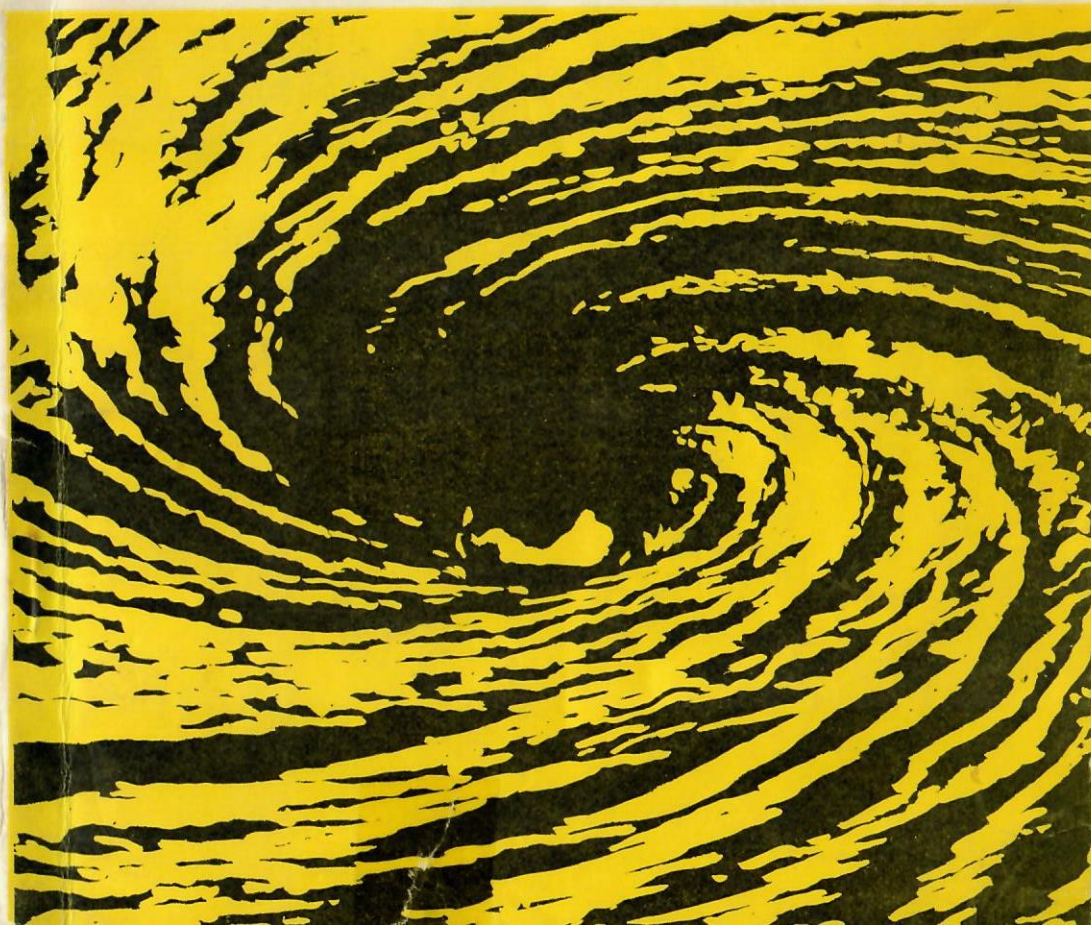


В.И. ТОКУНОВ, И.Б. ХЕЙФЕЦ

ГИДРОФОБНО- ЭМУЛЬСИОННЫЕ БУРОВЫЕ РАСТВОРЫ



В. И. ТОКУНОВ, И. Б. ХЕЙФЕЦ

ГИДРОФОБНО- ЭМУЛЬСИОННЫЕ БУРОВЫЕ РАСТВОРЫ

Богдану
Геофизическому,
от автора.
Душман
20.10.83м



МОСКВА «НЕДРА» 1983

Токунов В. И., Хейфец И. Б. Гидрофобно-эмульсионные буровые растворы. М.: Недра, 1983, 167 с.

Обобщен опыт по разработке, совершенствованию и промышленному применению буровых растворов на нефтяной основе (гидрофобно-эмульсионных).

Рассмотрены главные направления данной проблемы: классификация, способы приготовления, свойства, опыт практического использования гидрофобно-эмульсионных растворов. Уделено внимание технике безопасности и противопожарным мероприятиям при работе с такими растворами.

Для инженерно-технических и научных работников буровых предприятий нефтяной и газовой промышленности.

Табл. 48, ил. 65, список лит. 51 назв.

Рецензент: канд. техн. наук М. И. Липке (ВНИИБТ)

ПРЕДИСЛОВИЕ

В отечественной и зарубежной практике все более широкое распространение при бурении и особенно при заканчивании скважин получают растворы на углеводородной основе (РУО). Рост объемов применения РУО объясняется постоянно возрастающими требованиями к качеству вскрытия продуктивных пластов — наиболее ответственному этапу в цикле строительства скважины. Эта проблема приобретает особую актуальность на поздних стадиях разработки месторождений, при вводе в эксплуатацию малодобитных горизонтов. Особую сложность представляет вскрытие глубоководных горизонтов, так как с глубиной снижаются естественные коллекторские свойства горных пород. Применение в этих условиях буровых растворов на водной основе ведет к ухудшению проницаемости призабойной зоны продуктивного пласта и необходимости большого объема работ по ее очистке и вызову притока нефти в скважину. В ряде случаев это может привести к полному нарушению гидродинамической связи в системе пласт — скважина.

Одна из основных причин ухудшения проницаемости призабойной зоны — проникновение в коллектор фильтрата бурового раствора, имеющего водную основу. Устранение этой причины — одно из основных условий качественного вскрытия. В этих условиях некачественное вскрытие, снижающее естественные коллекторские свойства, приводит в конечном счете к практически полной изоляции пласта от скважины. Показателен в этом отношении анализ качества вскрытия продуктивных пластов, проведенный по действующему фонду скважин Речицкой и Осташковичской площадей (объединение Белоруснефть), которым установлено, что водная фаза бурового раствора оказывает отрицательное влияние на коллекторские свойства пласта, а устранить это можно при использовании в качестве промывочных жидкостей РУО, фильтрат которых, имея одну природу с насыщающим пласт флюидом, обеспечивает сохранение естественных коллекторских свойств пласта [6].

Актуальность применения РУО приобретает еще большее значение, если учесть, что в ряде случаев они позволяют обеспечить успешную проводку скважин в сложных геологических условиях, где применение растворов на водной основе не позволяет осуществить безаварийное бурение. Связано это с тем, что углеводородная фаза нейтральна по отношению к проходным горным породам, в том числе к солям и глинам.

В отечественной и зарубежной практике используют в основном два класса РУО: безводные углеводородные растворы, или растворы с малым содержанием водной фазы, и гидрофобные эмульсии. К безводным углеводородным растворам относятся применяемые

в отечественной практике известково-битумные растворы и загущенные нефти. Аналогичные системы используют и в зарубежной практике. Безводные углеводородные растворы типа ИБР применяют для бурения и вскрытия продуктивных пластов в особо сложных геологических условиях и при высоких забойных температурах, а загущенные нефти — при низких температурах для бурения небольших интервалов и вскрытия продуктивных горизонтов с пластовым давлением ниже гидростатического. Структурообразование и стабилизация безводных РУО осуществляются различными углеводородорастворимыми ПАВ, органотфильными глинами и углеводородонабухающими полимерами, активными наполнителями и утяжелителями. Водная фаза в такой системе присутствует только в качестве вспомогательного компонента для растворения мыла, гашения извести, и поэтому ее количество весьма ограничено. Именно эта особенность безводных РУО делает их перспективными для использования в качестве жидкости для отбора керна с целью определения его естественной водонасыщенности.

В отечественной практике накоплен большой опыт работ с безводными РУО. Украинская ССР, Башкирская, Татарская и Чечено-Ингушская АССР, Краснодарский край и Поволжье — это те районы, где безводные РУО проявили все свои положительные качества и нашли широкое промышленное применение.

Гидрофобно-эмульсионные буровые растворы (ГЭР) относятся к РУО с большим содержанием водной фазы. Высокая дисперсность и надежная стабилизация водной фазы в углеводородной позволяют обеспечить им практически все преимущества РУО при более низкой стоимости и сравнительной простоте приготовления и обработки. Во многих районах страны ГЭР применяют для бурения в сложных геологических условиях и при вскрытии продуктивных пластов. Многообразие рецептов таких растворов стало причиной различия в названиях: ГЭР, ВИЭР (высококонцентрированные инвертно-эмульсионные растворы), БИЭР (буровые инвертно-эмульсионные растворы), ОБЭР (обращенный буровой эмульсионный раствор), ТСОЭК (термосолестойкая эмульсия с коркообразующими свойствами) и др. Все эти растворы относятся к эмульсиям типа «вода в масле» и подчиняются общим для этих систем законам. Для удобства в дальнейшем все эти растворы будут именоваться ГЭР. Применение ГЭР далеко не ограничивается областью буровых растворов. За последние годы их начали успешно применять в качестве жидкостей перфорации при заканчивании скважин, а также при капитальном ремонте для глушения скважин.

Накопленный в объединениях Белоруснефть, Укрнефть и Татнефть опыт свидетельствует о том, что практически повсеместно этот способ глушения скважин обеспечивает сохранение коллекторских свойств призабойной зоны. В объединении Белоруснефть по рекомендации института Укрнефть успешно проведена изоляция водопритоков путем закачки в призабойную зону порции ГЭР с высоким содержанием водной фазы. Этот способ изоля-

ции водопритоков применим только в тех случаях, когда в коллектор проникает не фильтрат, а сам раствор, т. е. при обработке трещинных и высокопроницаемых коллекторов. Положительный эффект при этом достигается за счет того, что при контактировании с водой водосодержание эмульсии увеличивается, растет вязкость и перекрываются каналы фильтрации, а при контакте с нефтью — наоборот, эмульсия разжижается и вымывается.

Следует отметить высокую перспективность использования ГЭР для обработки пласта с целью интенсификации притока. Большой интерес в этом отношении представляют ГЭР, дисперсная фаза которых представлена кислотой. Такие системы позволяют более чем на порядок увеличить время нейтрализации кислоты. Положительно влияющие на пласт может оказать и фильтрат ГЭР, представляющий собой раствор ПАВ-эмульгаторов в углеводородной среде, который, проникая в поровое пространство, способствует отмыву погребенной воды, ее эмульгированию и гидрофобизации стенок канала фильтрации. Несмотря на то, что ГЭР является буровым раствором, к нему неприменимо большинство положений и рекомендаций, приведенных в многочисленных пособиях по буровым растворам, так как в последних главное внимание уделяется растворам на водной основе. Особенности физико-химии ГЭР относятся к разделу коллоидной химии, связанному с эмульсиями. Фундаментальные теоретические исследования в этой области как отечественных исследователей (П. А. Ребиндер, Б. В. Дерягин, Л. Я. Кремнев, А. Б. Таубман, А. А. Абрамзон и др.), так и зарубежных (В. Клейтон, Ф. Шерман, П. Бехер и др.) не нашли еще достаточно полного отражения в технологии создания и управления эмульсионными системами в бурении. Во многом это можно объяснить отсутствием специальных публикаций, в которых основные положения физико-химии дисперсных систем были бы изложены применительно к РУО и, в частности, к ГЭР.

В настоящей книге сделана попытка обобщить основные закономерности создания и стабилизации обратных эмульсий и применить их для работы с ГЭР. Отдельные разделы книги посвящены методам приготовления и обработки ГЭР, их применению в различных геологических условиях, технике безопасности при работе с РУО. Обобщен опыт применения ГЭР в различных районах страны. При этом внимание сконцентрировано на более интересных, характерных, с нашей точки зрения, примерах использования этих систем в различных районах страны и за рубежом.

При работе над книгой авторы руководствовались фундаментальными работами проф. Л. К. Мухина в области физико-химии РУО, работами М. И. Липкеса, К. Л. Минхайрова, Н. М. Касьянова, А. А. Ананьева, Э. С. Сенкевича и других исследователей и выражают им искреннюю благодарность за оказанную помощь.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ СОЗДАНИЯ, СТАБИЛИЗАЦИИ И РЕГУЛИРОВАНИЯ СВОЙСТВ ГЭР

Гидрофобно-эмульсионные буровые растворы относятся к эмульсионным системам, представляющим собой дисперсию из взаимно нерастворимых жидкостей. Непрерывная фаза эмульсии называется дисперсионной средой, а внутренняя — дисперсной фазой. Дисперсионная среда и дисперсная фаза могут быть представлены истинными жидкостями (растворами) и суспензиями. Своеобразие эмульсий проявляется в том, что в зависимости от условий их образования любая из жидкостей дисперсной системы может при соответствующих условиях становиться как дисперсной фазой, так и дисперсионной средой. Эмульсии в зависимости от полярности дисперсионной среды классифицируются на эмульсии первого и второго рода. К первому роду относятся эмульсии, дисперсионная среда которых представлена полярной жидкостью. Ко второму — эмульсии с неполярной дисперсионной средой. Эмульсии первого рода принято обозначать М/В (масло в воде), а второго рода — В/М (вода в масле). Гидрофобно-эмульсионные растворы относятся к эмульсиям второго рода. Дисперсионная среда в них представлена углеводородной неполярной жидкостью, а дисперсная фаза — водой различной степени минерализации. В эмульсионных растворах поверхность раздела фаз чрезвычайно велика и достигает в ряде случаев 10 м^2 в 1 см^3 раствора. Поэтому в процессе создания и стабилизации таких систем поверхностные явления играют главную роль.

§ 1. ПОВЕРХНОСТНАЯ ЭНЕРГИЯ И ПОВЕРХНОСТНОЕ НАТЯЖЕНИЕ. ЯВЛЕНИЯ НА ГРАНИЦЕ РАЗДЕЛА ФАЗ

Каждая молекула жидкости находится в поле влияния соседних молекул (рис. 1). Если молекула располагается в толще раствора (слои В, С, В₁ и С₁), то равнодействующая всех сил взаимного притяжения равна нулю и молекула находится в равновесии до тех пор, пока на нее не воздействует какая-либо возмущающая сила. В ином положении находятся молекулы поверхностного слоя. Со стороны воздушной фазы (рис. 1, а) на них могут оказывать влияние только единичные молекулы пара, находящиеся на достаточно большом расстоянии, в связи с чем сила их взаимодействия очень мала. Со стороны другой жидкой фазы (рис. 1, б) на каждую поверхностную молекулу действуют силы, значительно меньшие по величине, чем силы, действующие из глубины. Поэтому на молекулы, расположенные на поверхности раздела, действуют

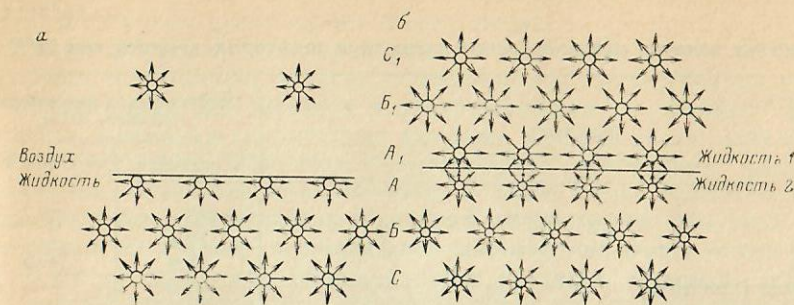


Рис. 1. Схема действия межмолекулярных сил в системах жидкость — воздух (а) и жидкость 1 — жидкость 2 (б)

силы, равнодействующая которых всегда направлена внутрь жидкости. Величина ее достигает больших значений.

Например, величина равнодействующей суммы молекул на поверхности раздела в 1 см^2 на границе с воздухом составляет для воды $0,15 \text{ МН}$, для бензола — $0,04 \text{ МН}$, а внутреннее давление в воде достигает $1,45 \text{ ГПа}$, в бензоле — $0,374 \text{ ГПа}$. Эта равнодействующая, направленная перпендикулярно к поверхности, стремится затянуть все молекулы с поверхности внутрь жидкости. Поэтому, чтобы создать новую поверхность, необходимо затратить работу. Работа, затраченная на образование 1 см^2 поверхности раздела фаз, или эквивалентная ей свободная энергия, называется поверхностным натяжением. Диспергирование жидкости приводит к образованию новой поверхности раздела. При этом часть молекул из объема переходит в поверхностный слой, т. е. производится работа, направленная против действия молекулярных поверхностных сил. В результате возникает свободная поверхностная энергия (F , Дж), пропорциональная вновь созданной свободной поверхности (S , м^2):

$$F = \sigma S. \quad (1.1)$$

Коэффициент пропорциональности σ представляет собой величину поверхностного натяжения на границе раздела фаз (табл. 1). С ростом температуры величина поверхностного натяжения жидкости снижается (рис. 2, а). В ряде случаев отмечается снижение поверхностного натяжения и с ростом давления (рис. 2, б). Из формулы (1.1) видно, что чем больше поверхность раздела между фазами, тем больше ее избыточная свободная энергия. Следовательно, все дисперсные системы обладают большим запасом свободной энергии, сконцентрированной на поверхности частиц дисперсной фазы. Чем меньше частицы дисперсной фазы, тем больше поверхность и тем больше запас свободной энергии.

Из термодинамики известно, что условием устойчивого равновесия системы является минимум свободной энергии. Системы с большим запасом свободной энергии неравновесны и термодинамически неустойчивы. Поэтому эмульсионные системы термодинамиче-

Таблица 1
Значение величин поверхностного натяжения некоторых веществ при 20°C

Жидкость	Поверхностное натяжение на границе, мН/м	
	с воздухом	с водой
Ртуть	485	375
Вода	72,8	—
Бензол	28,9	35,0
Глицерин (при 25°C)	62,5	—
Едкий натр 5%-ный	74,6	—
Хлористый калий 20%-ный	80,1	—
Скипидар	28,8	11,5
Трансформаторное масло	—	32,04
Касторовое масло	39,0	—
Керосин	48,0	41,2
Дизельное топливо	—	36,4
Стеариновая кислота (при 70°C)	28,9	—
Олеиновая кислота	32,5	15,6
Октан	21,8	50,8
Гексан	18,4	51,1
Хлороформ	27,1	32,8

ски неустойчивы. В них постоянно протекают процессы коалесценции глобул дисперсной фазы, ведущие к сокращению поверхности раздела фаз. В пределе это может привести к полному расслоению системы, соответствующему максимальному сокращению межфазной поверхности и минимуму свободной энергии. Если система обладает большим избытком свободной энергии на границе раздела

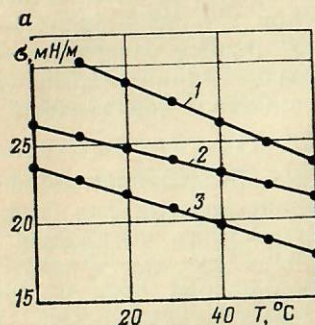
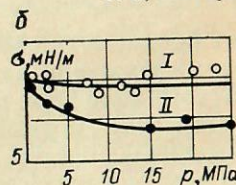


Рис. 2. Характер изменения поверхностного натяжения от температуры (а) и давления (б):
1 — толуол; 2 — бутильный спирт; 3 — октан; I — при 20°C; II — при 60°C



фаз, т. е. и поверхностное натяжение σ и площадь S достаточно велики, коалесценция глобул протекает с нарастающей скоростью и такая система агрегативно неустойчива. По мере уменьшения поверхностного натяжения система переходит в более устойчивое состояние. При этом уменьшение межфазной поверхности прекращается. Поверхность же каждого единичного объема дисперсной фазы за счет стремления к минимуму приобретает шарообразную

форму. Поэтому при отсутствии дополнительных внешних сил глобулы дисперсной фазы имеют форму шара.

Таким образом, для повышения агрегативной устойчивости эмульсии необходимо снизить поверхностное натяжение на границе раздела фаз. Достигается это растворением в жидких фазах веществ, имеющих значительно меньшее поверхностное натяжение, чем растворитель. При этом поверхностное натяжение раствора снижается. Существенное снижение σ даже при незначительных концентрациях растворенных веществ объясняется тем, что концентрация их в поверхностном слое значительно выше, чем в объеме. В результате этого на поверхности раствора возникает изменение состава по сравнению с объемом. Этот процесс называется адсорбцией. Когда концентрация растворенного вещества в объеме меньше, чем в поверхностном слое, адсорбция считается положительной, а наоборот — отрицательной. Вещества, вызывающие положительную адсорбцию, т. е. снижающие поверхностное натяжение растворителя, называются поверхностно-активными веществами (ПАВ).

§ 2. ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫЕ ВЕЩЕСТВА И ИХ СВОЙСТВА

К поверхностно-активным веществам относятся те органические соединения, в молекуле которых содержатся одновременно полярная группа и неполярная углеводородная цепь. Такие молекулы называются дифильными. Примером ПАВ, молекула которого имеет дифильную структуру, служит стеариновая кислота (рис. 3). Полярная (гидрофильная) часть может быть представлена гидроксильными —ОН, карбоксилами —СООН, аминогруппами —NH₂, сульфогруппами —SO₂ОН, —О—, —SO₂—ОН, —SO₃ и полугидрофильными остатками —CH₂, CH₂—О—CH₂—CH₂; неполярная (гидрофобная) в основном представлена первичными, вторичными или третичными алкилами C_nH_{2n+1}, алкенами C_nH_{2n+1}CH=CHC_nH_{2n}, алкинами C_nH_{2n+1}C≡CC_nH_{2n}, алкилбензолами C_nH_{2n+1}C₆H₅, моно- или полиалкилнафталинами C_nH_{2n+1}C₁₀H₆, алкилциклоалканами C_nH_{2n+1}C₆H₁₀. Гидрофобные и гидрофильные свойства молекулы в целом зависят не только от состава, но и от величины цепи.

