлористым магнием в процессе вскрытия карналлитов или бишофитов, при обработке каустиком промывочных жидкостей, насыщенных хлористым магнием.

При регулировании процессов кристаллизации и растворения галогенных пород пробурены скв. 37 Солоховская, скв. 10 Западно-Крестищенская, скв. 14 Велико-Бубновская, скв. 2 Таллалаевская, скв. 11 Мильковская, скв. 19 Богданская, скв. 5 Мало-Девицкая, скв. 100 Гоголевская, скв. 2 Ивангородская, скв. 4 Восточно-Полтавская и др.

17. При бурении высокорастворимых галогенных пород с использованием растворов на водной основе химической обработки можно лишь регулировать скорость кавернообразования, однако предотвратить или остановить этот процесс полностью не представляется возможным. Это потребовало разработки промывочных жидкостей, инертных к солям, — обращенных эмульсий с дисперсной фазой из перенасыщенных растворов солей.

18. В качестве углеводородной среды эмульсий применялся раствор высокоокисленного битума в дизельном топливе, в качестве дисперсной фазы — насыщенные в забойных условиях водные растворы солей хлористых магния, кальция и цинка, в качестве стабилизаторов — поверхностно-активные вещества. Добавляли утяжелители, структурообразователи и др. Свойства таких систем отвечали требованиям, предъявляемым к буровым растворам.

19. Промышленные испытания обращенных эмульсий с дисперсной фазой из насыщенных растворов солей проводили в скв. 151 Радченковской, скв. 52, 60 Сагайдакской и др.

Эмульсии получали естественным путем за счет поступления в известково-битумный раствор до 50% рапы, насыщенной солями в пластовых условиях. На устье скважин происходила выкристаллизация избытка солей, которые оставались в буровом растворе. В скв. 54 Братешки высокая степень перенасыщения достигалась дополнительным введением хлорида кальция.

Опыт бурения с использованием обращенных эмульсий с дисперсной фазой из перенасыщенных растворов солей показал, что их можно применять там, где невозможно бурить скважины с промывкой растворами на водной основе.

20. При креплении нефтяных и газовых скважин в хемогенных отложениях тяжелые осложнения и аварии связаны с повреждением колонн горным давлением вследствие текучести солей. Одним из направлений решения этой комплексной проблемы является улучшение свойств цементного камня в затрубном пространстве скважины.

21. В практике цементирования хомогенных отложений вяжущие, как правило, затворяются на насыщенных растворах хлористого натрия. Это отрицательно сказывается на прочностных показателях камня. Прочность цементного камня снижается в 1,5—2 раза по сравнению с прочностью камня, полученного при затворении на пресной воде. Добавки хлоридов металлов, не имеющих общего катиона с засолоненным NaCl тампонажным раствором, повышают прочность цемента в 1,2—1,6 раза при радиусе катионов в пределах 0,74—1,3 Å. К ним относятся $MnCl_2$, $SnCl_2$, $PbCl_2$, $SrCl_2$, $K_2Cr_2O_7$. Блокируя центры кристаллизации, эти катионы являются эффективными замедлителями сроков схватывания и изменяют фазовый состав цементного камня в сторону увеличения кристаллических новообразований. Промышленные испытания способа повышения прочности цементного камня путем добавления хлористого свинца проводили в скв. 15 Распашновская при установке цементного моста в соленосных отложениях для забурирования второго ствола. Получены положительные результаты.