Гидрофильные свойства молекул зависят также от полярности групп, представляющих гидрофильную часть. Полярность характеризуется величиной электрического диполя, с увеличением которого возрастает растворимость в воде. Сульфатная и сульфонатная группы повышают дипольный момент и улучшают растворимость. ПАВ, имеющие 1—3 атомов углерода в цепи, неограниченно растворяются в воде; до 10 атомов — растворимость понижается; 11 и более атомов — нерастворимы в воде. С повышением числа атомов углерода увеличивается поверхностная активность вещества.

Согласно правилу Дюкло—Траубе, поверхностное натяжение при переходе к очередному гомологу, имеющему на одно звено CH₂

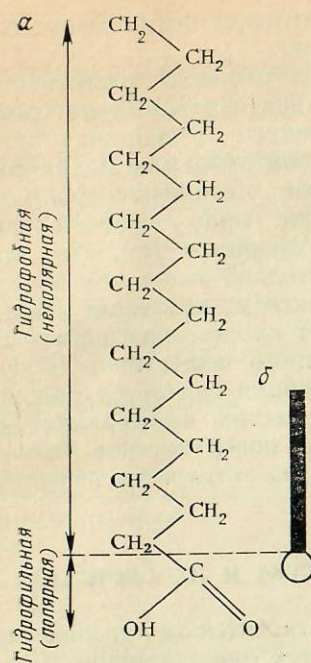


Рис. 3. Схема строения молекулы стеариновой кислоты (а) и условное обозначение дифильной молекулы (б)

сти, тем выше значение ГЛБ, и наоборот. Согласно правилу Банкрофта, ПАВ, у которых неполярная группа молекулы преобладает над полярной и лучше растворяется в углеводородной среде, способствуют образованию эмульсии В/М, а вещества, лучше растворимые в воде, способствуют образованию эмульсии типа М/В.

Таблица 2
Оценка величины ГЛБ по растворимости в воде

Состояние ПАВ в воде	Величина ГЛБ
Не диспергирует в воде	1—4
Слабая дисперсия	3—6
Молочная дисперсия после интенсивного перемешивания	6—8
Стабильная молочная дисперсия при просвечивании	8—10
Прозрачная дисперсия при просвечивании	10—13
Прозрачный раствор	> 13

больше, увеличивается в 3—3,5 раза. Молекулы ПАВ, переходя в раствор, стремятся выйти на поверхность раздела фаз, концентрируются на ней и ориентируются, погружаясь полярными группами в полярную среду (воду), а неполярными — в неполярную (воздух, углеводородная жидкость). Концентрируясь на поверхности раздела фаз, дифильные молекулы покрывают ее слоем толщиной в одну молекулу. Поверхностное натяжение при этом снижается, так как у ПАВ оно ниже, чем у растворителя. Чем лучше сбалансированы полярные и неполярные части молекул ПАВ с обеими фазами эмульсии, тем эффективнее их эмульгирующее действие. Соотношение между гидрофильной и гидрофобной (липофильной) частями молекул ПАВ называется гидрофильно-липофильным балансом (ГЛБ). Существующие методы определения величины ГЛБ весьма приближенные и достаточно сложные. В качестве первого приближения при определении ГЛБ можно воспользоваться методом растворимости ПАВ в воде, предложенным Гриффином (табл. 2). Величиной ГЛБ определяется область применения ПАВ (табл. 3). Чем больше баланс сдвинут в сторону гидрофильно-

Связь между поверхностным натяжением раствора и концентрацией описывается уравнением Гиббса:

$$\Gamma = - \frac{C}{RT} \frac{d\sigma}{dC}, \quad (1.2)$$

где Γ — адсорбция, моль/см²; C — концентрация, моль/л; $d\sigma/dC$ — мера снижения поверхностного натяжения от концентрации (поверхностная активность); R — газовая постоянная, Дж/(моль·К); T — температура, К.

Естественно, для веществ, обладающих поверхностно-активными свойствами, $\Gamma > 0$. Кроме ПАВ существуют поверхностно-инактивные вещества, которые стремятся уйти с поверхности в объем, в результате чего наблюдается отрицательная адсорбция. Они имеют высокую растворимость и поверхностное натяжение больше, чем у растворителя. К поверхностным инактивным веществам относятся из органических соединений те ионизирующиеся вещества, у которых неполярная часть молекулы отсутствует (муравьиная кислота HCOOH) или очень мала (аминоуксусная кислота NH₂CH₂COOH). Неорганические электролиты, как правило, повышают поверхностное натяжение. Для этих веществ $\Gamma < 0$. Кроме поверхностно-активных и поверхностно-инактивных имеются вещества с равной растворимостью в объеме и поверхностном слое. Для них $\Gamma = 0$. Примером таких веществ могут служить сахара.

В соответствии с классификацией Н. К. Адама ПАВ делятся на четыре группы. К первой группе относятся вещества поверхностно-активные на границе жидкость—газ, но не образующие коллоидных частиц ни в объеме жидкой фазы, ни в поверхностном слое. Это низкомолекулярные вещества, истинно растворимые в жидкой фазе. Среди водорастворимых ПАВ, например, к этой группе можно отнести низшие и средние гомологи спиртов. Эти вещества могут быть слабыми пенообразователями, так как не обладают стабилизирующими свойствами. Наиболее широкое применение эта группа ПАВ получила в качестве пеногасителей. Адсорбируясь на поверхности раздела фаз, они вытесняют менее активные стабилизаторы пены, растекаются по поверхности в виде мономолекулярного слоя и тем самым обеспечивают пеногашение. В качестве пеногасителей их используют и при бурении скважин.

Ко второй группе относятся вещества, проявляющие поверхностную активность на границе раздела двух несмешивающихся жидкостей, но не образующие коллоидные структуры. К этой группе относятся диспергирующие ПАВ, снижающие поверхностное натяжение на межфазной границе и тем самым облегчающие процесс образования новой поверхности. Однако неспособность образовывать коллоидную структуру на межфазной поверхности даже при высоких концентрациях не обеспечивает стабилизиру-

Таблица 3

Классификация ПАВ по величине ГЛБ

Величина ГЛБ	Область применения
3—6	Эмульсии типа В/М
7—9	Смачиватели
8—18	Эмульсии типа М/В
13—15	Моющие средства
15—18	Солубилизаторы

шего эффекта. Если адсорбция ПАВ второй группы на поверхности раздела превышает адсорбцию стабилизатора, последний вытесняется с поверхности глобул и дисперсная фаза начинает коалесцировать. Это позволяет использовать некоторые ПАВ этой группы в качестве деэмульгаторов. Ко второй группе ПАВ можно отнести, например, хорошо растворимые в углеводородной среде низшие жирные кислоты и эфиры на их основе.

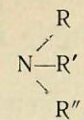
К третьей группе относятся ПАВ, образующие гелеобразную структуру при повышенной концентрации. Поэтому в адсорбционном слое, где концентрация значительно превышает объемную, образуются прочные защитные слои, которые обеспечивают стабилизацию межфазной поверхности. Их широко используют при обработке глинистых растворов для предотвращения коагуляции путем создания структурно-механических барьеров с гидрофильной наружной поверхностью (КМЦ, крахмал). В растворах на углеводородной основе ПАВ этой группы применяют как стабилизаторы ГЭР (высокоокисленный битум).

К четвертой группе ПАВ относятся вещества, объединяющие в себе свойства всех трех ранее рассмотренных групп. Эти ПАВ обладают комплексными свойствами, и поэтому их наиболее часто применяют на практике. Однако это не означает, что свойства трех ранее рассмотренных групп выражены в одинаковой степени. Одни ПАВ в большей степени обладают диспергирующими свойствами, а в меньшей — стабилизирующими, другие — наоборот.

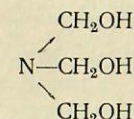
Кроме приведенной выше классификации ПАВ подразделяются на ионогенные (анионактивные, катионактивные), неионогенные и амфолитные. В отдельную группу следует выделить высокомолекулярные ПАВ, состоящие из большого числа повторяющихся звеньев, каждое из которых имеет полярные и неполярные группы. К ионогенным относятся диссоциирующие в воде ПАВ. Анионактивные ПАВ диссоциируют в воде, образуя отрицательно заряженные поверхностно-активные ионы. Характерными и наиболее распространенными представителями этой группы ПАВ являются мыла. Наиболее широко применяются мыла карбоновых кислот, у которых число атомов углерода в цепи составляет от 10 до 22. Особое место в этой группе занимают натровые мыла жирных кислот: пальмитат натрия $C_{15}H_{31}COONa$, стеарат натрия $C_{17}H_{35}COONa$, олеат натрия $C_{17}H_{33}COONa$. Они коллоидно растворимы в воде и используются для образования эмульсий типа М/В.

Мыла поливалентных металлов (кальция, магния, алюминия) коллоидно растворимы и в углеводородных средах и используются для образования и стабилизации эмульсий типа В/М. Для мыл и белковых веществ, с точки зрения структуры их молекул, характерной особенностью является асимметричность расположения неполярных олеофильных групп по отношению к полярным гидрофильным группам, что является причиной их ярко выраженной поверхностной активности. Натровые мыла эффективны в эмульсиях с повышенным значением рН. При низких значениях рН

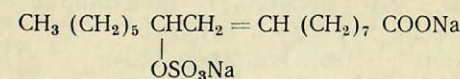
(около 8) целесообразно использовать аминомыла общей формулы



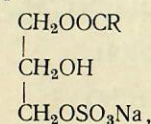
где R, R', R'', — представлены водородом и различными органическими группами. Наиболее широко применяются в этой группе аминомыла триэтаноламина



Следует учитывать, что эти мыла высаливаются в жесткой воде и в кислой среде. Кроме мыл жирных кислот в качестве эмульгаторов и стабилизаторов эмульсий используют мыла смоляных и нафтенных кислот. К группе анионактивных ПАВ относятся соли сульфокислот и сульфированные спирты. Примером таких ПАВ-эмульгаторов может служить сульфонатное мыло рициноловой кислоты

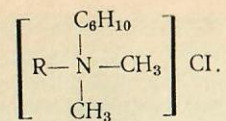


и натриевая соль лаурилового сульфоспирта $C_{11}H_{22}CH_2SO_3Na$. Хорошими ПАВ-эмульгаторами являются многоатомные сульфированные спирты, например, алкилглицеринсульфатнатрия



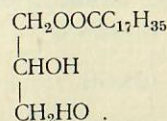
сульфированные жирные моноэтаноламиды $RCONHC_2H_4OSO_3Na$ и сульфированные алканы.

Катионактивные ПАВ, диссоциируя в воде, образуют положительно заряженные поверхностно-активные ионы. Адсорбция этих ПАВ протекает активнее чем анионных, что представляет большой практический интерес, так как позволяет использовать их в эмульсиях В/М для гидрофобизации твердой фазы. К этой группе относятся соли аминов, алкилгидрозинов, гидрозинов и другие общей формулы $RNR'R''HX$, (где X — анион), четвертичные аммониевые основания и их соли $[RN(R'R''R''')]^+X^-$, четвертичные основания гетероциклических соединений и их соли $[RNC_5H_5]^+X^-$, четвертичные окиси аминов $RN(CH_3)_2O$, четвертичные фосфониевые, арсониевые и сульфониевые основания — соответственно $[RP(R'R''R''')]^+X^-$, $[RAs(R'R''R''')]^+X^-$ и др. Примером этой группы ПАВ может служить алкилбензилдиметиламмонийхлорид

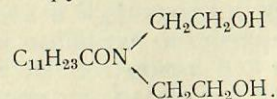


Неионогенные ПАВ не способны к диссоциации. Дифильные молекулы этих ПАВ состоят из длинной углеводородной цепочки с несколькими полярными, но неионогенными группами на конце. Эта группа объединяет большую номенклатуру ПАВ: спирты RON и R(OH)_n , кислоты RCOOH , амины RNR'R'' , альдегиды и кетоны RCHO и RCOR' , простые эфиры ROR'' , сложные эфиры одно- и многоатомных спиртов, кислот RCOOR' и глюкозидов RCOOG , (где G — остаток глюкозида), амиды кислот RCON(R'R'') , нитрилы RCN , нитросоединения RNO_2 , алкилгалогениды RHal , оксиэтильные производные веществ, имеющих активный атом водорода $[\text{R}]_m\text{Y}[(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n\text{H}]_k$ (где Y — полярные группы веществ, m и k в большинстве случаев равны 1), сополимеры окиси этилена и окиси пропилена $\text{HO}(\text{CH}_2\text{CHCH}_2\text{O})_n \cdot (\text{C}_2\text{H}_2\text{O})_m\text{H}$ (по механизму действия они относятся к низкомолекулярным).

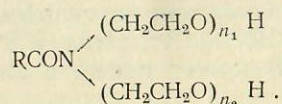
Особенность неионогенных ПАВ — их независимость от жесткости воды и pH. При получении этих ПАВ сравнительно легко можно регулировать соотношение между гидрофильной и гидрофобной частями молекулы, что позволяет целенаправленно создавать эмульгаторы эмульсий первого и второго рода. К неионогенным ПАВ относятся оксиэтилированные ПАВ класса $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_m\text{OH}$; эфиры, полученные при взаимодействии многоатомных спиртов с высшими жирными кислотами, например глицерилмоностеарат



Другой интересной группой неионогенных соединений являются амиды, представляющие собой производные алкилоаминов. Типичный представитель этой группы — лаурилодидэтаноламид

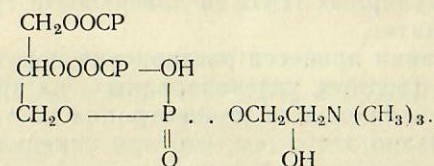


Изменяя гидрофильную и гидрофобную части молекулы соединений этого типа можно получать большой диапазон свойств ПАВ. Наиболее удобным путем изменения этого соотношения является реакция взаимодействия незамещенного амида с окисью этилена, в результате чего получают эфир-спиртовые амиды общей формулы

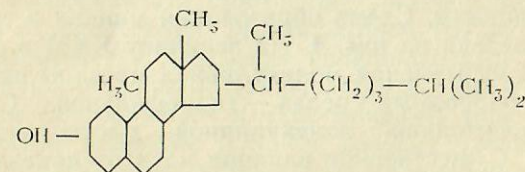


К амфолитным относятся ПАВ, образующие в водном растворе в зависимости от конкретных условий (pH, растворитель и т. д.), анионактивные или катионактивные вещества. К этой группе могут быть отнесены карбоксибетаины $(\text{R'R''R'''}) \text{N}^+ \text{RCOO}^-$, сульфобетаины $(\text{R'R''R'''}) \text{N}^+ \text{RSO}_3^-$, аминокарбоновые кислоты и их соли H_2NRCOOH и $\text{RR'NR''(CONHR''')}_n\text{COOH}$, фосфобетаины $\text{RPO}_3^- (\text{CH}_2)_n\text{N}^+(\text{R}')$.

Высокомолекулярные ПАВ выделяются в отдельную группу, так как по механизму действия и адсорбционной способности они принципиально отличаются от классических дифильных ПАВ. Для них характерна линейная структура цепи. Сшитые полимеры к группе ПАВ не относятся, так как их поверхностно-активные свойства выражены очень слабо. Как и низкомолекулярные, высокомолекулярные ПАВ делятся на анионактивные, катионактивные, неионогенные и амфотерные. Кроме того, они делятся по природе элементарного звена на природные полипептиды и полисахариды, синтетические поливинилы или замещенные полиэтилены $[-\text{CH}_2\text{CHX}-]_n$, $[-\text{CHXCHZ}-]_n$, полиоксы, полиамиды, полиэфиры, полиамиды и другие общей формулой $[-(\text{CH}_2)_m\text{Y}-]_n$. К этой группе относятся широко известные в бурении анионные ПАВ — карбоксиметилцеллюлоза, сульфит-спиртовая барда, катионактивный эмукрил, неионогенные-полиэтиленгликоль, полиэтилен, полисилоксаны и др. Из них в самостоятельную группу целесообразно выделять ПАВ естественного происхождения, например фосфолипиды и стеролы, содержащиеся во многих жирах и маслах. К фосфолипидам относится лецитин



К стеролам относится холестерол



Эффективный стабилизатор эмульсий типа вода в масле — продукт животного происхождения — ланолин. Эмульгаторами животного происхождения являются латексы (арабийская камедь, трагант и др.), целлюлозная промышленность в больших количествах

производит метилцеллюлозу, из водорослей получают алгинаты и карагинин.

Необходимо отметить несколько характерных особенностей высокомолекулярных ПАВ. Во-первых, это необратимый характер адсорбции их на межфазной поверхности. Это свойство отмечено А. А. Абрамзоном, И. Кингом и др. Во-вторых, скорость адсорбции высокомолекулярных ПАВ и низкомолекулярных на межфазной

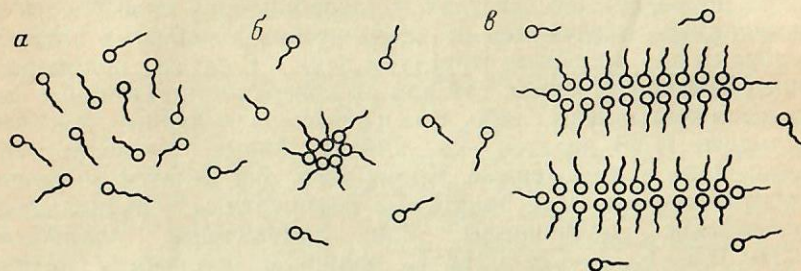


Рис. 4. Схема образования мицелл в растворах: а — отдельные молекулы в объеме раствора при низкой концентрации ПАВ; б — сферические мицеллы при повышенной концентрации ПАВ; в — пластинчатые мицеллы при высоких концентрациях

поверхности различная. У последних равновесие наступает через несколько минут, в то время как у высокомолекулярных — через несколько часов. В-третьих, для обеспечения вертикальной ориентации высокомолекулярных ПАВ на поверхности требуется длительное боковое поджатие.

При исследовании процесса растворения некоторых ПАВ в различных системах (водных, углеводородных) на кривой зависимости поверхностного натяжения от концентрации часто отмечается точка перегиба. Связано это с тем, что при определенной концентрации, называемой критической концентрацией мицеллообразования (ККМ), в растворе начинают образовываться агрегаты молекул — мицеллы. При этом с повышением общей концентрации ПАВ в системе концентрация молекулярно растворенного вещества не изменяется или изменяется незначительно, а избыточное вещество группируется в мицеллы. Схема образования мицелл в углеводородном растворе приведена на рис. 4. На величину ККМ в водных системах влияет относительная молекулярная масса углеводородной цепи, а в углеводородных средах — гидрофильной. С возрастанием значений относительной молекулярной массы величина ККМ уменьшается. Существенное влияние на этот показатель оказывает температура. С повышением температуры увеличивается и ККМ.

На эмульгирующие и стабилизирующие свойства ПАВ существенное влияние оказывает их солюбилизирующая способность. Солюбилизация (коллоидное растворение) — самопроизвольное и обратимое проникновение какого-либо низкомолекулярного вещества

(солюбилизата), слабо растворимого в данной жидкости, внутрь находящихся в ней мицелл. Применительно к эмульсиям солюбилизация обеспечивает коллоидную растворимость углеводородной фазы в водной при образовании прямых эмульсий, и наоборот. При этом часть дисперсной фазы входит в состав дисперсионной среды в качестве солюбилизата. Механизм этого явления наглядно представлен на рис. 5. Солюбилизация характерна для полуколлоид-

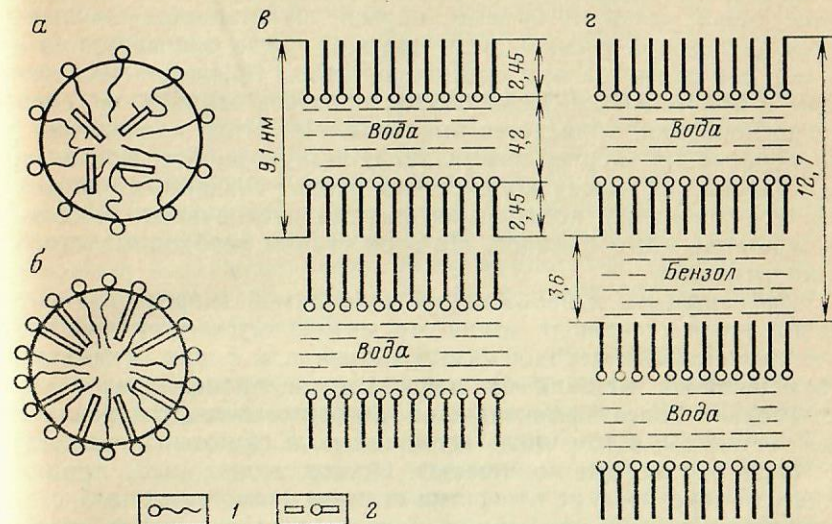


Рис. 5. Схематическое изображение солюбилизации в мицеллах ПАВ: а — солюбилизация углеводородов; б — то же, полярных органических веществ; в — мицеллярный раствор бензола в олеате натрия; г — то же, после солюбилизации; 1 — ПАВ; 2 — солюбилизат

ных систем при концентрациях ПАВ, превышающих ККМ. Солюбилизирующие свойства ПАВ меняются в зависимости от длины соответствующей солюбилизату части молекулы, концентрации ПАВ в растворе, от молекулярной структуры солюбилизата. Так, если в качестве солюбилизата применяют углеводород, то при уменьшении его относительной молекулярной массы коллоидная растворимость повышается. Механизм солюбилизации при этом, по имеющимся представлениям, заключается в том, что неполярные углеводороды растворяются в ядре мицеллы (рис. 5,а), а полярные органические вещества (спирты, амины) располагаются в мицеллах так, что их углеводородные цепи направлены внутрь мицелл, а полярные группы — в водную фазу (рис. 5,б). Возможны и другие способы солюбилизации. Содержание солюбилизата в пластинчатых мицеллах значительно выше, чем в сферических. При этом органическое вещество входит внутрь мицеллы, располагаясь между углеводородными концами молекул мыла и тем самым раздвигая слои молекулярных цепей (рис. 5,в,г). Коллоидное раство-

рение воды в масле в присутствии коллоидно растворимых в масле ПАВ характеризует обратную солюбилизацию. Внешние проявления солюбилизации — прозрачность среды при сравнительно больших количествах солюбилизата и термодинамическая равновесность полученной системы.

§ 3. ЭМУЛЬГИРОВАНИЕ

Одна из основных задач при создании эмульсий — эмульгирование одной фазы в объеме другой. В процессе эмульгирования дисперсной фазы в дисперсионной среде одновременно протекают два диаметрально противоположных процесса: диспергирование и коалесценция. Если баланс процесса сдвинут в сторону диспергирования, образуется эмульсия. При этом подводимая для эмульгирования энергия совершает полезную работу. Когда наступает равновесие между количеством вновь созданных капель и скоалесцировавших, подводимая энергия расходуется только на поддержание этого баланса. На этой стадии необходима стабилизация эмульсии.

Эффективность использования подводимой энергии зависит в значительной степени от принятого метода эмульгирования. Из широко применяемых методов самый низкий к. п. д. при механическом перемешивании мешалками лопастного и пропеллерного типов. Значительно более эффективными методами являются различного рода мельницы, в том числе коллоидные, и гомогенизаторы (табл. 4). Часто эти методы совмещают. Осуществляют это продавкой жидкости через мелкие отверстия статора (гомогенизация) с перемалыванием выходящих струй в кольцевом зазоре между статором и ротором (коллоидная мельница). Такой метод широко используется в пищевой промышленности, на асфальто-бетонных заводах и др. К наиболее производительным методам, обеспечивающим получение больших объемов эмульсий в сравнительно короткое время, относятся гидравлические методы, основанные на использовании энергии гидравлического удара струи жидкости о неподвижную преграду или при столкновении двух струй в режиме кавитации. Этот метод нашел широкое распространение в нефтяной промышленности.

За последние годы все шире внедряются ультразвуковые мето-

Показатели основных методов эмульгирования

Метод эмульгирования	Показатели	
	расход мощности при производительности 0,45 м ³ /ч, кВт	диаметр глобул, мкм
Ручное встряхивание	—	50—100
Смесители	1,9—3,7	5,0
Коллоидные мельницы	15,0—22,0	2,0
Гомогенизаторы	9,0—18,5	≤ 1,0
Ультразвук	1,5—3,0	≤ 1,0

ды образования эмульсий, которые, обладая высокой энергией, позволяют готовить достаточно концентрированные высокодисперсные эмульсии даже без использования ПАВ. Введение в состав эмульсий ПАВ, снижающих поверхностное натяжение на границе раздела фаз, существенно облегчает процесс эмульгирования. Процесс эмульгирования может рассматриваться как двухстадийный. На первой стадии в результате механического воздействия возникают одновременно как эмульсия М/В, так и В/М. На второй происходит стабилизация одного из типов эмульсии присутствующим в системе эмульгатором. Считается, что тип образующейся эмульсии зависит от условий избирательного смачивания в процессе эмульгирования и природы эмульгатора. При выборе эмульгатора следует руководствоваться правилом Банкрофта, согласно которому, чем сильнее выражено взаимодействие ПАВ-эмульгатора с одной из фаз, тем вероятнее образование эмульсии, в которой эта фаза будет дисперсионной средой. Если необходимо создать эмульсию М/В, эмульгатор должен растворяться в водной фазе, т. е. ГЛБ эмульгатора должен быть сдвинут в гидрофильную область.

Для обеспечения заданного типа эмульсии следует соблюдать и порядок ввода фаз. Жидкость, представляющая в эмульсии дисперсную фазу, должна вводиться в жидкость, представляющую дисперсионную среду. Этот же способ используется для обращения эмульсии. В последнем случае эмульсию вводят при интенсивном перемешивании в жидкость, которая должна стать дисперсионной средой. Так, для обращения эмульсии М/В ее при интенсивном перемешивании небольшими порциями вводят в углеводородную фазу. При этом эмульсия обращается в тип В/М. Перечисленные выше правила создания различных типов эмульсий с использованием различных ПАВ-эмульгаторов не нарушаются, если концентрация дисперсной фазы не превышает критических значений. При превышении критической концентрации происходит фазовое обращение независимо от ГЛБ ПАВ и последовательности ввода фаз. Во всех случаях, когда в качестве эмульгаторов используют мыла, наиболее целесообразно получать их в процессе эмульгирования. Для этого в углеводородной фазе растворяется жирная кислота, а в водной — щелочь. В процессе эмульгирования на границе раздела фаз образуется мыло. Е. С. П. Гопал определил этот метод эмульгирования как «способ образования мыл» [44].

Для образования эмульсий в качестве эмульгаторов могут быть использованы и твердые мелкодисперсные вещества: глина, мел, сернокислые соли железа, меди, никеля, цинка и алюминия, уголь, сажа и др. На них также распространяется правило Банкрофта, т. е. тип эмульсии в значительной степени зависит от того, какой фазой лучше смачивается твердый эмульгатор. Для эмульгирования М/В в присутствии твердых эмульгаторов необходимо, чтобы он хорошо смачивался водой (глина и др.). Эмульгаторами системы В/М служат уголь и сажа. Следует, однако, помнить, что устойчивые эмульсии получаются лишь в присутствии гелеобраз-

ных окисей и гидроокисей. Эмульсии, полученные в присутствии других веществ, неустойчивы. Поэтому твердые эмульгаторы используют в комплексе с другими ПАВ.

На свойства эмульсии оказывает существенное влияние продолжительность эмульгирования. В начальный период перемешивания баланс сдвинут в сторону диспергирования. Со временем он смещается к равновесному процессу. Продолжать эмульгирование при достижении равновесного состояния системы нецелесообразно, а в ряде случаев и нежелательно. Это связано не столько с соображениями экономики, сколько с возможностью изменения физических свойств системы. Так, при длительном перемешивании эмульсия может нагреться, что скажется на изменении ее параметров за счет изменения поверхностного натяжения, вязкости каждой из фаз, адсорбции эмульгатора.

Для конкретной системы существует вполне определенное время эмульгирования ($T_{\text{опт}}$), которое зависит от типа смесителя (рис. 6). Считается, что оптимальным временем эмульгирования

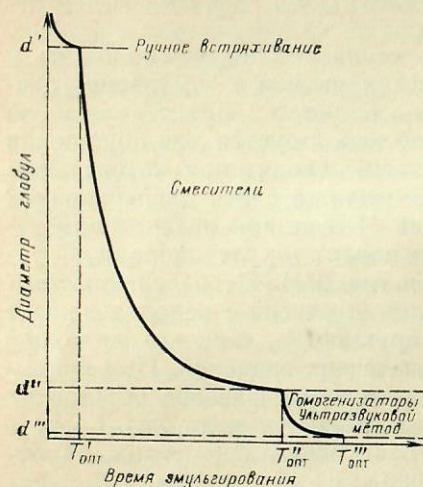


Рис. 6. Зависимость размера глобулы от времени эмульгирования и типа смесителя

является интервал 1—5 мин, и дальнейший процесс эмульгирования считается нерациональным, так как энергетические затраты уже не приводят к качественному изменению системы [44]. Однако на практике продолжительность перемешивания может значительно превышать указанное время. Это зависит от многих факторов, основных из которых могут быть: количество подводимой энергии, метод эмульгирования, конструктивные особенности аппарата, свойства компонентов фаз и др. В частности, отмечается, что с увеличением разности плотностей дисперсионной среды и дисперсной фазы дисперсность системы возрастает. Это объясняется увеличением градиента скорости глобул дисперсной фазы и как

следствие — увеличением касательных напряжений, которые и вызывают деформацию глобул и их диспергирование. Характер деформации и последующего диспергирования капли зависит от соотношения вязкостей дисперсионной среды и дисперсной фазы. Если это соотношение изменяется в сторону увеличения вязкости дисперсной фазы, процесс эмульгирования затрудняется. Полученные Ф. Д. Румштейдом и С. Г. Мессоном микрофотографии процесса диспергирования жидкостей различной вязкости при изменении относительной вязкости от $\nu_{\text{ф}}/\nu_{\text{с}} = 2 \cdot 10^{-4}$ (рис. 7,а) до $\nu_{\text{ф}}/\nu_{\text{с}} = 6,0$ (рис. 7,з) свидетельствует о том, что уже при относи-

тельной вязкости 0,7 (рис. 7,б, в) глобулы не диспергируют, а вытягиваются в жгут, а при относительной вязкости 6,0 глобулы лишь слегка деформируются, приобретая форму эллипсоида вращения.

По Л. Я. Кремневу, к рассмотрению процесса эмульгирования можно подойти с точки зрения изменений, происходящих в дисперсионной среде, которая при эмульгировании превращается в слои

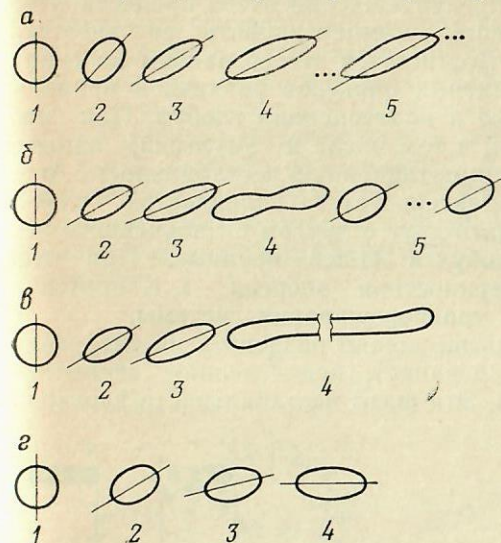


Рис. 7. Схема микропроцесса диспергирования глобулы в плоском гиперболическом течении при непрерывно увеличивающейся скорости сдвига от нуля до большой величины в зависимости от изменения относительной вязкости от $2 \cdot 10^{-4}$ (а) до 6,0 (г) (по Ф. Д. Румштейду и С. Г. Мессону)

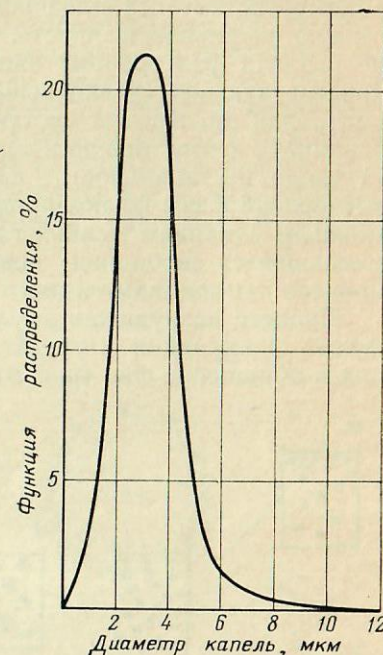


Рис. 8. Функция распределения глобул воды по размерам эмульсии В/М состава (об. %): дизельное топливо — 48, укремин — 2, дистиллированная вода — 50

наименьшей толщины $\delta_{\text{кр}}$ и наибольшей поверхности S_{∞} , причем каждое ПАВ в определенном интервале повышенных концентраций в дисперсионной среде характеризуется постоянными значениями $\delta_{\text{кр}}$ и S_{∞} . Константы $\delta_{\text{кр}}$ и S_{∞} являются основными критериями в теории эмульгирования, с помощью которых можно охарактеризовать строение и свойства защитной пленки, образующейся в процессе диспергирования второй фазы, о чем будет сказано ниже. Процессом эмульгирования предусматривается, как правило, максимально возможное уменьшение размера капли дисперсной фазы. Однако в реальных системах, наряду с мелкими глобулами, имеется большое количество капель большого размера. Поэтому о качестве и свойствах эмульсии судят по кривым распределения (рис. 8).

§ 4. СТАБИЛИЗАЦИЯ ЭМУЛЬСИИ

Выше отмечалось, что при установившемся режиме перемешивания через определенное время наступает баланс между числом вновь образованных и скоалесцировавших глобул. Если прекратить эмульгирование, баланс смещается в сторону коалесценции и эмульсия разрушается. Для предупреждения этого процесса необходимо системе стабилизировать — компенсировать ее энергетическую неуравновешенность. Достигается это созданием на границе раздела фаз прочных защитных барьеров различной природы, препятствующих столкновению и коалесценции глобул. При рассмотрении дисперсных систем, в том числе и эмульсий, принято различать агрегативную и седиментационную нестабильность. Агрегативная нестабильность характеризуется склонностью глобул дисперсной фазы флокулировать друг с другом с дальнейшим возможным слиянием мелких глобул в более крупные. При этом уменьшается свободная поверхностная энергия, т. е. протекает процесс термодинамического уравнивания системы.

Процесс разрушения эмульсии можно разделить на следующие фазы: флокуляция (агрегатирование), коалесценция, седиментация и обращение фаз (рис. 9). Эти фазы нестабильности переходят

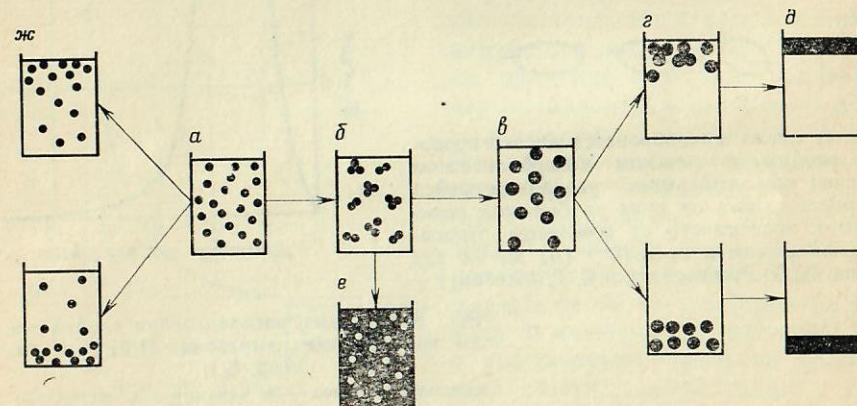


Рис. 9. Виды нестабильности эмульсии:

а — стабильная эмульсия; б — флокуляция (агрегатирование); в — коалесценция; г, ж — седиментация; д — расслоение фаз; е — обращение фаз

одна в другую и завершаются полной коалесценцией (расслоением) или фазовым обращением. Исключение составляет седиментационная нестабильность, которая может существовать самостоятельно без перехода в следующую фазу (например, отслаивание сливок в молоке) (рис. 9, ж). Флокуляция дисперсных систем (рис. 9, б) в определенной степени объясняется соотношением сил молекулярного притяжения и электростатического отталкивания. Естественно, что силы взаимодействия частиц при их сближении очень быстро возрастают. Агрегатирование глобул дисперсной фа-

зы в некоторых случаях является переходным к обращению фаз. Обращение фаз — форма нестабильности эмульсий, при которой системы типа В/М переходят в тип М/В, и наоборот. На обращение фаз существенное влияние оказывает объемная концентрация дисперсной фазы. Наиболее благоприятные условия для фазового обращения наступают при содержании дисперсной жидкой фазы более 75%, а в ряде случаев и при меньших значениях.

Механизм фазового обращения исследован И. Ш. Шульманом и Е. Г. Кокбейном и схематически представлен на рис. 10. Рассмотрена эмульсия масло в воде, стабилизированная натрийцетилсульфатом и холестеролом и отрицательным поверхностным зарядом. За счет добавки поливалентного иона нейтрализуется поверхностный заряд, глобулы объединяются в агрегаты так, что межфазной пленкой ограничивается глобула воды неправильной формы, которая затем приобретает форму шара. Глобулы масла коалесцируют, образуя новую непрерывную фазу. Этим и завершается процесс обращения.

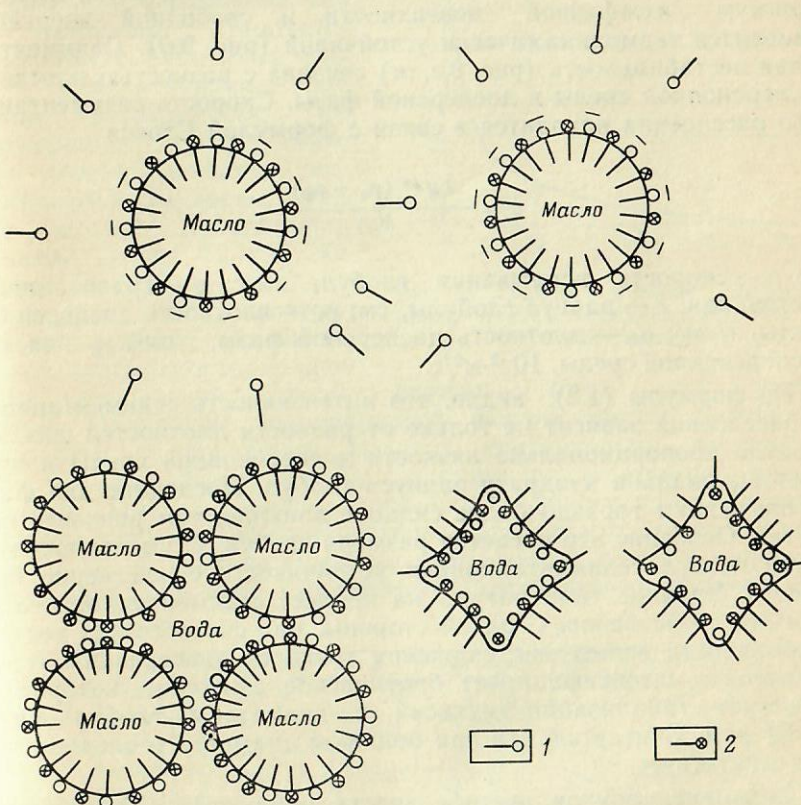


Рис. 10. Механизм фазового обращения по И. Ш. Шульману и Е. Г. Кокбейну:
1 — натрийцетилсульфат; 2 — холестерол

На фазовое обращение, кроме соотношения фаз, оказывают существенное влияние природа и концентрация ПАВ, температура, вязкость дисперсионной среды и др. С ростом концентрации эмульгатора-стабилизатора точка фазового обращения смещается в сторону увеличения концентрации дисперсной фазы, а с повышением температуры и снижением вязкости дисперсионной среды — в сторону уменьшения. В процессе обращения фаз могут образовываться множественные эмульсии, в которых наряду с эмульсией М/В существует эмульсия типа В/М. Такие эмульсии следует рассматривать как промежуточную стадию этого процесса.

Коалесценция — процесс, связанный с флокуляцией и последующим слиянием глобул дисперсной фазы, сопровождающийся уменьшением поверхностной энергии и межфазной площади (рис. 9, в).

При этом система переходит в более устойчивое термодинамическое состояние. В результате коалесценции система может в конечном счете расслоиться на две самостоятельные фазы, имеющие минимум межфазной поверхности и свободной энергии, и становится термодинамически устойчивой (рис. 9, д). Седиментационная неустойчивость (рис. 9, з, ж) связана с разностью плотностей дисперсионной среды и дисперсной фазы. Скорость седиментационного расслоения находится в связи с формулой Стокса

$$v = \frac{2gr^2(\rho_c - \rho_f)}{9\eta}, \quad (1.3)$$

где v — скорость всплывания глобул, см/с; g — гравитационная постоянная; r — радиус глобулы, см; ρ_c — плотность дисперсионной среды, г/см³; ρ_f — плотность дисперсной фазы, г/см³; η — вязкость дисперсионной среды, 10⁻² м²/с.

Из формулы (1.3) видно, что интенсивность седиментационного расслоения зависит не только от разности плотностей фаз, но и обратно пропорциональна вязкости дисперсионной среды и прямо пропорциональна квадрату радиуса глобул. Последние два фактора оказывают гораздо более сильное влияние, чем разность плотностей. Особенно это касается размера глобул. С уменьшением радиуса глобул седиментационная устойчивость существенно повышается. Влияние температуры на процесс седиментационного расслоения двойственно. С одной стороны, она способствует росту неустойчивости вследствие снижения вязкости дисперсионной среды; с другой — интенсифицирует броуновское движение, которое способствует стабилизации эмульсий с диаметром глобул меньше 8—10 мкм. Считается, что при большем диаметре тепловое движение отсутствует.

Седиментационная неустойчивость наблюдается, как правило, в эмульсиях с низкой концентрацией дисперсной фазы. Чем больше расстояние между глобулами, тем больше возможность седиментационного расслоения. Если предположить, что эмульсия мо-

нодисперсна, связь между концентрацией дисперсной фазы и расстоянием между глобулами может быть описана уравнением

$$C = 5,92 (r/d)^3, \quad (1.4)$$

где C — концентрация дисперсной фазы; r — радиус глобулы, см; d — расстояние между центрами глобул, см.

При низких концентрациях дисперсной фазы расстояние между глобулами достаточно большое, и процесс седиментационного расслоения интенсифицируется (рис. 11).