22. Для крепления неустойчивых хомогенных отложений разработаны рецептуры тампонажных растворов с добавками к цементному раствору 10—80% дисперсии солей NaCl или KCl сверх насыщения. В этом случае реологические свойства цементного камня приближаются к свойствам горных пород. Он больше отвечает требованиям, предъявляемым к цементному камню, работающему в зонах проявления горного давления, поэтому рекомендуется к широкому промышленному внедрению.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Антропов Л.И. Теоретическая электрохимия. М., Высшая школа, 1975.
2. Ахатов Я.Ю. Диэлектрические свойства чистых жидкостей. М., Изд-во стандартов, 1972.
3. Барковский Б.Ф., Горелик С.М., Горденцева Г.Б. Физико-химические методы анализа. М., Высшая школа, 1972.
4. Вендельштейн Б.Ю. Исследование разрезов нефтяных и газовых скважин методом собственных потенциалов. М., Недра, 1961.
5. Влияние естественного электрического поля скважин на свойства промысловых жидкостей/Л.К. Мухин, В.В. Скачков, А.С. Серяков и др. — Нефтяная и газовая промышленность, 1975, № 1, с. 26—28.
6. Волюцкий В.С. Курс коллоидной химии. М., Химия, 1964.
7. Глинка Н.Л. Общая химия. Л., Химия, 1976.
8. Григоров О.Н. Электрокинетические явления. Л., изд-во ЛГУ, 1973.
9. Гринберг А.А. Введение в химию комплексных соединений. М.—Л., Химия, 1966.
10. Демьянова Е.А. Физико-химические основы применения поверхностно-активных промысловых жидкостей для вскрытия пласта. М., Госгеолтехиздат, 1953.
11. Долгов Б.Н. Катализ в органической химии. М., Госхимиздат, 1959.
12. Еремеев Ю.А.; Леонов Е.Г., Филатов Б.С. О сопротивляемости обсадных труб неравномерному сжимающему давлению соляных пород. — Нефтяная хозяйств., 1974, № 1, с. 21—24.
13. Захарченко В.Н. Коллоидная химия. М., 1974.
14. Зонтег Г., Штринге К. Коагуляция и устойчивость дисперсных систем. Л., Химия, 1973.
15. Иванов И.Б., Платицанов Д.Н. Коллоиды. Л., Химия, 1975.
16. Измайлов Н.А. Электрохимия растворов. М., Химия, 1976.
17. Исследования кинетики твердения вяжущих электрохимическим методом/И.Г. Верещака, Л.К. Мухин, В.В. Скачков и др. — В кн.: Вопросы глубокого бурения на нефть и газ/Тр. УкрНИГРИ, вып. 5. 1975, с. 38—40.
18. Итенберг С.С. Промысловая геофизика. М., Гостолтехиздат, 1961.
19. Кабанов Б.Н. Электрохимия металлов и адсорбция. М., Наука, 1966.
20. Клейтон В. Эмульсии, их получение и техническое применения. М., ИЛ, 1950.
21. Комаров С.Г. Геофизические методы исследования скважин. М., Недра, 1973.
22. Круглицкий Н.Н. Основы физико-химической механики. Киев, Вища школа, 1976.
23. Левин А.И. Теоретические основы электрохимии. М., Металлургия, 1972.
24. Мамеджанов У.Д., Салахутдинов Н.Х. Об электрохимической природе затрубных проявлений и межпластовых перетоков газа. В кн.: Разработка газовых месторождений /Тр. СредАзНИИгаза, 1969, с. 28—31.
25. Мухин Л.К., Рыбальченко В.С. Исследования коррозии буровых труб под действием промысловых жидкостей. — Бурение, № 9, 1972, с. 20—22.
26. Мухин Л.К., Соловьев В.М. О методике приготовления искусственных кернов горных пород. — Бурение, 1976, № 1, с. 3—8.
27. Мухин Л.К., Соловьев Е.М., Серяков А.С. Физико-механические свойства обсадных, слагающих стенки скважины, в зависимости от природы, применяемой про-

мывочной жидкости. — В кн.: Термосолаустойчивость дисперсных систем / Материалы II Украинской науч. технич. конференции, 1971, с. 95—97.

28. *Мухин Л.К., Соловьев В.М.* Влияние буровых растворов на пластическое тачание искусственных образцов солей. — Бурение, 1971, № 5, с. 14—16.

29. *Мухин Л.К., Серяков А.С., Соловьев В.М.* Некоторые вопросы получения новых типов промывочных жидкостей для бурения мощных соленосных толщ. — Нефть и газ, 1969, № 9, с. 21—25.

30. *Мухин Л.К., Серяков А.С., Соловьев В.М.* Устойчивость галогенных и засоленных пород в стабилизированных пересыщенных растворах. — В кн.: Вопросы бурения и крепления скважин в соленосных отложениях / Материалы Всесоюзного совещания, 1970, с. 162—167.

31. *Мухин Л.К., Серяков А.С., Поталов Г.П.* Свойства эмульсий с дисперсной фазой из лабильных перенасыщенных растворов солей. — В кн.: Химия и нефтепереработка / Тр. МИНХиГП им. Губкина, вып. 3, 1969, с. 145—150.

32. *Некрасов Б.В.* Основы общей химии. М., Химия, 1973, т. 1.

33. *О возможности использования прибора СНС-2 для получения физико-химических констант неразрушающихся структур промывочных жидкостей / Л.К. Мухин, А.С. Серяков, Н.Х. Титоренко и др.* — Нефтяная и газовая промышленность, 1971, № 5, с. 23—25.