При $d/r > 4$ расстояние между двумя соседними глобулами является достаточным для свободного прохождения третьей глобулы, и процесс седиментации должен протекать особенно интен-

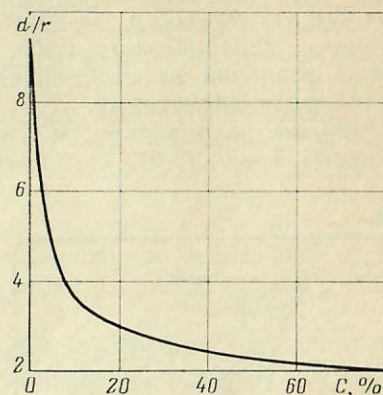


Рис. 11б. График изменения расстояний между монодисперсными глобулами от концентрации

сивно. Чем выше концентрация, тем меньше расстояние между глобулами и тем меньше вероятность седиментационного расслоения. Уже при 15%-ной концентрации расстояние между глобулами становится соизмеримо с размерами глобул, и седиментационное расслоение затрудняется. При концентрации 74,02% имеет место плотная упаковка монодисперсной эмульсии, глобулы которой имеют форму шара (рис. 12, а). Реальные эмульсии полидисперсны (рис. 12, б), поэтому для достижения седиментационной стабильности концентрация дисперсной фазы должна быть еще более высокой. Нарушение шарообразной формы глобул может не происходить и при более высокой концентрации дисперсной фазы, так как более мелкие глобулы располагаются между крупными. При дальнейшем повышении концентрации дисперсной фазы глобулы деформируются и приобретают форму полиэдров (рис. 12, в). Такие эмульсии называются желатинизированными и обладают ярко выраженными структурно-механическими

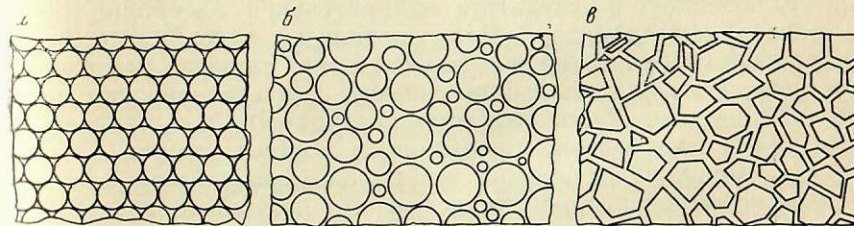


Рис. 12. Схемы плотной упаковки глобул в монодисперсной (а), полидисперсной (б) и желатинизированной (в) эмульсиях

свойствами. По данным С. С. Воюцкого, объем дисперсионной среды в таких системах может составлять менее 1%, а толщина межфазных пленок достигает 10^{-2} мкм.

Проблемы стабилизации и дестабилизации эмульсий постоянно находятся в центре внимания отечественных и зарубежных исследователей. Однако единого мнения о природе стабилизации нет даже для классических эмульсий, стабилизированных обычными мылами. Поэтому при дальнейшем рассмотрении причин агрегативной устойчивости будут освещены только наиболее известные теории. Наиболее глубоко изучены теоретические аспекты стабилизации эмульсий простыми ПАВ типа мыл. Анализ их свидетельствует о возможности выделения двух основных концепций в теории устойчивости: во-первых, наличие на поверхности глобул двойного электрического слоя, во-вторых, существование вокруг глобул оболочки из стабилизатора, обладающего структурно-механическими свойствами.

Наличие на поверхности глобул двойного электрического слоя из ионов (рис. 13,а), согласно теории ДЛВО (Дерягина, Ландау,

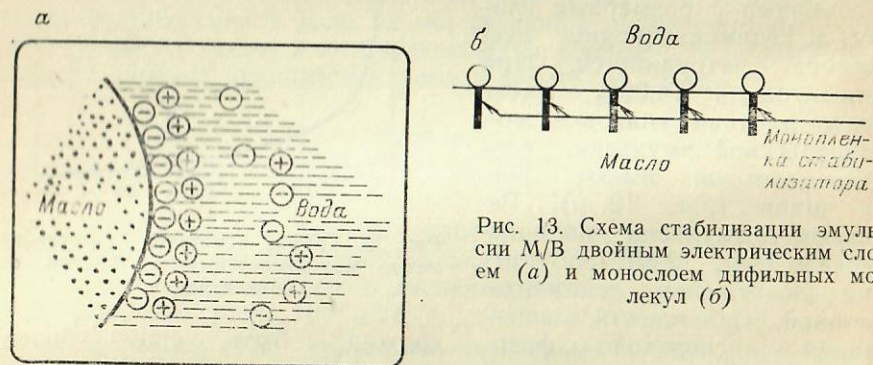


Рис. 13. Схема стабилизации эмульсии М/В двойным электрическим слоем (а) и монослоем дифильных молекул (б)

Вервея и Овербека), обуславливает существование энергетического барьера, препятствующего сближению одноименно заряженных частиц на расстоянии, где действуют интенсивные молекулярные (Ван-дер-Ваальсовы) силы притяжения. По этой теории такой слой, внешняя оболочка которого обычно имеет диффузный характер, возникает в результате избирательной адсорбции одного из ионов электролита. Для хорошей адсорбции дисперсной фазой органический ион должен иметь длинную углеводородную цепь. Поэтому мыла, применяемые для стабилизации эмульсий М/В, должны быть высокомолекулярными, т. е. приготовленными на основе высокомолекулярных жирных кислот.

С. С. Воюцкий установил, что высокомолекулярные мыла обладают огромной адсорбируемостью, что позволяет создавать высококонцентрированные эмульсии. Наличием двойного электрического слоя объясняет он и тот факт, что при больших концентрациях мыл их эмульгирующая способность падает. Л. Я. Крем-

нев считает, что в ряде случаев при использовании высококонцентрированных растворов мыл эмульсию вообще не удастся приготовить. Он же показал, что концентрация мыл влияет и на дисперсность системы. Это связано со сжатием двойного электрического слоя вследствие высокой концентрации стабилизирующего электролита. С. С. Воюцкий указывает, что нельзя исключать и возможность перехода двойного электрического слоя в неионизированный слой при повышенной концентрации мыла, при этом агрегативная устойчивость сохраняется вследствие достаточной гидратированности неионизированного слоя.

Образование двойного электрического слоя на межфазной поверхности эмульсий типа В/М ранее считалось невозможным вследствие малой диэлектрической проницаемости дисперсионной среды, однако работами школы Б. В. Дерягина было показано, что даже в неполярных средах может происходить некоторая диссоциация молекул. Соли поливалентных металлов и органических кислот в углеводородных средах обычно имеют константы диссоциации порядка 10^{-8} . Следовательно, если, например, концентрация такой соли в бензоле равна 10 ммоль/л, то концентрация ионов в растворе будет порядка 10^{-10} н. При таких условиях двойной электрический слой будет диффузным, емкость его в неполярной жидкости должна быть невелика, и необходим небольшой заряд для того, чтобы обусловить значительный поверхностный потенциал.

О стабилизации глобулы эмульсии типа В/М за счет двойного электрического слоя можно говорить только применительно к сильно разбавленным эмульсиям. Связано это с тем, что в отличие от прямых эмульсий, в которых толщина двойного электрического слоя находится примерно в пределах 10^{-3} — 10^{-2} мкм, в обратных эмульсиях она достигает нескольких микрометров. Эта толщина того же порядка, что и расстояние между глобулами в умеренно концентрированной эмульсии. Если расстояние между глобулами меньше толщины двойного электрического слоя, энергетический барьер понижен и устойчивость против флокуляции также понижена. В этих условиях, как показал С. С. Воюцкий, начинается быстрая флокуляция с осаждением дисперсной водной фазы до тех пор, пока концентрация ее в углеводородной фазе не понизится до предела, при котором расстояние между глобулами воды не превысит толщину двойного электрического слоя.

Независимо от природы сил, обеспечивающих стабилизацию эмульсий, некоторые исследователи считают, что необходимо поддерживать соответствующее расстояние между глобулами. Согласно данным А. А. Абрамзона, оно не должно быть меньше 1,2 нм. Для соблюдения этого условия необходимо: во-первых, чтобы длина участка молекул ПАВ в каждой из фаз превышала 0,6 нм; во-вторых, молекулы ПАВ не должны десорбироваться ни в одну из фаз; в-третьих, молекулы ПАВ не должны свободно перемещаться по поверхности, для чего адсорбция дол-

жна стремиться к своему предельному значению. Кроме дальнедействующих сил притяжения и электрического отталкивания в дисперсных системах могут быть и ближнедействующие поверхностные силы: химическая связь молекул с поверхностными группами через ионную, ковалентную и водородную связи; физическая связь молекул через дипольное взаимодействие; гидрофобная связь при ассоциации двух негидратированных частиц в водной среде; борновские силы отталкивания между атомами.

Теория «структурно-механического барьера», разработанная П. А. Ребиндером, основывается на механической связи дисперсной фазы с дисперсионной средой с возникновением в связующем слое структурно-механических свойств, отличных от свойств каждой из фаз. Механизм этого явления детально изучен Л. Я. Кремневым и Н. И. Куйбиной и осуществляется за счет одновременно связывания обеих жидкостей при помощи антиполярных частей молекулы стабилизатора с образованием двух слоев с аномальными свойствами на поверхности глобул и внутри них.

Иными словами, защитный слой состоит из трех частей: собственно моноплёнки стабилизатора и двух прослоек — водной и неводной, связанных с полярными и неполярными частями молекулы адсорбционного покрытия согласно схеме (рис. 13,б). При такой схеме становится понятным, почему, например, щелочные соли низкомолекулярных кислот не являются эффективными стабилизаторами. Короткие цепи молекул втягиваются в воду в большей степени, чем длинные. Направленные в масло небольшие остатки и без того коротких цепей не в состоянии связать ощутимые количества масла и прочно соединить жидкости. В правильности изложенного убеждает и то, что стабилизация предельных эмульсий осуществляется монослоями лишь до известной степени разряжения. При снижении степени насыщения монослоя молекулы, располагаясь под углом, связывают гораздо меньшие количества жидкости и получить устойчивые эмульсии не удастся. Основыва-

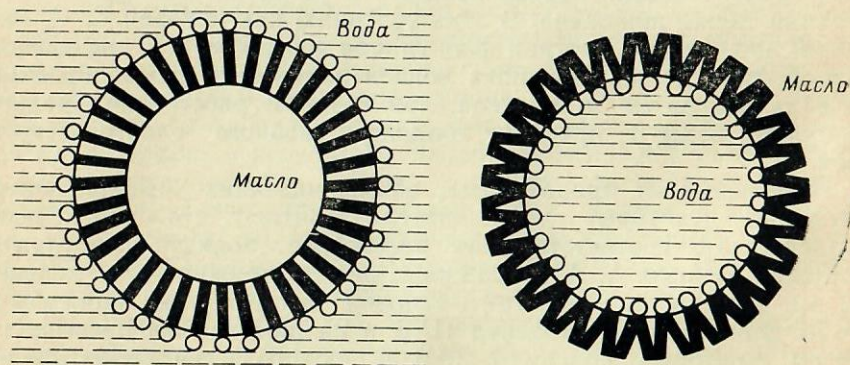


Рис. 14. Схема стабилизации эмульсий типа В/М и М/В

ясь на изложенных выше представлениях о природе защитного слоя, можно схематически представить модель стабилизации прямой (В/М) и обратной (М/В) эмульсий (рис. 14).

В соответствии с теорией «структурно-механического барьера», растворенные в дисперсионной среде высокомолекулярные ПАВ в адсорбционном слое настолько повышают свою концентрацию, что начинается мицеллообразование. Мицеллярные агрегаты, концентрируясь на границе раздела фаз, создают гелеобразную структуру повышенной вязкости и прочности. Структурно-механические свойства стабилизирующего слоя при этом увеличиваются с ростом его насыщенности. Такая межфазная пленка обладает стабилизирующими свойствами, так как при столкновении глобул не успевает выдавливаться. Количественную трактовку этого явления предложил В. А. Левич. Он показал, что если структурированная оболочка, окружающая глобулу, имеет эффективную вязкость выше 0,1 Па·с, то за время соударения глобулы имеют большую вероятность разойтись под действием случайных сил.

Таким образом, структурно-механический фактор устойчивости объясняет стабильность дисперсных систем образованием на поверхности частиц адсорбционной гелеобразной пленки, механически препятствующей соприкосновению частиц и их агрегированию*. Теория «структурно-механического барьера» получила дальнейшее свое развитие в работах А. Б. Таубмана и С. А. Никитиной. Ими показано, что стабилизация концентрированных эмульсий осуществляется структурно-механическим барьером, представляющим собой многослойные пленки микроэмульсий, образующиеся на границе раздела. Было установлено, что защитный слой образуется путем эмульгирования в нем высокодисперсных эмульсий прямого и обратного типа, содержащих 90—95 % углеводородной фазы и 10—15 % концентрированного раствора эмульгатора. Микроглобулы имеют размер 10—20 нм. Остальная часть углеводородной фазы находится в виде макроэмульсий с размером капель, измеряемых микронами. Особенно важную роль в стабилизации эмульсий играют микроэмульсии прямого типа, которые приводят к образованию в поверхностном слое структурированных пленок.

Образование эмульсий с разной степенью дисперсности объясняется действием двух различных механизмов. В результате механического воздействия образуются макроэмульсии, а микроэмульсии — благодаря процессу, названному С. А. Никитиной и А. Б. Таубманом «квазиспонтанным эмульгированием» и обусловленному диффузионным механизмом. Основой этой теории являются следующие положения: 1) адсорбционные слои ПАВ на поверхности глобул не являются конденсированными и поэтому не могут обладать необходимой прочностью; 2) прямая связь между по-

* В то же время С. С. Воюцкий, анализируя работы Л. Я. Кремнева, Ленгмюра и Гаркинса, отрицает это и доказывает, что представленные мылами стабилизирующие слои весьма далеки от насыщения, что не позволяет рассматривать их как прочную полимолекулярную пленку.

верхностной вязкостью (прочностью) адсорбционных слоев и устойчивостью глобул дисперсной фазы, стабилизированных этими слоями, отсутствует; 3) устойчивость эмульсий есть кинетическое понятие и зависит от времени «старения» эмульсии.

В развитии этой теории А. Б. Таубманом отмечается, что вследствие сольватации углеводородных цепей неполярной фазой, а также из-за гидратации полярных групп эти молекулы ПАВ не могут приблизиться друг к другу и находятся как бы в «газообразном» состоянии. Таким образом, создается линослой, объясняющий двухструктурное строение поверхностного слоя высококонцентрированных эмульсий. Роль бронирующего слоя играет слой эмульсии высокой дисперсности и прочности, превышающей прочность самих адсорбционных слоев ПАВ. Отмечается, что в некоторых случаях эти пленки представляют собой настолько прочную гелеобразную структуру, что могут быть механически извлечены с межфазной границы без нарушения их прочности. С позиций теории «структурно-механического барьера» в оптимальном случае возможно получение пленок, свойства которых будут близки к свойствам твердого тела, т.е. в принципе возможно создание полностью термодинамически устойчивой эмульсии, дисперсная фаза которой будет представлена в виде микрокарпускул. Исследованиями В. Н. Измайловой было обнаружено, что прочность межфазного слоя в значительной степени может зависеть от величины сольubilизации. При этом отмечается, что на границе с теми углеводородами, которые хорошо сольubilизируются, измеряемая прочность адсорбционных слоев всегда выше.

Стабилизация эмульсии высокомолекулярными ПАВ существенно отличается от низкомолекулярных. В отличие от последних, на поверхности глобулы молекулы высокомолекулярного ПАВ образуют трехмерную сетку, которая под микроскопом имеет вид сот размером в несколько микрометров. Такие структуры представляют собой беспорядочное переплетение цепей полимеров, а участки цепей образуют сетку с ячейками размером в несколько нанометров. Как уже отмечалось в § 2, отличительная особенность высокомолекулярных ПАВ — необратимая адсорбция их на межфазной поверхности. В случае предельного насыщения молекулы этих ПАВ могут занимать вертикальное положение по отношению к границе раздела и наоборот — горизонтальное в ненасыщенном слое. Однако А. А. Абрамзон установил, что при высоких концентрациях молекулы чаще всего занимают наиболее выгодное с энергетической точки зрения промежуточное положение (примерно 45—60°) и для перевода молекул в вертикальное положение требуется боковое поджатие. Высокомолекулярные ПАВ в отличие от низкомолекулярных имеют значительно большую площадь, приходящуюся на одну молекулу (на 1—2 порядка). Вместе с тем для стабилизации единицы межфазной поверхности их требуется большее количество, чем низкомолекулярных, однако в первом случае получаются значительно более стабильные эмульсии, чем в случае применения низкомолекулярных эмульгаторов,

например мыл. Количество высокомолекулярного ПАВ, которое необходимо для получения оптимально-защитного слоя, приведено в табл. 5.

Таблица 5

Количество высокомолекулярных ПАВ, приходящихся на 100 см² межфазной поверхности [44]

Эмульгатор	Количество ПАВ, мг
Агар-агар	0,4
Желатин	0,19
Казеин	0,08
Натриевая соль метилфталилцеллюлозы	0,2
Оболочечные белки жировых шариков молока	0,04
Поливинилбутираль	0,24
Поливиниловый спирт (ПВС)	0,09
Частично ацетилованный ПВС	0,03—0,07
Поливинилформаль	0,21
Сапонин	0,03
Поливинилциклогексан	0,15

А. А. Абрамзон и Н. В. Абрамовой определены три условия, которым должны удовлетворять высокомолекулярные ПАВ для формирования на поверхности глобул в эмульсии типа В/М прочных адсорбционных слоев с сетчатой структурой: 1) необходимое условие — подвижность цепей молекулы и наличие участков и групп, способных к взаимодействию в растворе (гидрофобное взаимодействие, водородные и т.д.); 2) априорное условие к высокомолекулярным ПАВ — их адсорбция на межфазной поверхности, так как ряд высокомолекулярных соединений (полисахариды и др.), способных образовывать структурированные системы (гели), не обладают поверхностно-активными свойствами и не стабилизируют эмульсии; 3) растворимость ПАВ в непрерывной фазе (для высокомолекулярных ПАВ правило Банкрофта выполняется полностью, в то время как для низкомолекулярных имеется большое число исключений).

Прямые измерения механической прочности межфазного слоя далеко не всегда подтверждают прямую связь с устойчивостью дисперсной фазы. Теоретические и экспериментальные исследования, выполненные А. Ф. Корецким и П. М. Кругляковым, позволили объяснить это несоответствие. Ими показано, что наряду с прочностью межфазной пленки на границе раздела устойчивость глобулы в значительной степени зависит и от сил смачивания, т.е. соотношения сил, препятствующих отрыву частиц эмульгатора в обе жидкие фазы эмульсии по нормали к поверхности раздела.

Устойчивость эмульсии может быть в значительной степени увеличена за счет стабилизации границы раздела твердыми высокодисперсными наполнителями, которые П. А. Ребиндером были

названы активными наполнителями. Теоретические основы «бронирования» межфазного слоя мелкодисперсными частицами разработаны П. А. Ребиндером и его учениками. В общем виде основные требования к активным наполнителям формулируются следующим образом: 1) размер частиц должен быть очень малым по сравнению с размером глобулы дисперсной фазы, 2) частицы должны иметь определенный угол смачивания в системе углеводородная среда — вода — твердое тело.

В зависимости от химической природы поверхности твердой частицы она будет избирательно адсорбироваться со стороны углеводородной или водной фазы. Твердые мелкодисперсные частицы двуокиси кремния, окиси алюминия, имеющие гидрофильную поверхность, легко переходят в водную фазу и, следовательно, могут служить в качестве твердого ПАВ системы М/В, а газовая фаза, поверхность которой имеет гидрофобную природу, — в качестве твердого ПАВ системы В/М.

П. А. Ребиндер считает, что частицы твердого ПАВ должны иметь мозаичную структуру поверхности в отношении избирательного смачивания, т. е. твердый эмульгатор-стабилизатор для системы В/М наряду с гидрофобными участками поверхности должен иметь и активные центры, имеющие ярко выраженные гидрофильные свойства. Стабилизация эмульсии может быть достигнута и твердыми частицами, не обладающими модифицированной поверхностью. Однако, как показывают исследования А. Б. Таубмана и А. Ф. Корецкого, содержание твердых частиц в этом случае должно быть значительно увеличено. В ряде случаев модификация поверхности мелкодисперсного материала может происходить в нужном направлении, как бы «попутно» за счет химических свойств дисперсионной среды. Значительное повышение эффективности стабилизации дисперсной системы достигается при введении в систему мелкодисперсного, твердого наполнителя с предварительно модифицированной поверхностью.

Механизм образования «бронированных» пленок из частиц твердого эмульгатора на границе раздела фаз разными авторами представляется по-разному. Одни считают, что механизм стабилизации заключается в прилипании одного слоя частиц к межфазной поверхности за счет сил смачивания; другие, не отрицая решающей роли смачивания, отмечают образование в последующем на границе раздела коагуляционных структур. Сторонниками последних являются А. Б. Таубман и А. Ф. Корецкий [35]. Они решающую роль при стабилизации отдают не силам смачивания, а поверхностным коагуляционным структурам. Было показано, что стабилизирующая способность гидрофильных частиц определяется не молекулярными свойствами их первичной поверхности, а свойствами вторичной поверхности, которая получается за счет модифицирования ПАВ, содержащимися в дисперсионной среде, с последующим структурированием межфазных защитных оболочек. При этом не только образуются связи «частица — капля», но и происходит активное взаимодействие соседних частиц друг с

другом с образованием коагуляционных структур различной прочности. При этом авторы считают, что если частицы оптимально модифицированы хемсорбционными слоями ПАВ, то даже один слой частиц на поверхности глобулы обеспечивает устойчивость последней. Если в системе отсутствует или недостаточно ПАВ для осуществления оптимального адсорбционного модифицирования частиц, то для стабилизации системы необходимо значительно большее количество твердой фазы (многослойная структура).