34. *Окислительно-восстановительные реакции на контакте цемент—металл / А.С. Серяков, Л.К. Мухин, А.А. Снитака и др.* — В кн.: Вопросы глубокого бурения на нефть и газ / Тр. УкрНИГРИ, вып. 4, 1974, с. 67—69.

35. *Опыт применения стабилизированных суспензий солей при бурении хемогенных отложений на Украине / Л.К. Мухин, В.В. Сачков, А.С. Серяков и др.* — Нефтяное хозяйство, 1972, № 4, с. 48—52.

36. *О целесообразности определения окислительно-восстановительных свойств промывочных жидкостей при заканчивании нефтяных и газовых скважин / В.И. Дорошенко, В.В. Гольдштейн, И.А. Сибирко и др.* — В кн.: Техника и технология крепления скважин / Тр. ВНИИБТ, 1974, с. 289—293.

37. *Повышение качества цементирования нефтяных и газовых скважин / А.Х. Мирзеджанзаде, В.И. Мищевич, Н.И. Титков и др.* М., Недра, 1975.

38. *Применение поверхностно-активных веществ в нефтяной промышленности / Тр. I Всесоюзного совещания, М., Гостехиздат, 1961.*

39. *Пустовойтенко И.П.* Предупреждение и ликвидация аварий в бурении. М., Недра, 1973.

40. *Рячиков В.Б., Шейкин А.Е.* Современные воззрения на процессы твердения портландцемента. М., Стройиздат, 1965.

41. *Самойлов О.Я.* Структура водных растворов электролитов и гидратация ионов. М., Изд-во АН СССР, 1957.

42. *Серяков А.С.* Промывочные жидкости для бурения скважин в солях. — Нефтяник, 1971, № 2, с. 12—15.

43. *Серяков А.С., Мухин Л.К., Сачков В.В.* Стабилизированные суспензии солей на углеводородной основе — промывочная жидкость для бурения хемогенных отложений. — В кн.: Вопросы глубокого бурения на нефть и газ, Сер. Техника и технология геологоразведочных работ; организация производства. М., ВИЭМС, 1971, № 11, с. 26—29.

44. *Серяков А.С., Мухин Л.К., Титоренко Н.Х.* Исследования кинетики кристаллизации солей из пересыщенных растворов. — В кн.: Вопросы глубокого бурения на нефть и газ. Сер. Техника и технология геологоразведочных работ; организация производства. М., ВИЭМС, 1971, № 11, с. 36—39.

45. *Скорчеллетти В.В.* Теоретическая электрохимия. Л., Химия, 1970.

46. *Сычев М.М.* Твердение вяжущих веществ. Л., Стройиздат, 1974.

47. *Торопов Н.А., Булак Л.Н.* Кристаллография и минералогия. Л., Стройиздат, 1972.
48. *Улит Г.* Коррозия металлов. М., Metallургия, 1968.
49. *Фичини Ж., Лабросо-Бадер Н., Делез Ж.* Основы физической химии. М., Мир, 1972.
50. *Френкель Л.Я.* Кинетическая теория жидкостей. Л., Наука, 1975.
51. *Фридрихсберг Д.А.* Курс коллоидной химии. Л. Химия, 1974.
52. *Шварц А., Перри Дж., Берч Дж.* Поверхностно-активные вещества и моющие средства. М., ИЛ, 1968.
53. *Электрокинетические явления и их влияние на процессы, протекающие при бурении скважин / Л.К. Мухин, В.В. Сачков, А.С. Серяков и др.* — Нефтяная и газовая промышленность. 1973, № 5, с. 15—19.
54. *Электрохимические исследования ингибированных коррозионных процессов на долотной стали в буровых растворах с добавкой поверхностно-активных веществ / А.К. Яров, М.М. Кендис, К.Б. Кацов и др.* — Нефтяная и газовая промышленность, 1972, № 1, с. 18—21.
55. *Pitron S.J.* Redox log interprets reservoir potential. — Oil and Gas., 1968. 66, № 31, p. 69—75.

СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие	3
Потенциалоопределяющие явления на границе раздела фаз	5
Распределение заряженных частиц в жидкости	5
Распределение заряженных частиц в твердом теле	8
Причины возникновения скачка потенциалов на границе раздела фаз	10
Двойной электрический слой (ДЭС)	13
Естественное электрическое поле бурящихся скважин	18
Приборы и аппаратура для измерений электродных потенциалов	18
Электродный потенциал бурильных и обсадных колонн	22
Диффузионный и диффузионно-адсорбционный потенциал горных пород	29
Окислительно-восстановительный потенциал (ОВП) пород	31
Прочие потенциалы (течения, седиментации, теллурические и блуждающие)	32
Оценке естественного электрического поля в затрубном пространстве скважины	35
Влияние естественного электрического поля на процессы, протекающие при бурении и креплении скважин	38
Влияние естественного электрического поля на свойства буровых растворов	38
Окислительно-восстановительные процессы и связанные с ними осложнения	44
Электрическая природа прихватов бурильных колонн в скважинах и повышение эффективности борьбы с ними	53
Электрохимическая коррозия бурильных труб	62
Электрическая природа растворения и кристаллизации. Регулирование этих процессов при бурении и креплении скважин в отложениях солей	68
Регулирование процессов кристаллизации и растворения	69
Термостойкие буровые растворы на водной основе (стабилизированные суспензии солей)	80
Промывочные жидкости на углеводородной основе (эмульсии и суспензии с дисперсной фазой из перенасыщенных растворов и микрокристаллов солей)	99
Тампонажные растворы для цементирования хемогенных отложений	111
Выводы	125
Список литературы	131

АНАТОЛИЙ СЕРАФИМОВИЧ СЕРЯКОВ
ЛЕОНИД КУЗЬМИЧ МУХИН
ВЛАДИМИР ЗЕЛЬМАНОВИЧ ЛУБАН
НАДЕЖДА ХАРЛАМОВНА ТИТОРЕНКО
ИВАН ЮРЬЕВИЧ ХАРИВ

**ЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ПРИРОДА
ОСЛОЖНЕНИЙ В СКВАЖИНАХ
И БОРЬБА С НИМИ**

Редактор издательства Л.Ф. Маклакова
Обложка; художник О.В. Камеева
Художественный редактор В.В. Шутько
Технический редактор Е.Н. Семенова
Корректор Г.Г. Большова

Сдано в набор 18.07.79. Подписано в печать 18.12.79. Т-17391
Формат 60x90¹/₁₆. Бумага офсетная. Усл.-печ. л. 8,5. Уч.-изд. л. 8,66
Тираж 1500 экз. Заказ 324 /7881-5. Цена 45 коп.

Издательство "Недра", 103633, Москва, К-12, Третьяковский проезд, 1/19.

Московская типография № 9 Союзполиграфпрома при государственном Комитете СССР по делам издательства, полиграфии и книжной торговли
Москва Ж-33, Волочевская, 40.

Уважаемый товарищ!

**В ИЗДАТЕЛЬСТВЕ "НЕДРА"
ГОТОВЯТСЯ К ПЕЧАТИ НОВЫЕ КНИГИ**

Кокорин Н. В. Контроль напряженного состояния нефтепромысловых труб.
8 л., 40 к.

Книга посвящена методам и средствам оперативного контроля напряженного состояния нефтепромысловых труб. Рассмотрены теоретические и экспериментальные методы определения напряженного состояния труб. Проанализированы методы тензометрирования с целью использования их для контроля труб. Приведены методы контроля напряжения в трубах, спущенных в скважину. Даны рекомендации по бесконтактному магнитоупругому тензометрированию труб в процессе их работы в скважине. Рассмотрены перспективы использования бесконтактного метода для контроля напряженного состояния бурильных, обсадных и насосно-компрессорных труб.

Книга предназначена для инженерно-технических и научных работников буровых предприятий нефтяной и газовой промышленности.

Мехтев Э. Х. Бурение скважин с очисткой забоя азрированными жидкостями.
8 л., 40 к.

В книге приведены результаты экспериментальных исследований по определению относительных гидравлических потерь при движении азрированных жидкостей в трубах круглого и кольцевого сечения. Описано специальное оборудование, а также герметизирующее устройство, разработанное автором. Большое внимание уделено особенностям технологии бурения скважин с применением азрированных жидкостей. Рассмотрены факторы, влияющие на повышение механической скорости. Освещены технологические особенности цементирования обсадных колонн в условиях поглощений.

Книга предназначена для инженерно-технических и научных работников буровых предприятий нефтяной и газовой промышленности.

Интересующие Вас книги Вы можете приобрести в местных книжных магазинах, распространяющих научно-техническую литературу, или заказать через отдел "Книга-почтой" магазинов:

№ 17 - 199178, Ленинград, В. О., Средний проспект, 61;

№ 59 - 127412, Москва, Коровинское шоссе, 20

Издательство "Недра"

45 коп.

НЕДА