Значительный рост стабильности системы наблюдается в том случае, когда на границе раздела фаз адсорбируются твердые частицы, по дисперсности близкие к коллоидной. Частицы такого рода относятся к полигидроокислам поливалентных катионов и образуются в результате гидролиза или при изменении pH. Исследования показали [35], что предельное напряжение сдвига межфазных слоев, бронированных такими частицами, может достигать довольно высоких значений (табл. 6). В этом плане важную роль играет pH водной фазы, так как при этом в поверхностном слое образовывается основное металлическое мыло. Механизм же резкого упрочнения межфазного слоя объясняется тем, что образовавшиеся частицы твердой фазы создают полимерноцепочечную структуру, частицы которой в результате взаимодействия с жирной кислотой покрываются хемсорбированным слоем основного металлического мыла такого же строения. Прочность такого слоя почти на три порядка выше, чем прочность структур, включающих адсорбционные слои мыл обычного строения. Характерно, что с солями ионов Ca, Sr и Ba этот эффект не обнаруживается.

Таблица 6

Параметры	Катионы электролита				
	Al	Fe	Cu	Co	Ni
Оптимальные pH	5—7	3—5	6,3—7,0	8,0—8,5	8,0—9,7
Максимальная прочность межфазных слоев, Па	1,1	0,15	1,3	0,62	0,8

Схема стабилизации эмульсии В/М твердыми активными частицами представлена на рис. 15. Однако устойчивость эмульсий не всегда коррелируется с прочностью межфазного слоя. Основываясь на этом, А. Ф. Корецкий и П. М. Кругляков утверждают, что закрепление частиц твердого эмульгатора на границе раздела В/М можно охарактеризовать работой переноса частиц из равновесного положения на границе раздела в каждую из жидких фаз [9]. В то же время работа смачивания в основном определяется величиной краевого угла θ и межфазным натяжением σ_{12} , а отношение работ смачивания энергетически выражает гидрофильно-олеофильное соотношение (ГОС) поверхностных свойств

твердой частицы и условия ее закрепления на границе вода — масло

$$\text{ГОС} = \frac{A_M}{A_B} = \frac{\pi r^2 \sigma_{BM} (1 + \cos \theta)^2}{\pi r^2 \sigma_{BM} (1 - \cos \theta)^2}, \quad (1.5)$$

где A_M — работа смачивания сферической частицы радиуса r маслом; A_B — то же, водой.

Анализ энергетической зависимости ГОС и сопоставление с экспериментальными данными показывает, что тип и устойчивость эмульсий, стабилизированных твердыми частицами, оказываются количественно связанными с работами смачивания и их соотношением.

Обобщая теорию стабилизации эмульсий, рассмотрим конкретный пример строения защитного межфазного слоя одной из природных эмульсий. Наиболее подробно на молекулярном уровне Н. Кингом разработана модель структуры оболочки жирового

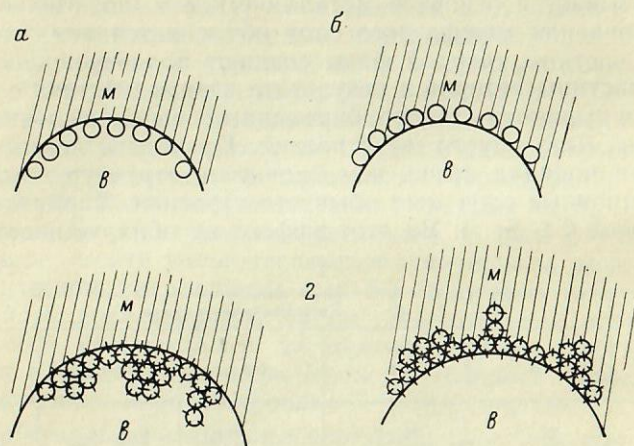


Рис. 15. Схема стабилизации эмульсии В/М твердым активным наполнителем [35]:

a — гидрофильный наполнитель; b — гидрофобный наполнитель. 1 — частицы не взаимодействуют; 2 — образование коагуляционной структуры

шарика молока. Средний диаметр глобул жира молока 3—6 мкм. Оболочка толщиной около 5—6 нм представляет собой своеобразную трехмерную сетку, главные компоненты которой — протеины и фосфолипиды, образующие комплекс, называемый липопротеином (рис. 16 a). С липопротеином тесно связана фракция тугоплавких триглицеридов. Первичный слой состоит из монослоя радиально ориентированных молекул фосфолипидов (рис. 16, b), углеродные цепи которых находятся в жировой фазе, а гидрофильные — в водной. За ним следует слой, состоящий из развернутых молекул оболочечного протеина (рис. 16, $в$). Полипептидные цепи связаны между собой поперечными водородными связями (рис. 16, $г$).

Ионизированные боковые цепи вытянуты по направлению к ионизированным группам фосфолипидов и связаны с последним электростатическими силами. На противоположной стороне протенинового слоя вместе с остальными гидрофильными цепями расположены липофильные боковые цепи, придающие поверхности шарика некоторую гидрофобность. Гидрофобные боковые цепи первого протенинового слоя взаимодействуют с гидрофобными боковыми цепями второго протенинового слоя, гидрофильные боковые цепи которого, несущие в основном ионогенные группы, ориентируются по направлению к плазме молока. Эти ионогенные группы и создают электрический заряд жировых шариков. Липопротеиновая часть оболочки прикреплена к слою радиально ориентированных молекул фракции тугоплавких триглицеридов. Оболочечное вещество содержит 13—26% фосфолипидов, 22,0—44,0% протеина и 38,5—50,7% нефосфолипидного вещества, основу которого составляет фракция тугоплавких триглицеридов. Кроме того, в состав оболочки входит связанная вода, молекулы которой располагаются между гидрофильными группами фосфолипидов и гидрофильных боковых цепей протеина, причем удерживаются они этими группами более прочно и упакованы более плотно, чем в жидкой воде и даже в решетке ледяных кристаллов.

Обобщая рассмотренные выше теоретические представления о природе стабилизации эмульсий, можно заключить, что надежная стабилизация ГЭР может быть обеспечена структурно-механическим барьером, образованным коагуляционными трехмерными структурами мицелл высокомолекулярных ПАВ, связанных водородными связями между собой и твердыми частицами стабилизатора, и диффузно насыщенной дисперсионной средой.

§ 5. ДЕЭМУЛЬГИРОВАНИЕ

Проблема разрушения эмульсий (деэмульгирование) в основе своей тесно связана с эмульгированием и стабилизацией, так как предполагает необходимость разрушения межфазных защитных слоев. Пути ее решения зависят от типа эмульсии, ПАВ-эмульгаторов, прочности стабилизирующего слоя, концентрации дисперсной фазы, температуры и т. д. В нефтяной промышленности проблемой деэмульгирования приходится заниматься при сборе и подготовке нефти (обезвоживание), при регенерации буровых растворов на углеводородной основе и при выделении водной фазы ГЭР для определения химического состава. Для достижения указанной цели необходимо снизить прочность межфазного защитного слоя. При этом ослабленная защитная оболочка при агрегатировании глобул разрушается, и они коалесцируют. Процесс коалесценции глобул при благоприятных условиях может завершиться полным расслоением фаз. Эмульсии типа М/В, полученные с применением ионогенных эмульгаторов (сульфонол и др.), проще всего разрушать коагуляцией электролитами с поливалентными ионами. Взаимодействуя с ионогенной группой эмульгатора,

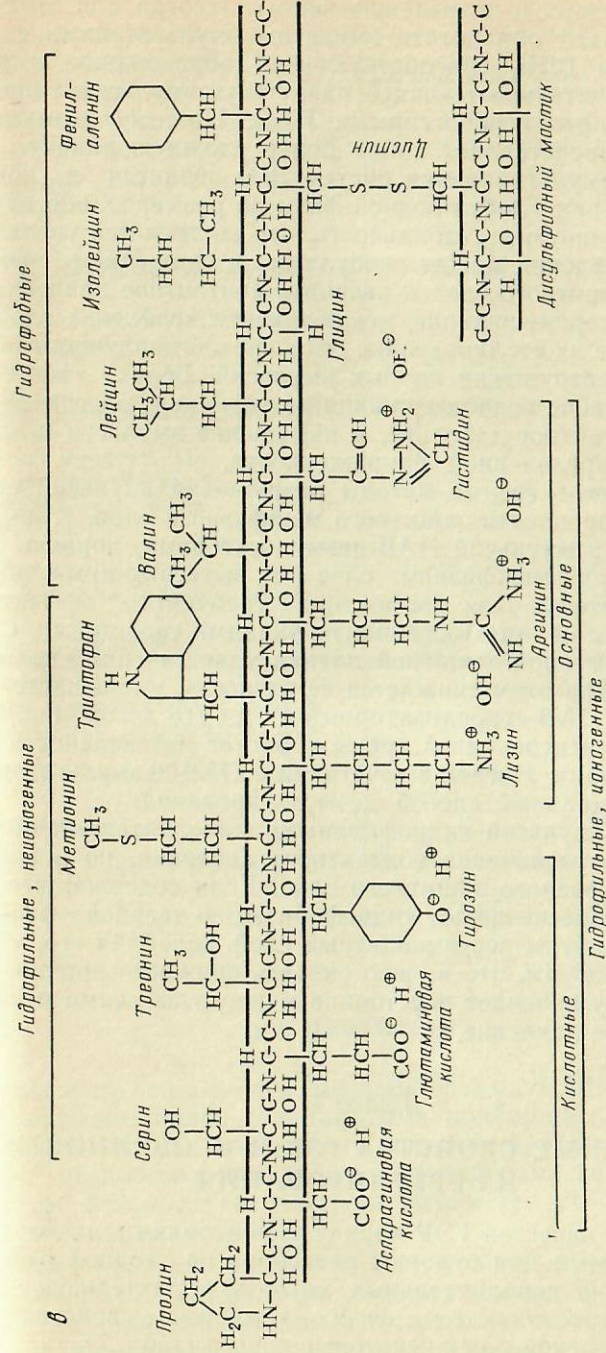
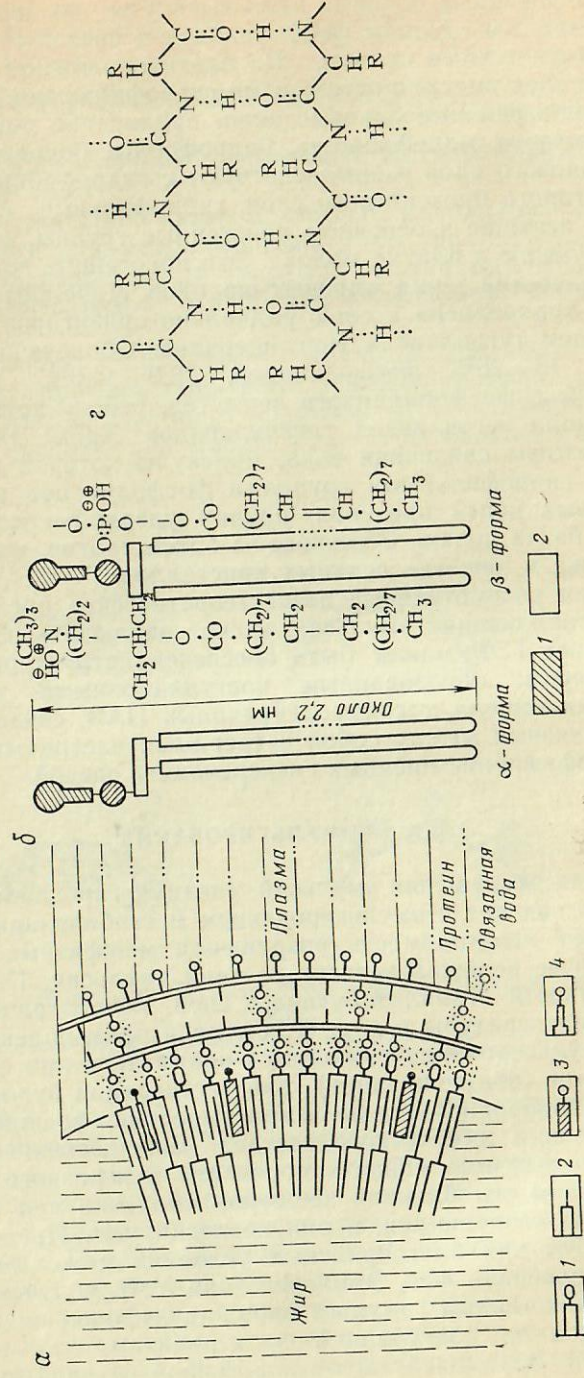


Рис. 16. Структура оболочки жирового шарика молока по Н. Кингу:
 а — физическая структура; 1 — фосфолипид; 2 — углеводный триглицерид; 3 — холестерин; 4 — витамин А; б — схема строения молекул фосфолипидов; 1 — гидрофильный остаток; 2 — липофильный остаток; в — классификация боковых цепей, встречающихся в белках молока; ? — водородные связи между двумя соседними полипептидными цепями

они дают нерастворимые в воде соединения, что равнозначно переводу эмульгатора в неактивную форму. Иногда для этих целей можно попытаться обработать эмульсию эмульгаторами с низкими значениями ГЛБ, способствующими образованию эмульсий типа В/М. Значительно сложнее разрушить эмульсии типа В/М, стабилизированные неионогенными ПАВ. Поэтому деэмульсация таких систем представляет собой более сложную задачу.

Процесс деэмульгирования систем В/М сводится в конечном счете к укрупнению глобул водной фазы до размеров, обеспечивающих их агрегативную нестабильность, что достигается увеличением контактного давления между глобулами и снижением прочности межфазного защитного слоя. Увеличить контактное давление можно, обеспечив перемешивание, исключая дробление глобул, но способствующее их столкновению. Этот способ наилучшим образом подходит для разрушения слабых эмульсий. Более эффективный метод — увеличение водосодержания до величины, обеспечивающей требуемое контактное давление, и помещение эмульсии в электрическое поле определенной напряженности.

Наиболее эффективные методы разрушения эмульсий связаны со снижением прочности защитного межфазного слоя. К ним относятся обработка эмульсий ПАВ-деэмульгаторами, хорошо адсорбирующимися на межфазном слое и вытесняющими из него ПАВ-стабилизаторы. Для достижения требуемого эффекта эти ПАВ не должны обладать стабилизирующими свойствами. Снизить прочность межфазной защитной пленки удается при повышении температуры. При этом снижается ее вязкость, уменьшается насыщенность слоя ПАВ-стабилизатором за счет его десорбции, снижается вязкость дисперсионной среды и растет интенсивность броуновского движения. Нагрев в сочетании с ПАВ-деэмульгаторами — наиболее оптимальный способ деэмульгирования.

Обработка эмульсий гидрофильными наполнителями обеспечивает не только увеличение контактного давления, но и снижение прочности межфазного защитного слоя. Если содержащиеся в системе ПАВ не обеспечивают гидрофобизацию твердой фазы, она проникает в глобулы через защитный слой, ослабляя его, увеличивает размер глобулы, что в свою очередь снижает прочность защитного слоя, уменьшает расстояние между глобулами и увеличивает контактное давление.

Глава II

ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА ГЭР И ОСОБЕННОСТИ ИХ РЕГУЛИРОВАНИЯ

Для оценки качества ГЭР наряду с общепринятыми параметрами, применяемыми для буровых растворов на водной основе, используется и ряд дополнительных, которые характеризуют агрегативную стабильность системы, физико-химические свойства дисперсионной и дисперсной фаз и некоторые другие (табл. 7).

Таблица 7

Параметры ГЭР

Параметры	Предельные значения параметра для неутяжеленного раствора	Периодичность замера
Плотность, г/см ³	0,85—1,23	Через 1 ч
Условная вязкость, с	80—600	То же
Фильтрация за 30 мин, см ³ при $\Delta p = 0,1$ МПа при $\Delta p = 2,5$ МПа и температуре забоя $t = 20^\circ\text{C}$	0—5,0 10—25	Через 2—3 ч По мере необходимости
Предельное статическое напряжение сдвига, Па через: 1 мин 10 мин	0,1—2,5 0,3—4,5 0,3—6,0	Через 2—3 ч Один раз в сутки
Предельное динамическое напряжение сдвига, Па	0,01—0,3	То же
Пластическая вязкость, Па·с	0,02—0,7	»
Эффективная вязкость, Па·с	100—450	Через 2—3 ч
Электростабильность, В	80—200	2—3 раза в неделю
Термостойкость, $^\circ\text{C}$	10—70	Один раз в сутки
Водосодержание, %	—	По мере необходимости
Химический состав водной фазы	—	То же
Активность водной фазы	1,0—0,39	2—3 раза в неделю
Глиноемкость, %	22,5—50,0	Один раз в неделю
Содержание и состав твердой фазы, %	—	2—3 раза в неделю
Седиментационная стабильность, г/см ³	0—0,04	1—2 раза в неделю
Температура вспышки, $^\circ\text{C}$	> 80	По мере необходимости
Газосодержание, %	—	2—3 раза в сутки
Температура выходящего раствора, $^\circ\text{C}$	На 25—30 T_n ниже	Перед приготовлением ГЭР
Анилиновая точка, $^\circ\text{C}$	60	Один раз в неделю
Щелочность, мл	0,5—1,0	

§ 1. ПЛОТНОСТЬ

Плотность (ρ , г/см³) — вес единицы объема ГЭР. Контроль параметра осуществляется стандартными приборами: ареометрами и рычажными весами. Особенность контроля плотности ГЭР — возникающие неудобства при работе с растворами плотностью меньше 0,9 г/см³. В этом случае контроль параметра удобно вести пикнометрами или денсиметрами.

В буровой практике часто используют ареометры, изготовленные из материалов, которые могут деформироваться в углеводородной среде. При длительном контакте с углеводородной фазой форма и объем съемной чашки может измениться, что влияет на

точность замера параметра. Поэтому при работе с ГЭР применение таких ареометров должно быть исключено.

При контроле параметра необходимо различать кажущуюся и истинную плотности. Первая характеризует раствор, выходящий из скважины и содержащий газообразную фазу, вторая — раствор, освобожденный от газа. При контроле плотности ГЭР следует значительно чаще, чем для водных растворов, замерять газосодержание и вносить соответствующую поправку. Объясняется это тем, что углеводородная фаза ГЭР при высоких забойных давлениях хорошо растворяет метансодержащие газы. В зоне газосодержащего пласта газ растворяется в углеводородной фазе, а по мере продвижения раствора к устью скважины давление снижается и происходит обратный процесс выделения свободного газа и соответствующее снижение плотности.

Плотность раствора может снижаться вследствие поступления пластового флюида или при выпадении утяжелителя. Перед началом работ по доутяжелению необходимо выявить причины изменения плотности ГЭР, провести лабораторные работы с целью определения фазового соотношения, и в случае нарушения последнего утяжелению должны предшествовать работы по его регулированию с одновременным доведением концентрации ПАВ согласно рецептуре. Недостаточное содержание ПАВ в растворе не обеспечивает хорошей гидрофобизации поверхности утяжелителя и может привести к его флокуляции и выпадению в осадок. Для устранения флокуляции необходимо дообработать раствор ПАВ и продиспергировать твердую фазу, пропустив раствор через диспергаторы.

Плотность может увеличиться и в результате плохой очистки. При этом необходимо обеспечить эффективную очистку раствора от шлама. При необходимости увеличения плотности ГЭР предварительно следует провести дообработку раствора ПАВ в количестве, достаточном для гидрофобизации поверхности вводимого утяжелителя. Снижение плотности ГЭР достигается введением неутяжеленного раствора или последовательного введения небольших порций ПАВ, углеводородной и водной фаз.

§ 2. УСЛОВНАЯ ВЯЗКОСТЬ

Условная вязкость, (T , с) — параметр, характеризующий подвижность бурового раствора. Он определяется на вискозиметре ВП-5 по продолжительности истечения 500 см³ ГЭР, из залитых в стандартную воронку 700 см³. Это значение вязкости на практике получило название «вязкость по большой воронке». Для лабораторных целей удобно измерять условную вязкость по времени истечения 100 см³ раствора из залитых в вискозиметр 200 см³. В этом случае вязкость принято называть «вязкость по малой воронке» с условным обозначением T_{100} . В отличие от водных буровых растворов при работе с ГЭР промывать воронку необходимо дизельным топливом, так как вода не обеспечивает очистку калиброванной трубки от грязи.

Для ГЭР, так же как и для любой системы РУО, характерны повышенные значения условной вязкости (в несколько раз выше, чем для системы на водной основе). Это объясняется следующим образом: во-первых, вязкость дисперсионной среды РУО, представляющего собой растворы битума и высокомолекулярных ПАВ в углеводородной среде, намного выше вязкости водных растворов химических реагентов, ПАВ и солей; во-вторых, объемное заполнение ГЭР дисперсной фазой (вода, твердые частицы), как правило, намного выше, чем для буровых растворов на водной основе; в-третьих, вязкостные свойства стабилизирующих слоев дисперсной водной фазы ГЭР имеют высокие значения. Условная вязкость ГЭР в значительной степени зависит от содержания дисперсной фазы, и в первую очередь от водосодержания (рис. 17). Увеличение условной вязкости с ростом водосодержания — характерная особенность ГЭР, определяющая и способ регулирования этого параметра. Снизить условную вязкость наряду с уменьшением водосодержания можно и добавлением углеводородной фазы (дизельное топливо, нефть).

§ 3. ФИЛЬТРАЦИЯ

Фильтрация (Φ , см³) — параметр, определяемый объемом жидкой фазы, отфильтровавшейся из ГЭР под действием перепада давления за 30 мин. Для ускорения замера параметра можно измерить объем фильтрата через 7,5 мин и увеличить его в 2 раза. В отличие от водных систем фильтрат ГЭР представлен углеводородным раствором ПАВ. Фильтрация может быть измерена в статических и динамических условиях, при нормальных и повышенных температурах и перепадах давления. В промысловых и лабораторных условиях в большинстве случаев фильтрация измеряется в статических условиях при температуре 20°C при перепаде давления на фильтре 98 кПа. Для этих целей служат стандартные приборы ВМ-6, ФПЛ-1, ВГ-1М. Измерение фильтрации ведется так же, как и измерение водоотдачи глинистых растворов, с той лишь разницей, что бумажный фильтр перед началом работы смачивается не водой, а дизельным топливом.

Для измерения фильтрации в динамических условиях при повышенных перепадах давлений (до 4,9 МПа) и температурах (до

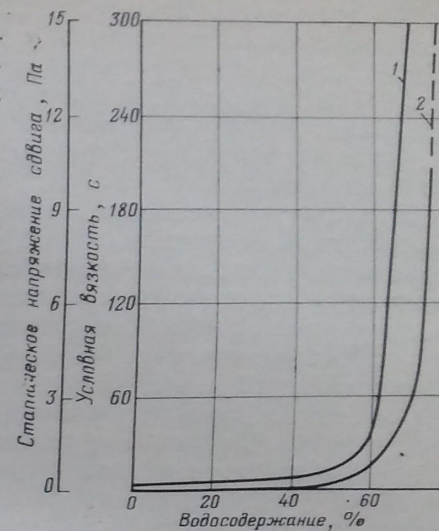


Рис. 17. График изменения условной вязкости (1) и СНС (2) от водосодержания

200°C) используют фильтр-пресс ПФП-200, представляющий собой автоклав с вмонтированными в него мешалкой, устройством для подъема давления и фильтр-камерой. Фильтрация, как и водоотдача, определяет характер взаимодействия бурового раствора с проходными горными породами и коллекторами нефти и газа.

Характер взаимодействия фильтрата РУО с горными породами отличается от водных систем. Углеводородная неполярная среда, представляющая основной компонент фильтрата, исключает гидратацию глиносодержащих горных пород, чем предотвращается ослабление стенок скважины, исключается отрицательное влияние фильтрата на коллекторские свойства пласта. Вместе с тем ГЭР обладает хорошей проникающей способностью за счет присутствия в нем углеводородорастворимых ПАВ. Он проникает в микротрещины горной породы, вследствие чего создаются благоприятные условия для проявления «расклинивающего эффекта». При этом, с одной стороны, улучшаются условия разрушения забоя скважины и интенсифицируется процесс бурения, с другой — создаются предпосылки для ослабления ствола скважины. Последнее следует учитывать при использовании углеводородных систем для бурения неустойчивых сильно перемятых аргиллитоподобных пород, особенно с большими углами падения.

С точки зрения качества вскрытия продуктивного коллектора механизм взаимодействия фильтрата ГЭР с пластовым флюидом отличается от механизма взаимодействия фильтрата, имеющего водную основу. Проникая в поры, он снижает проницаемость коллекторов, содержащих воду, и сохраняет естественные фильтрационные характеристики нефтесодержащих коллекторов. При контроле фильтрации важно оценить не только количественную величину параметра, но и его качественный состав: представлен он углеводородной фазой, эмульсией или водной фазой. Качественная характеристика фильтрата позволяет оценить состояние дисперсной фазы, а при моделировании забойных условий и агрегативную устойчивость ГЭР. Рассмотрим наиболее характерные примеры оценки состояния ГЭР по его фильтрату.

А. Фильтрат представлен чистой углеводородной фазой. Это свидетельствует о хорошей стабилизации водной фазы, дисперсность которой превышает размер каналов фильтрующего элемента. Корка при этом представляет собой высоковязкую смесь высококонцентрированной эмульсии с частицами высокодисперсной твердой фазы. Б. Фильтрат представлен смесью углеводородной фазы и эмульсии. Это свидетельствует о хорошей стабилизации водной фазы, дисперсность которой соизмерима с размером каналов фильтра. В. Фильтрат представлен эмульсией В/М. Система характеризуется как высокостабильная, а дисперсность водной фазы чрезвычайно высокая. Дисперсность твердой фазы не обеспечивает создания непроницаемой для водной фазы преграды. Г. В фильтрате имеются следы воды. Это свидетельствует о недостаточной стабилизации водной фазы. Такой раствор требует дополнительной стабилизации. Д. Фильтрат представлен водой со следами эмуль-

сии и углеводородной фазы. Раствор находится на грани фазового обращения.

Хорошо стабилизированные и структурированные ГЭР обладают сравнительно низкими значениями фильтрации. При температуре 20°C и перепаде давления 98 кПа фильтрация таких растворов находится в пределах 0,5—6 см³. Увеличение параметра до значений, превышающих 10 см³, свидетельствует о недостаточном структурировании и объемном заполнении системы дисперсной фазой. С повышением температуры и перепада давления фильтрация возрастает. Контролируя фильтрацию на стенде ПФП-200, по количественным и качественным характеристикам фильтрата можно оценить термостойкость той или иной рецептуры ГЭР (рис. 18).

Регулирование фильтрации ведется главным образом в сторону снижения параметра и осуществляется увеличением объемного заполнения системы дисперсной жидкой и твердой фазой, обработкой загустителями углеводородной дисперсионной среды и поддержанием высокой стабильности системы обработкой ПАВ. В случае водных систем наряду с водоотдачей важное значение имеет характеристика фильтрационной глинистой корки. Для РУО этот показатель не играет столь важного значения. Как правило, фильтрационная корка у этих систем прочная, плотная, относительно тонкая и представляет собой олеогель из желатинизированной гидрофобной эмульсии с повышенным содержанием активного высокодисперсного гидрофобизированного наполнителя.

Толщина корки зависит от соотношения диаметров фильтрационных каналов и глобул дисперсной водной фазы, а также от структурообразующих свойств дисперсионной среды. Величина корки подавляющего большинства ГЭР колеблется в очень узком диапазоне: от десятых долей миллиметра до 2—2,5 мм. В отличие от глинистых растворов, где стремятся уменьшить величину корки, в ГЭР регулирование ведется в сторону увеличения коркообразующих свойств. Достигается это обработкой раствора углеводородонабухающими веществами (асфальтенами, органоглинами и др.).

§ 4. РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГЭР

По реологическим свойствам все жидкости делятся на ньютоновские и неньютоновские. К первым относятся вода, истинные растворы веществ, некоторые продукты переработки нефти и др., законы течения которых хорошо описываются формулой Ньютона

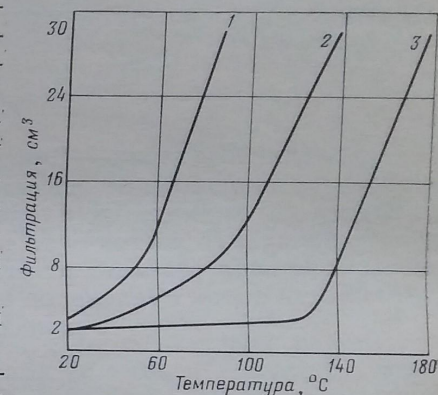


Рис. 18. График изменения фильтрации ГЭР от температуры:

1 — ГЭР на основе эмультала; 2 — то же + 3% высокоокисленного битума; 3 — ГЭР на основе укранина

$$\tau = \eta_{пл} \frac{dv}{dn}, \quad (II.1)$$

где τ — касательное напряжение, Па; $\eta_{пл}$ — коэффициент пластической вязкости, Па·с; dv/dn — градиент скорости по нормали, с⁻¹.

У ньютоновских жидкостей вязкость — постоянная величина (при конкретных условиях), а их течение начинается при минимальных касательных напряжениях. В отличие от них вязкость неньютоновских структурированных жидкостей (к ним относятся и буровые растворы на водной и углеводородной основе) есть величина переменная и зависит от градиента скорости. Законы течения неньютоновских систем хорошо описываются уравнением Шведова — Бингама

$$\tau = \tau_0 + \eta_{пл} \frac{dv}{dn}. \quad (II.2)$$

Уравнение Шведова — Бингама графически представляет собой прямую, отсекающую от оси напряжений отрезок, равный τ_0 — предельному динамическому напряжению сдвига, ее угловой коэффициент определяет постоянную пластическую вязкость $\eta_{пл}$, а реологическая кривая отсекает от оси абсцисс отрезок, равный τ_1 , представляющий собой предельное напряжение сдвига (рис. 19). Реологические свойства ГЭР, так же как и других систем буровых растворов, определяются предельными динамическим и статическим напряжениями сдвига, пластической и эффективной вязкостями.

Предельное статическое напряжение сдвига (θ , Па) характеризует прочность тиксотропной структуры раствора и определяется величиной касательных напряжений, при которых происходит ее разрушение. Параметр контролируется на приборах СНС-2, ВСН-3, РВР по той же методике, что и для растворов на водной основе.

Тиксотропность структуры (K_T) можно определить по формуле

$$K_T = \frac{\theta_{10} - \theta_1}{t_{10} - t_1}, \quad (II.3)$$

где t_{10} , t_1 — время замера СНС, с.

СНС для ГЭР имеет, как правило, более низкие значения, чем для глинистых растворов в тех же условиях, и в значительной степени зависит от объемного заполнения системы дисперсной фазой, основой которой является вода. Правильный выбор соотношения между водной и углеводородной фазами определяет возможность получения требуемых тиксотропных структур [41]. Особое значение следует придавать этому вопросу, если используемые для образования и стабилизации эмульсий поверхностно-активные веще-

ства не обладают структурообразующими свойствами. По мере увеличения содержания водной фазы структурные свойства ГЭР растут. Тенденция к увеличению СНС наблюдается при 65—67%, а наиболее интенсивный рост отмечается при водосодержании более 70% (см. рис. 17). Это хорошо согласуется с известным теоретическим положением, согласно которому плотной упаковке жестких шаров монодисперсной эмульсии соответствуют 74% содержания жидкой дисперсной фазы. Дальнейшее увеличение водосодержания ведет к деформации глобул и к замене точек соприкосновения плоскостями. Чем больше поверхность соприкосновения, тем заметнее выражена тиксотропная структура.

Предельное динамическое напряжение сдвига (τ_0 , Па) характеризует прочность структуры, разрушение которой необходимо для поддержания потока, и определяет степень отклонения реального раствора от ньютоновской жидкости. Предельное динамическое напряжение сдвига почти всегда больше статического и является условной величиной, определяемой графически или расчетным путем. Для измерения этого параметра, так же как для измерения пластической и эффективной вязкостей, используют приборы ВСН-3, «Реотест-2» или РВР. Предельные динамические напряжения сдвига для ГЭР в тех же условиях имеют, как правило, более высокие значения, чем для глинистых суспензий. Изучение закономерностей изменения предельного динамического сопротивления сдвига различных рецептур ГЭР, проведенное на приборе «Реотест-2», позволило установить, что если дисперсионная среда представлена ньютоновской жидкостью (например, дизельным топливом), отклонение системы в неньютоновскую область отмечается при водосодержании, превышающем 10% (рис. 20). Изменение τ_0 происходит примерно одинаково для пресной и минерализованной воды и зависит прежде всего от водосодержания. В общем виде эта зависимость может быть описана уравнением

$$\tau_0 = A + B e^{KC}, \quad (II.4)$$

где A — коэффициент, зависящий от реологических свойств дисперсионной среды (для дизельного топлива $A = 0$), Па; B , K — коэффициенты, зависящие от степени дисперсности водной фазы (для ГЭР на основе дизельного топлива и углямина $B = 1$, $K = 0,0515$); C — объемная процентная концентрация водной фазы.

Пластическая вязкость ($\eta_{пл}$, Па·с) характеризует со-

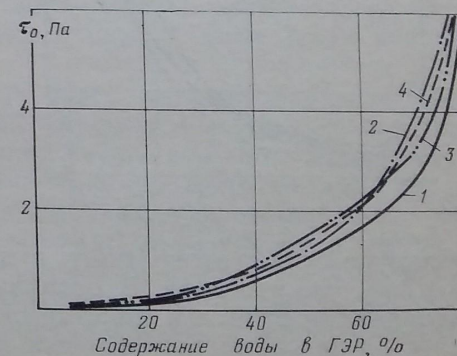


Рис. 20. График изменения предельного динамического напряжения сдвига ГЭР от водосодержания:

1 — водная фаза представлена пресной водой; 2 — водная фаза представлена 30%-ным раствором CaCl_2 ; 3 — водная фаза представлена насыщенным раствором NaCl ; 4 — водная фаза представлена 30%-ным раствором KCl

противление течению бурового раствора. Получить ее можно расчетным путем или графически по формуле

$$\eta_{пл} = B \frac{\Phi_2 - \Phi_1}{n}, \quad (11.5)$$

где B — константа прибора, на котором производится замер, Па; Φ_1, Φ_2 — углы закручивания (определяются графически), рад; n — скорость сдвига, рад/с.

Значение пластической вязкости для ГЭР выше, чем для глинистых растворов, и в основном зависит от водосодержания. Так, для ГЭР на основе дизельного топлива значительный рост ее наблюдается после 50—60% (рис. 21).

Эффективная вязкость (η'_s , Па·с) представляет собой величину, приведенную к вязкости некоторой истинной жидкости, и ха-

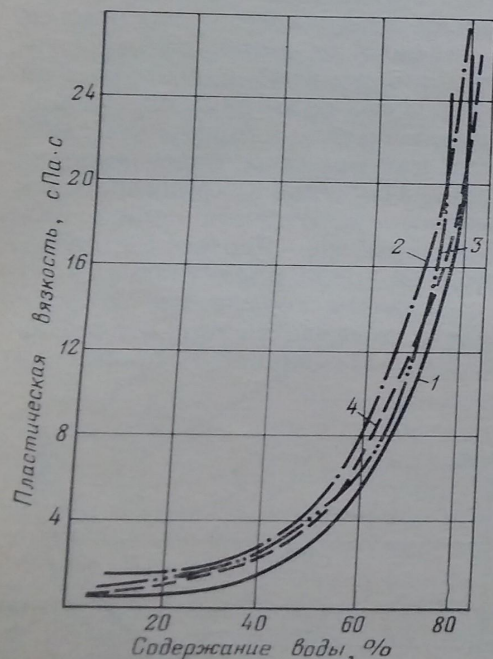
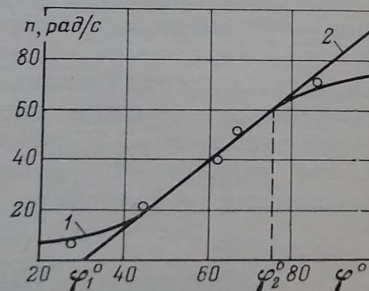


Рис. 21. График изменения пластической вязкости ГЭР от водосодержания (при скорости сдвига 145 с⁻¹): 1 — водная фаза представлена 30%-ным раствором CaCl₂; 2 — водная фаза представлена пресной водой; 3 — водная фаза представлена 30%-ным раствором KCl; 4 — водная фаза представлена насыщенным раствором NaCl

Рис. 22. Реологическая кривая в координатах n — φ

1 — кривая, построенная по опытным точкам; 2 — прямая для расчета $\eta_{пл}$ и τ_0



актеризует сумму вязкостного и прочностного сопротивлений течению бурового раствора. В отличие от предельного динамического напряжения сдвига и пластической вязкости эффективная вязкость с увеличением касательных напряжений снижается. Определить ее можно графически или расчетным путем по формуле

$$\eta'_s = B \frac{\Phi_2}{n}, \quad (11.6)$$

где B — константа прибора, Па; n и Φ_2 определяются графически по схеме (рис. 22).

При высоких скоростях сдвига значения эффективной вязкости

ГЭР сопоставимы с глинистыми растворами. Реологические свойства ГЭР зависят от вязкостных свойств дисперсионной среды, свойств дисперсной водной фазы (объемного содержания, характера распределения глобул по размеру, степени минерализации и др.), свойств ПАВ, обеспечивающих эмульгирование и стабилизацию, толщины созданных им межфазных защитных слоев и их реологические свойства и др.) и свойств твердой дисперсной фазы (концентрация, степень дисперсности, характер поверхности и ее взаимодействия с жидкими фазами и ПАВ). Ниже будет рассмотрен каждый из перечисленных выше факторов. Однако следует иметь в виду, что все эти факторы, как правило, действуют в сочетании друг с другом и конечный результат может существенно отличаться от суммы отдельно взятых факторов.

Дисперсионная среда ГЭР может быть представлена различными углеводородными жидкостями. Чем выше ее вязкость, тем более повышенные значения имеют и реологические параметры системы. В углеводородной фазе растворяются ПАВ, в ней же находится основная часть твердых мелкодисперсных наполнителей. Если в результате этих добавок дисперсионная среда приобретает свойства неньютоновской жидкости, то ГЭР в еще большей степени будет проявлять эти свойства, даже при малом содержании водной фазы. Так, в ГЭР на основе дизельного топлива существенное отклонение от законов течения ньютоновской жидкости будет только при значительном содержании водной фазы, превышающем 40% (см. рис. 20).

Эмульсии на основе загущенных нефтей, дисперсионная среда которых представлена неньютоновской жидкостью, при таком же водосодержании становятся малоподвижными. Поэтому при использовании в качестве углеводородной фазы высоковязких нефтей или известково-битумного раствора (ИБР) оптимальное водосодержание подбирается в каждом конкретном случае и чаще всего не превышает 35%.

Необходимо учитывать и тот факт, что вязкость углеводородной фазы в достаточно больших объемах и в тонкой межфазной пленке неодинакова. В последнем случае наблюдается существенное увеличение вязкости. В высококонцентрированных ГЭР глобулы разделены очень тонкими пленками углеводородной фазы, вязкость которых значительно превышает вязкость последней. Это и ведет к росту реологических параметров ГЭР. На вязкость дисперсионной среды оказывают существенное влияние давление и температура (рис. 23). Изменение вязкости с давлением носит экспоненциальный характер:

$$\eta_p / \eta_0 = e^{Kp}, \quad (11.7)$$

где η_0 и η_p — вязкость углеводородной фазы в нормальных условиях и при давлении p ; K — постоянная, зависящая от компонентного состава углеводородной фазы.

Эта зависимость действительна в пределах от 1—70 МПа. При

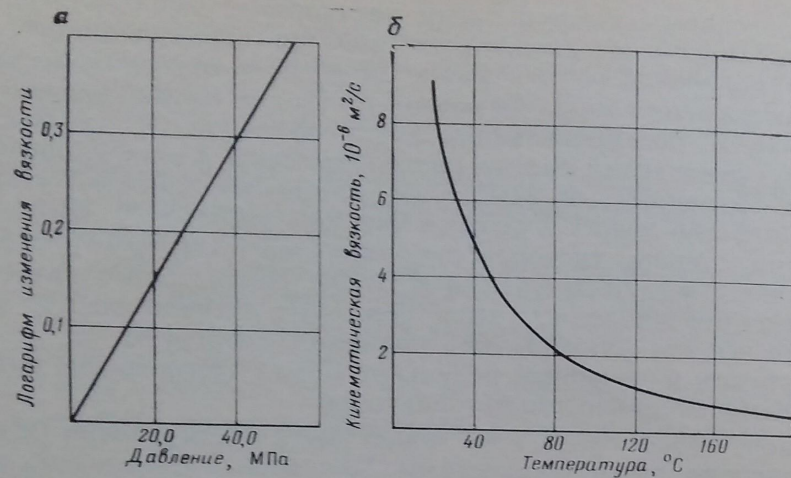


Рис. 23. График влияния давления (а) и температуры (б) на изменение вязкости дизельного топлива

более высоких давлениях интенсивность изменения вязкости меняется и может быть определена известными методами. Изменение вязкости от температуры для тех же сред описывается уравнением

$$\eta_t/\eta_0 = 10^{\frac{C}{t-t_0}}, \quad (\text{II.8})$$

где η_0 и η_t — вязкости при температурах t_0 и t ; C — постоянная.

Для определения вязкости системы в условиях, соответствующих определенному значению температуры и давления, можно пользоваться зависимостью, полученной нами при обработке результатов экспериментальных исследований, проведенных Б. Синхом [48]:

$$\eta = A - B \ln t + (C - D \ln t) p + (E - K \ln t) p^2, \quad (\text{II.9})$$

где A, B, C, D, E, K — постоянные; зависящие от компонентного состава углеводородной фазы. Так, для чистого дизельного топлива эти коэффициенты равны: $A=0,75$; $B=0,14$; $C=0,0085$; $D=0,001615$; $E=6 \cdot 10^{-5}$; $K=115 \cdot 10^{-6}$. При этом η — в сПа·с, p — в МПа, t — в °C. Естественно, что эти зависимости сохраняются и для ГЭР. Следует, однако, учитывать, что при повышении температуры, наряду со снижением вязкости дисперсионной среды, на систему в целом оказывает влияние и уменьшение вязкости межфазных защитных слоев, а следовательно, и возможное при этом укрупнение глобул. Так, вязкость ГЭР на основе дизельного топлива и укрании при увеличении температуры от 20 до 75°C снижается в 3—5 раз (рис. 24), в то время как вязкость дизельного топлива в тех же условиях снижается в 2,5—3 раза. Дисперсная водная фаза оказывает сильное влияние на реологические параметры. Как уже

отмечалось выше, наиболее существенным фактором при этом является водосодержание. Если предположить, что ГЭР представляет собой монодисперсную эмульсию воды в углеводородной фазе, соотношение между радиусом глобулы, расстоянием между их центрами и концентрацией водной фазы выразится уравнением (1.4).

Расчеты, проведенные по этой формуле, показали (см. рис. 11), что при концентрации 10% расстояние между глобулами соизмеримо с диаметром последних, а при концентрации выше 20% — не превышает радиуса глобул. Это свидетельствует о том, что уже при 15—20%-ной концентрации обеспечивается хорошее объемное заполнение системы, даже с учетом того, что реальные ГЭР полидисперсны. По данным Шермана, относительное увеличение вязкости эмульсии В/М по отношению к дисперсионной среде в зависимости от водосодержания может быть выражено уравнением

$$\eta_{от} = \frac{\eta}{\eta_c} - 1 = aB + bB^2 + dB^3 + \dots, \quad (\text{II.10})$$

где η и η_c — вязкость эмульсии и дисперсионной среды; a, b, d — дополнительные константы, выбираемые в соответствии с рекомендациями Шермана [44]; B — относительное водосодержание.

Расчеты, проведенные по этой формуле при условии, что диаметры глобул воды находятся в пределах 1—3 мкм, позволили определить область относительного изменения вязкости $\eta_{от}$ (рис. 25). Эта зависимость действительно до концентрации 50%. При превышении этого значения степень роста $\eta_{от}$ существенно превышает значения, полученные по формуле (II.10), и трудно поддается прогнозированию. Эти данные достаточно хорошо согласуются с результатами наших исследований ГЭР на приборе «Реотест-2» (см. рис. 21). В процессе исследований установлена зависимость вязкости раствора и от минерализации водной фазы. В равных условиях вязкость ГЭР на основе пресной воды выше, чем у растворов на минерализованной воде. Колебания между минимальными (30%-ный раствор CaCl_2) и максимальными (пресная вода) значениями вязкости достигает 30—50%. Связано это, по-видимому, с

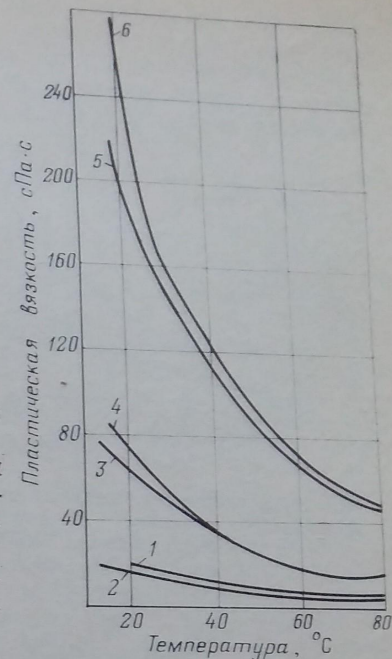


Рис. 24. График изменения пластической вязкости ГЭР от температуры:

1, 3, 5 — ГЭР с водосодержанием соответственно 30, 60 и 80% (насыщенный раствор NaCl); 2, 4, 6 — то же (пресная вода)

изменением структуры межфазного защитного слоя за счет частичного высаливания некоторых компонентов ПАВ.

На реологические параметры ГЭР существенное влияние оказывает и степень дисперсности водной фазы. С ростом дисперсности растет вязкость. Но и в этом случае, как показывают много-

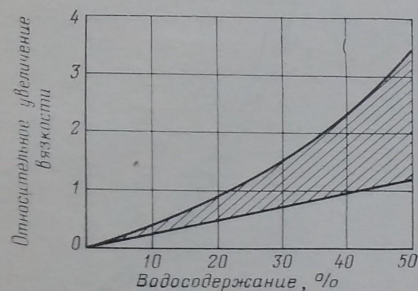


Рис. 25. Зависимость пределов относительного изменения вязкости от водосодержания

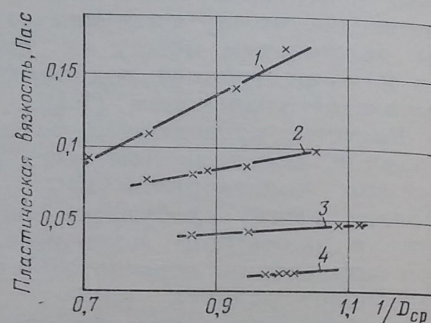


Рис. 26. График влияния размера глобул на пластическую вязкость эмульсии при 21°C для различных объемных концентраций (в %) дисперсной фазы (по Ф. Шерману):
1 — 18,35; 2 — 14,78; 3 — 10,1; 4 — 5,5

численные исследования [44], темп роста связан с концентрацией (рис. 26). Установлено, что при определенных условиях на вязкость эмульсии оказывает влияние вязкость дисперсной фазы [44]. Влияние это тем выше, чем ниже дисперсность. Объясняется это циркуляционными потоками внутри глобулы. Если же эмульсия высокодисперсна и межфазный защитный слой противодействует возрастанию межфазного поверхностного натяжения при увеличении площади поверхности, глобулы начинают вести себя как твердые сферы и отношение η_f/η_c (η_f — вязкость дисперсной фазы) не влияет на относительную вязкость. Так как практически все ГЭР представляют собой высокодисперсные системы (модальный диаметр наиболее низкодисперсного ГЭР на основе загущенной натровыми мылами нефти равен 6 мкм [41]), изменение вязкости водной фазы настолько слабо влияет на относительную вязкость раствора, что ею можно пренебречь.

Анализируя влияние ПАВ, выполняющих функции эмульгатора и стабилизатора ГЭР, на реологические свойства системы, следует отметить прежде всего их эмульгирующие свойства, обеспечивающие высокую дисперсность водной фазы. Так, в частности, две совершенно одинаковые эмульсии на основе дизельного топлива и насыщенного раствора NaCl, взятых в равных соотношениях, но с разными эмульгаторами, имеют неодинаковые реологические характеристики (рис. 27). Эмульсия, в которой в качестве эмульгатора использовался эмультал, имела более высокие реологические характеристики, чем аналогичная эмульсия на укримине и

ИКБ-2. Это объясняется тем, что эмультал имеет более низкое поверхностное натяжение на границе раздела фаз, чем укримин и ИКБ-2. Связь между поверхностным натяжением и дисперсностью описывается зависимостью

$$\frac{D_1}{D_2} \sim \sqrt{\frac{\sigma_1}{\sigma_2}}, \quad (\text{II.11})$$

где D_1, D_2 — диаметр глобул.

Изменением дисперсности можно объяснить и установленное Ф. Шерманом влияние концентрации ПАВ на вязкость эмульсии [44].

Наиболее сильно заметно влияние концентрации ПАВ на вязкость высококонцентрированных эмульсий, у которых расстояние между глобулами соизмеримо с толщиной межфазных защитных слоев. По мере повышения концентрации ПАВ вязкость их возрастает как вследствие донасыщения самого защитного слоя, так и вследствие мицеллообразования в тонких прослойках дисперсионной среды. Применительно к ГЭР последнее может быть конкретизировано как преимущественное влияние на реологию системы ПАВ с более развитой углеводородной частью молекулы.

Твердая фаза в ГЭР оказывает на его реологические свойства такое же сильное влияние, как и дисперсная водная фаза. Выше уже отмечалось, что малые по размерам глобулы обладают свойствами твердой фазы. Проводя дальнейшую аналогию, можно констатировать, что дисперсность и концентрация твердой фазы также способствуют изменению реологических параметров. Об этом наглядно свидетельствуют результаты исследований, представленные на рис. 28. Они показывают, что с увеличением дисперсности твердой фазы и ее концентрации вязкость системы возрастает. Иными словами, с увеличением общей поверхности наполнителя растут реологические и тиксотропные свойства. Но не только количественные характеристики следует при этом учитывать. Не менее важна качественная характеристика наполнителя, связанная с природой его поверхности. Частицы с гидрофильной поверхностью связываются в основном с водной фазой и диспергируются в ней, а частицы с гидрофобной поверхностью — наоборот. Переходя в водную фазу, гидрофильный наполнитель способствует укрупнению глобул, что ведет к снижению реологических параметров и стабильности эмульсии. Гидрофобный наполнитель, распределенный в углеводородной среде и на границе раздела со стороны углеводородной фазы, способствует повышению реологических параметров ГЭР.

Реологические характеристики ГЭР находятся в определенной

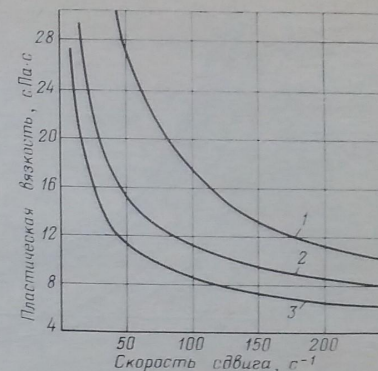


Рис. 27. Характер изменения пластической вязкости ГЭР в зависимости от типа эмульгатора:
1 — эмультал; 2 — укримин; 3 — ИКБ-2

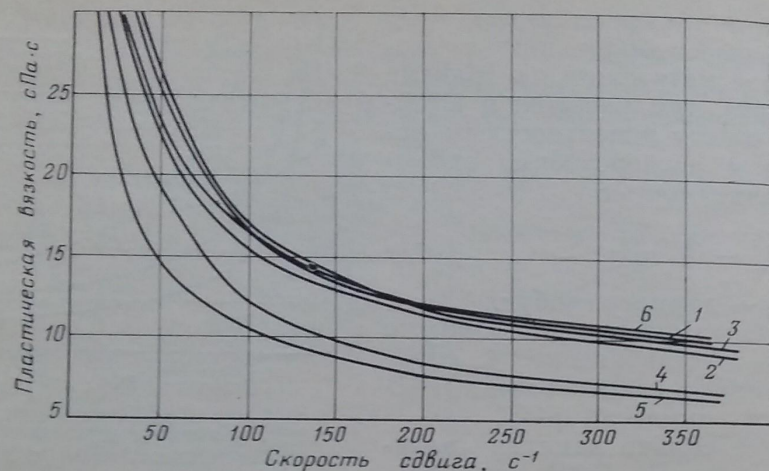


Рис. 28. График изменения пластической вязкости ГЭР от содержания твердой фазы:

1 — 20% гидрофобного мела; 2 — 20% мела; 3 — 20% барита; 4 — 20% глинопорошка; 5 — 0,2% МАС-200; 6 — 0,5% МАС-200

зависимости и от стабильности системы. По мере снижения стабильности ГЭР интенсифицируются процессы коалесценции и укрупнения глобул, что ведет к уменьшению суммарной межфазной поверхности. При этом вязкость, естественно, снижается. Таким образом, основным методом регулирования реологии следует считать изменение фазового соотношения. При этом необходимо учитывать, что изменение фазового соотношения влечет за собой изменение концентрации ПАВ и отдельных параметров раствора, а в случае разжижения дисперсионной среды может иметь место и седиментационная нестабильность. Поэтому любой обработке ГЭР на буровой должны предшествовать лабораторные испытания, определяющие концентрацию, порядок введения химических реагентов и связанные с этим изменения основных параметров ГЭР.

§ 5. ЭЛЕКТРОСТАБИЛЬНОСТЬ

Электростабильность (U , В.) — параметр, характеризующий устойчивость ГЭР к фазовому обращению, определяемый величиной напряжения на электродах при протекании между ними определенного по величине тока утечки [19]. Этот метод позволяет быстро и оперативно оценить агрегативную стабильность ГЭР. Аналогов ему при контроле свойств буровых растворов на водной основе и безводных РУО не имеется. Электростабильность в качестве параметра, характеризующего состояние ГЭР, в нашей стране начал широко использоваться сравнительно недавно. В связи с этим до настоящего времени еще нет единого стандарта и методики его определения. В разных районах страны применяют свои приборы, конструктивные особенности которых отличаются друг от

друга, поэтому для одних и тех же систем ГЭР получаются несопоставимые значения электростабильности. Нет единого мнения и о физической природе электростабильности.

В ряде работ предлагается устойчивость ГЭР к фазовому обращению определять напряжением пробоя, при котором происходят коалесценция глобул и образование моста проводимости, другие авторы считают, что при определении электростабильности мост проводимости не образуется, а измеряемые напряжения далеки от значений электропробоя [12, 42]. Поэтому остановимся более подробно на физической сущности электростабильности.

Работами Г. И. Сканава установлено, что пробой жидких диэлектриков в значительной степени зависит от содержания посторонних включений, в том числе и от водосодержания. Даже незначительное содержание воды в трансформаторном масле ведет к резкому снижению напряжения пробоя. Последующее увеличение концентрации водной фазы, вплоть до насыщения, не ведет к дальнейшему сколько-нибудь значительному снижению пробоя. Пробой жидких диэлектриков связан с образованием моста проводимости. Применительно к ГЭР мост проводимости появляется при напряжении, обеспечивающем взаимодействие глобул с силой, превышающей прочность межфазных защитных слоев, что ведет к коалесценции глобул воды. Появление моста проводимости ведет к резкому возрастанию в цепи тока при неизменной напряженности поля, сильному разогреву проводящего канала и мгновенному его испарению, сопровождающемуся микровзрывом. Сила взаимодействия между глобулами воды описывается формулой Пирса

$$F = 4 \pi E^2 \epsilon r^2 f(r/d), \quad (II.12)$$

где F — сила взаимодействия глобул, Н; E — напряженность поля, В/см; ϵ — диэлектрическая постоянная; d , r — расстояние между центрами глобул и их радиус, см.

Если знать величину F , при которой происходит коалесценция, то по формуле (II.12) можно рассчитать соответствующую пробойную величину напряженности поля. Величину F можно определить по методике Б. И. Броунштейна путем центрифугирования ГЭР до появления видимых следов воды. Для ГЭР с равным соотношением углеводородной (дизельное топливо) и водной (насыщенный раствор CaCl_2) фаз, стабилизированной уранином, $F=0,34-0,44$ нН, что соответствует напряженности поля 1,8—2,2 кВ/см.

Испытания на стандартном стенде АММ-70 (ГОСТ 12022—76) сравнительно слабого ГЭР на основе нефти, загущенной натровыми мылами, с водосодержанием 50% показали, что пробой наступает при напряженности поля 3,4 кВ/см, а в эмульсиях на основе дизельного топлива и уранина — при 8 кВ/см. Пробой ГЭР на основе известково-битумного раствора, по данным Н. Ф. Побежимова и А. П. Проскурина, наступает при напряженности поля более 250 кВ/см. Естественно, что работать с таким напряжением пробоя нецелесообразно и создавать приборы по контролю напряжения пробоя нецелесообразно. В слабых полях эмульсии обладают катодной

(молионной) проводимостью, величина которой зависит от концентрации дисперсной фазы, размеров глобул воды и др. Наибольшие значения проводимости имеют эмульсии, у которых расстояние между центрами глобул приближается к их диаметру. При этом дипольное поле глобул становится гораздо больше наложенного, чем и объясняется резкий рост проводимости. Именно этому условию и отвечает большинство рецептов ГЭР.

При наложении электрического поля начинается упорядоченное движение глобул и частичное их агрегирование, что ведет к возрастанию проводимости. Процесс этот протекает во времени. Поэтому каждый раствор имеет свою вольт-амперно-временную характеристику (рис. 29). При снятии этой характеристики было отмечено, что кривая *oase* характеризует плавное медленное повышение напряжения на электродах. Она не лежит в плоскости UoI , так как на подъем напряжения до любой из точек задалживается время. Однако затраты времени невелики и практически можно считать, что кривая *oase* совпадает со своей проекцией на плоскость UoI . Если в процессе подъема напряжения остановится в любой из точек (*a*, *c*, *e*), величина силы тока I становится уже функцией времени (кривые *ab*, *cd*, *ek*). При этом темп роста величины тока зависит от величины U_{const} . Если $U_e > U_a$, на-

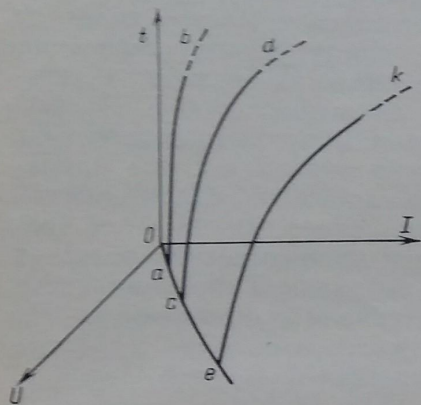


Рис. 29. Вольт-амперно-временная характеристика ГЭР

растание тока во времени из точки *e* (кривая *ek*) будет более интенсивным, чем из точки *a* (кривая *ab*).

Исследования различных рецептов ГЭР показали, что всем им соответствуют различные вольт-амперно-временные характеристики. Если замер тока при этом производится в момент достижения определенного напряжения, можно пренебречь временной зависимостью. Задавшись сравнительно низкими значениями тока, можно ограничить и величину рабочего напряжения, что позволяет упростить схему прибора и сделать его безопасным в работе. Следует отметить, что именно такой методики контроля величины тока придерживаются в большинстве районов, где этот метод используется для контроля состояния ГЭР, хотя и называют его «пробой», что по-видимому, является следствием прямого перевода термина «breakdown», фигурирующего при характеристике аналогичного параметра в американской технической литературе. Вместе с тем в трудах американского нефтяного института (АНИ) он расшифровывается как напряжение, соответствующее протеканию в цепи определенного тока.

Обобщая изложенное выше, можно заключить, что в отличие

от «пробоя», требующего создания полей высокой напряженности, проводимость может быть проконтролирована при любой напряженности. Следовательно, и приборы для ее контроля могут работать на режимах, близких к электробытовым приборам. Вместе с тем следует отметить, что проводимость связана со стабильностью ГЭР корреляционной зависимостью, в то время, как «пробой» — функциональной. Однако, учитывая необходимость контроля электростабильности в полевых условиях и безопасности работы, целесообразно для оценки агрегативной стабильности ГЭР использовать приборы, принцип действия которых основан на проводимости.

На практике контроль электростабильности ведется по проводимости ГЭР, хотя и называют его «пробоем». При исследовании электростабильности различных ГЭР отмечена зависимость, согласно которой при низких значениях силы электрического тока (0,5—1 мА) изменения электростабильности не превышают 20 %, а при превышении этого значения (1—26 мА) достигают 40—47 % (рис. 30, а). Поэтому более целесообразно использовать интервал с низкими значениями силы электрического тока. На величину электростабильности влияет и скорость повышения напряжения на электродах (рис. 30, б). Для подавляющего большинства рецептов ГЭР отмечается стабилизация значений напряжения в интервале скорости 20—40 В/с. Этот интервал — наиболее приемлем для контроля, тем более, что он легко достигается как при

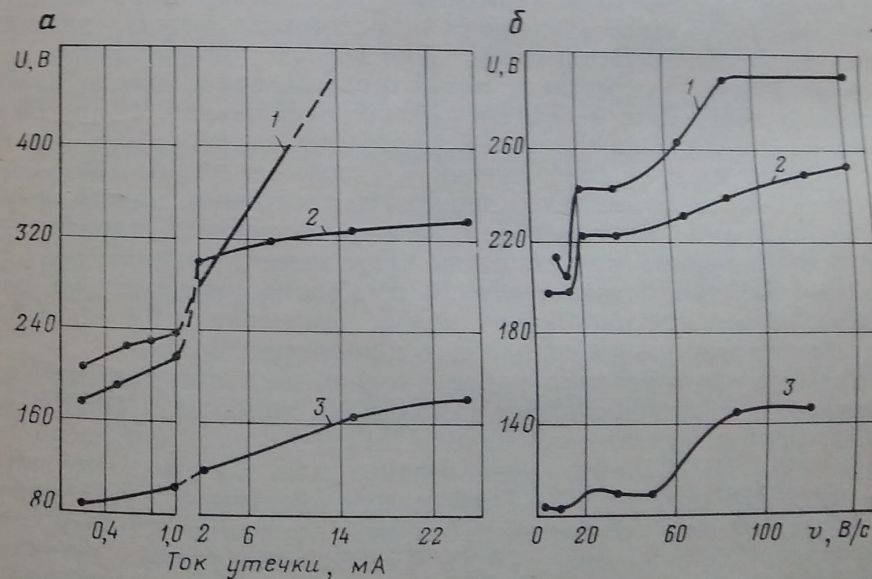


Рис. 30. Зависимость электростабильности ГЭР от величины тока (а) и скорости повышения напряжения на электродах (б):
1 — ГЭР на основе нефти и 5%-ного водного раствора CaCl_2 в соотношении 1:1; 2 — ГЭР на основе 4%-ного раствора укринна в дизельном топливе с пресной водой в соотношении 1:1; 3 — ГЭР на основе 15%-ного раствора СГ в дизельном топливе с пресной водой в соотношении 1:1

Влияние типоразмера электродов на электростабильность ГЭР
(расстояние между электродами 3,2 мм)

Таблица 8

Состав ГЭР	Типоразмер электродов				
	диски диа- метром, мм		шары диа- метром, мм		иглы диамет- ром 0,5 мм
	10	20	8	12,7	
	Электростабильность, В				
Нефть — 48% + натровое, мыло — 2% + 5% - ный водный раствор CaCl ₂ — 50%	260	235	476	420	576
Дизельное топливо — 46% + укра- мин — 4% + пресная вода — 50%	245	215	350	260	410
Дизельное топливо — 35% + смесь гудронов жирных кислот — 15% + + пресная вода — 50%	130	105	155	140	280

ручной регулировке, так и при автоматической. Существенное влияние на величину электростабильности оказывают форма и размер электродов (табл. 8).

Наибольшая величина напряжения соответствует иглам диаметром 0,5 мм. Далее, по степени уменьшения напряжения, идут шары диаметром 8 мм, 12,7 мм, диски диаметром 10 мм и 20 мм. Электроды должны быть изготовлены из нержавеющей металла. Зависимость электростабильности от расстояния между электродами носит линейный характер. При выборе оптимального расстояния следует учитывать, с одной стороны, возможность максимального понижения величины рабочих напряжений, с другой — возможность легкой очистки электродов от высоковязких эмульсий. Исходя из этих соображений и используя данные зарубежной практики, целесообразно принимать расстояние между электродами 3,2 мм. Таким образом, можно определить параметр — электростабильность как величину напряжения, подаваемого на дисковые электроды диаметром 20 мм, расположенные на расстоянии 3,2 мм, при протекании между ними тока в 0,8—1 мА и при скорости повышения напряжения в пределах 20 В/с.

Для исследовательских работ и оснащения специальных лабораторий в настоящее время используют приборы ИГЭР-1 и ПЭС-2. Полуавтоматический прибор ИГЭР-1, разработанный институтом ТатНИПИнефть, предназначен для замера электростабильности ГЭР при токе 3—7 мА между дисковыми электродами диаметром 10 мм, расположенными на расстоянии 3,2 мм, при приращении напряженности 20 ± 2 В/с. Разработанный авторами полуавтоматический прибор ПЭС-2 предназначен для замера электростабильности ГЭР по величине напряжения на электродах диаметром 20 мм, расположенных на расстоянии 3,2 мм, при протекании между ними тока 1 мА. Подъем напряжения производится вручную со скоростью приращения напряжения 20 ± 5 В/с. Электростабильность замеряется в условиях, характеризую-

щих состояние ГЭР на поверхности при атмосферном давлении и комнатной температуре. Тем не менее этот параметр позволяет достаточно надежно контролировать текущее состояние бурового раствора. Многолетняя практика работы с ГЭР свидетельствует о том, что, как правило, при электростабильности более 150 В (по прибору ПЭС-2) раствор стабилен, не проявляет склонности к фазовому обращению и не требует дополнительной обработки стабилизаторами. Этот параметр позволяет хорошо контролировать интенсивность эмульгирования системы (рис. 31, а), изменение фа-

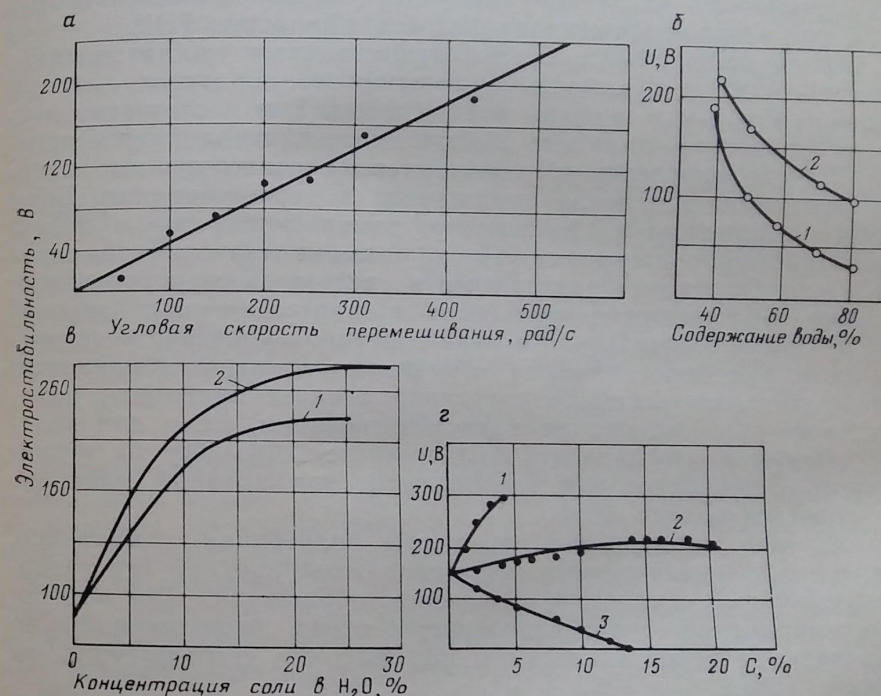


Рис. 31. Характер изменения электростабильности ГЭР:
а — от интенсивности эмульгирования; б — содержания водной фазы и эмульгатора: 1 — 1% укрaинина; 2 — 1,5% укрaинина; в — степени минерализации водной фазы: 1 — NaCl; 2 — CaCl₂; г — содержания твердого наполнителя: 1 — MAC-200; 2 — мел; 3 — бентонитовый глинопоршок

зowego соотношения (рис. 31, б), изменение степени минерализации водной фазы (рис. 31, в) и концентрации ПАВ (рис. 31, г). В соответствии с этими зависимостями и ведется регулирование электростабильности ГЭР: для увеличения электростабильности система обрабатывается ПАВ-стабилизаторами, изменяется фазовое соотношение в сторону увеличения содержания углеводородной фазы, повышается минерализация водной фазы и эмульсия стабилизируется высокодисперсными активными наполнителями.

ГЭР можно использовать в качестве задавочных жидкостей

при перфорационных работах, где система подвергается воздействию высоких мгновенных давлений. Проведенные в институте ТатНИПИнефть исследования показали, что при взрыве электростабильность их падает более чем в 2 раза. Поэтому рекомендуется использовать при перфорации ГЭР, электростабильность которых превышает 250 В (по ИГЭР-1).

§ 6. ТЕРМОСТОЙКОСТЬ

Термостойкость (T_p , °C) — параметр, характеризующий температуру, при которой происходит фазовое обращение ГЭР.

Контроль параметра должен осуществляться в автоклавах, обеспечивающих возможность повышения температуры, превышающей температуру кипения водной фазы. Как в отечественной, так и в зарубежной практике [3] параметр контролируется прогревом ГЭР до определенной температуры с последующим контролем его состояния после охлаждения и перемешивания. Если фазового обращения не произошло, замер повторяют с новой порцией раствора, прогревая его до больших значений температуры и т. д. Однако лабораторными исследованиями установлено, что даже полностью расслоившийся в процессе термостатирования ГЭР после охлаждения и перемешивания удается восстановить, хотя и с более низкими значениями электростабильности. Поэтому контроль фазового состояния следует проводить непосредственно при температуре термостатирования. Если для контроля параметра использовать фильтр-пресс ПФП-200, то термостойкость определяется как температура, при которой начинает фильтроваться водная фаза.

Выше, при рассмотрении параметра фильтрация, отмечалось, что присутствие в фильтрате воды свидетельствует об агрегативной неустойчивости раствора и фазовом обращении. Для контроля этого параметра можно использовать стенд, позволяющий контролировать электростабильность при высоких температурах и давлениях [38].

Исследованиями установлено, что термостойкость ГЭР зависит от типа ПАВ и природы мелкодисперсного наполнителя. При использовании в качестве ПАВ жирных, смоляных кислот и их эфиров без дополнительной стабилизации термостойкость ГЭР не превышает 100°C. Алкилоламиды и имидозолины позволяют повысить термостойкость ГЭР до 160—180°C, а в сочетании с мелкодисперсным наполнителем, имеющим гидрофобную поверхность (МАС-200, органоглина), или с активным наполнителем, поверхность которого легко модифицируется адсорбирующимися из раствора ПАВ (например, карбонат кальция) — до 220°C и более [36] (рис. 32).

Фактор давления существенного влияния на электростабильность и термостойкость ГЭР не оказывает. Наиболее полно судить о термостойкости системы ГЭР можно при совместном сопоставлении результатов исследований раствора по динамике изменения

электростабильности и характеристике фильтрата, полученных при моделировании температурных условий. Необходимо иметь в виду, что необязательно растворы с высокой исходной электростабильностью имеют и более высокую термостойкость. Термостойкость ГЭР в основном зависит от того, насколько ПАВ, стабилизирующие систему, изменяют свои свойства при повышении температуры. Системы, стабилизированные мылами и эфирами, обладают гораздо меньшей термостойкостью, чем системы, стабилизированные амидами и имидозолинами. Хорошими термостабилизаторами ГЭР являются активные олеофильные наполнители. Гидрофильные наполнители способствуют снижению термостойкости. Таким образом, при необходимости повышения термостойкости ГЭР его следует обрабатывать термостойкими ПАВ, мелкодисперсными активными наполнителями или снижать водосодержание.

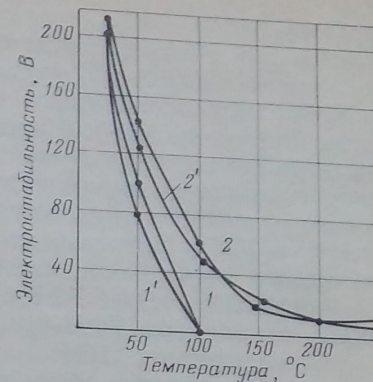


Рис. 32. Характер изменения термостойкости ГЭР:

1 — ГЭР на основе эмульгатора при атмосферном давлении; 1' — то же, при давлении 50 МПа; 2 — ГЭР на основе укранина с 10% мела при атмосферном давлении; 2' — то же, при давлении 50 МПа

§ 7. ВОДОСОДЕРЖАНИЕ

Водосодержание (B , %) — параметр, определяющий содержание воды в ГЭР. От величины водосодержания зависят практически все остальные параметры раствора: плотность, реологические свойства, электростабильность, термостойкость седиментационная стабильность, глиноёмкость и др. Этим параметром прежде всего характеризуется степень заполнения системы и в значительной степени определяется поведение раствора в различных условиях бурения. По изменению водосодержания в процессе бурения можно судить о наличии неявных водо-или нефтепроявлений.

Контроль водосодержания может быть проведен путем отгонки воды из смеси ГЭР и растворителя на приборе Дина и Старка (ГОСТ 1594—69Е). Отличительной особенностью замера водосодержания ГЭР по этой методике является то, что, поскольку ловушка прибора, в которую конденсируется вода, имеет объем только 10 см³, а водосодержание может быть 70% и более, для определения берется проба ГЭР объемом не более 10 см³. Для контроля водосодержания можно использовать метод связывания воды с гидритами щелочных металлов и карбидом кальция. При этом регистрируется количество выделившегося в процессе реакции газа и рассчитывается количество прореагировавшей воды. Этот метод применен для определения водосодержания ГЭР, и получены хорошие результаты [11].

Общий для обоих методов недостаток — необходимость использования аппаратуры из тонкостенного стекла, что делает практически невозможным применение их в полевых условиях. Для контроля водосодержания в полевых условиях авторами разработан индикатор ИВ-1. Принцип действия его основан на фиксации выделившегося в процессе химической реакции газа по величине давления в замкнутом пространстве. По прилагаемой к каждому прибору тарировочной прямой определяют водонасыщенность ГЭР. Погрешность измерений на индикаторе ИВ-1 не превышает погрешности прибора Дина и Старка. Определить компонентный состав ГЭР, включая содержание воды, можно также на приборе ТФН-1.

Водосодержание ГЭР — не постоянная величина в процессе бурения. Содержание воды в безводных РУО (например, ИБР, загущенная нефть) определяется исходной рецептурой, является практически постоянным (до 8—10 %) и, находясь на низком уровне, колеблется в сравнительно узком интервале. Рецептуры ГЭР, в которых водная фаза — один из главных, но не единственный наполнитель, допускают колебания этого параметра в широком диапазоне значений. С повышением степени объемного заполнения системы за счет твердой фазы во избежание ухудшения реологических свойств раствора водосодержание ГЭР уменьшается. Причем для плотности ГЭР в диапазоне 1,0—1,4 г/см³ можно придерживаться примерно равного соотношения между углеводородной и водными фазами, а по мере увеличения плотности водосодержание должно снижаться.

В процессе бурения в случае значительного насыщения ГЭР выбуренной породой или же специального введения твердой фазы в виде утяжелителя или активного наполнителя необходимое водосодержание системы определяется по формуле

$$V_{вф} = \frac{V_v (V_v + V_y) (\rho_2 - \rho_1)}{(V_v + V_y)^2 (\rho_2 - \rho_1) + \rho_1 (V_v + V_y) - V_v \rho_v - V_y \rho_y}, \quad (II.13)$$

где $V_{вф}$, V_v и V_y — соответственно необходимое водосодержание, исходное водосодержание согласно рецептуре, объем углеводородной фазы в относительных единицах; ρ_v , ρ_y , ρ_1 , ρ_2 — соответственно плотности воды, углеводородной фазы, ГЭР и твердой фазы, г/см³.

При контроле водосодержания следует всегда учитывать, что существующие методы замера параметра определяют водосодержание пресной воды и не учитывают объем растворенной в ней соли. Поэтому при работе с ГЭР, водная фаза которых представлена минерализованной водой, следует вводить соответствующую поправку на степень минерализации. С учетом этой поправки формула (II.13) примет вид

$$V'_{вф} = V_{вф} - \frac{k V_{вф}}{\rho_3}, \quad (II.14)$$

где $V'_{вф}$ — необходимое водосодержание с учетом минерализации; k — массовая концентрация соли; ρ_3 — плотность соли.

Для определения необходимого водосодержания ГЭР при изменении фазового состава удобно использовать построенные в соответствии с этими формулами номограммы [40]. И. Ш. Кувандыков рекомендует для определения объемного содержания минерализованной водной фазы (Ф) утяжеленного ГЭР отбирать пробу раствора (100 мл) и при перемешивании вводить в нее пресную воду до фазового обращения. При этом минерализованная водная фаза растворяется в водной среде полученной прямой эмульсии. Водный фильтрат отделяется от углеводородной фазы, определяется его плотность ($\rho_{ф}$) и отбирается навеска (G) для выпаривания. Полученный после выпаривания осадок взвешивается (g). Содержание минерализованной водной фазы определяют по формуле

$$\Phi = \frac{G B \rho_3 + Q (G - \rho_{ф} G + \rho_{ф} g)}{\rho_{ф} (G - g)}, \quad (II.15)$$

где ρ_3 — плотность ГЭР; B — водосодержание.

Использование ГЭР без учета изменяющихся условий бурения, отсутствие контроля водосодержания и его корректировки может привести к ухудшению технологических параметров системы и обращению фаз. Поэтому в случае необходимости изменения водосодержания следует учитывать, как при этом изменятся те или иные технологические свойства раствора и его стабильность. Увеличение водосодержания всегда вызывает рост значений реологических параметров ГЭР, и наоборот. Для уменьшения содержания воды в ГЭР добавляется расчетное количество углеводородной фазы, а для увеличения — водной. При этом должна сохраняться необходимая концентрация ПАВ в растворе.

§ 8. ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ ВОДНОЙ ФАЗЫ

Химический состав водной фазы определяет количество минеральных солей, растворенных в единице объема водной фазы ГЭР. Минерализация водной фазы оказывает существенное влияние на агрегативную стабильность системы, некоторые ее реологические свойства и на характер взаимодействия раствора с горными породами. Практика работы с ГЭР свидетельствует о том, что более стабильные системы, при прочих равных условиях, получаются на минерализованной воде. Для объяснения этого были проведены исследования по изменению поверхностного натяжения на границе раздела воды различной степени минерализации и дизельного топлива (таблица 9). В процессе исследований установлено, что минерализация водной фазы может в значительной степени изменить поверхностное натяжение на границе с углеводородной фазой. Это способствует лучшему эмульгированию водной фазы, получению более мелких по размеру глобул, а следовательно, и получению более устойчивых систем ГЭР.

Дополнительная стабилизация эмульсий происходит также за счет частичного высаливания ПАВ на границе раздела фаз и об-

Изменение поверхностного натяжения минерализованной водной фазы на границе с углеводородной фазой ГЭР

Таблица 9

Водная фаза	Поверхностное натяжение в мН/м при минерализации, %		
	0,0	5,0	20,0
На границе с дизельным топливом			
Вода с NaCl	22,55	22,67	22,74
Вода с CaCl ₂	22,55	15,15	16,03
На границе дизельного топлива с 2% укрaмина			
Вода с NaCl	6,17	—	4,89
На границе дизельного топлива с 4% укрaмина			
Вода с NaCl	5,43	—	4,34

разования мелкодисперсных твердых частиц, бронирующих глобулы воды. Для определения минерализации водной фазы (содержание ионов Ca^{++} , Na^+ , K^+ , OH^- , Cl^-) из эмульсии необходимо выделить воду. Один из методов разрушения ГЭР заключается в следующем. К 60 мл смеси бензина и изопропилового спирта, взятых в соотношении 6:1, добавляется 1 мл пробы ГЭР и 100 мл дистиллированной воды. Смесь тщательно перемешивается и переносится в делительную воронку. После расслоения водная фаза сливается в отдельную колбу. При расчете концентрации соли в ГЭР учитывают только реальное водосодержание системы. Контроль содержания ионов кальция, магния, натрия, калия, и хлора в водной фазе ведется по стандартным методикам, разработанным для буровых растворов на водной основе.

§ 9. АКТИВНОСТЬ ВОДНОЙ ФАЗЫ

Активность водной фазы (A_v) является относительной характеристикой степени связанности молекул воды и способности их взаимодействия с разбуриваемыми горными породами. Это взаимодействие происходит как вследствие осмотических процессов между водной фазой ГЭР и флюидом, насыщающим горную породу, так и вследствие непосредственного контакта глобул воды с гидрофильной горной породой. Интенсивность взаимодействия находится в непосредственной связи с водосодержанием, минерализацией водной фазы ГЭР и воды, содержащейся в горной породе (табл. 10).

Единой методики определения активности водной фазы нет, поэтому рассмотрим только некоторые методики, достаточно полно освещенные в периодической печати. Согласно одной из них, оценить активность водной фазы можно по количеству воды, сорбированной глинистой породой из замкнутого пространства над буровым раствором [4, 46]. Для этого навеску высушенной моло-

Осмотические давления, создаваемые ГЭР с различной концентрацией солей, на контакте со сланцем, насыщенным пресной водой

Таблица 10

Концентрация солей, г/л	Осмотическое давление, МПа (при 25°C)		Концентрация солей, г/л	Осмотическое давление, МПа (при 25°C)	
	NaCl	CaCl ₂		NaCl	CaCl ₂
52,6	—	34,3	226	295	—
55	46	—	250	—	400
100	—	75,5	268	398	—
105	96	—	307	—	640
149	151	—	357	—	955
182	—	206,0	400	—	1106
189	217	—	456	—	1676

той глиносодержащей породы помещают над раствором в герметичной закрытой емкости, например в эксикаторе. По изменению массы глинистой породы строится изотерма сорбции воды глинистой породой в зависимости от отношения давления насыщенного пара водной фазы раствора к давлению насыщения паров чистой воды (p/p_s). Этот метод контроля активности водной фазы может быть несколько видоизменен. Для этого определяется изотерма сорбции паров воды на бентонитовый глинопопорошок и привязывается к конкретной горной породе через емкость катионного обмена (метод МГК с применением метиленового голубого красителя или метиленовой сини), выраженную в количестве бентонита, эквивалентного 100 г исследуемого образца [1].

Второй метод [1] основан на исследовании характера взаимодействия бурового раствора с образцом горной породы при непосредственном контакте и заключается в следующем.

1. Образец породы высушивается, размалывается и просеивается через сито ($1,5 \times 1,5$ мм — $4,0 \times 4,0$ мм).

2. В сосуд емкостью 500 см³ заливается 350 см³ исследуемого раствора и засыпается 50 г подготовленной согласно пункту 1 породы.

3. В течение 16 ч образец обкатывается путем встряхивания на специальном устройстве.

4. Раствор с породой пропускается через сито $0,5 \times 0,5$ мм, после чего сито промывается для удаления мельчайших глинистых частиц.

5. Оставшиеся частицы породы сушатся, взвешиваются, и вычисляются потери.

6. Остаток породы вводится в 350 см³ водопроводной воды и обкатывается в течение 2 ч.

7. Повторно осаждают породу на сите, высушивают, взвешивают и вычисляют потери по отношению к первоначальной массе.

Этот метод позволяет судить не только о химического (гидростатического) давления водной фазы раствора, но и о степени механического (гид-

равлического) воздействия потока на стенки скважины. Исследование влияния различных солей и степени минерализации на активность водной фазы свидетельствует о высокой эффективности использования таких неорганических солей, как хлористый калий, хлористый кальций и ряд других (табл. 11).

Влияние неорганических солей на активность водной фазы по отношению к образцу, содержащему 55% монтмориллонита (при концентрации солей 43 кг/м³) [1]

Таблица 11

Соли	Величина показателя устойчивости частиц глинистого сланца, мас. %	
	после 16 ч обкатывания в водном растворе солей	после 2 ч обкатывания в водопроводной воде
Без соли	45,2	25,6
Насыщенный раствор хлористого натрия	75,2	25,8
Хлористый магний	66,6	30,8
Хлористый кальций	68,6	55,4
Сернокислый аммоний	69,4	66,6
Хлористый калий	73,4	69,8
Диаммоний фосфат	70,0	67,4

Отечественные и зарубежные исследователи рекомендуют для получения минимальной активности водной фазы ГЭР доводить концентрацию неорганических солей до оптимальных значений.

Изменение активности водной фазы ГЭР

Концентрация CaCl ₂ в водной фазе, %	0	10	15	20	25	30	35	40
A _в	1,0	0,94	0,9	0,83	0,74	0,63	0,52	0,39

Одновременно, по мере снижения активности водной фазы, удается получить и более стабильную эмульсию.

Наиболее целесообразно вводить соль в водную фазу ГЭР на стадии приготовления. При необходимости дообработки ГЭР в процессе бурения можно вводить соль непосредственно в циркулирующий раствор. При регулировании активности водной фазы целесообразно использовать один тип соли. В противном случае следует учитывать совместную растворимость солей для предотвращения рекристаллизации одной из них. При получении систем ГЭР для бурения в вечной мерзлоте требуется, чтобы водная фаза содержала вполне определенное количество солей. Эвтектические концентрации водорастворимых солей, например NaCl (23%), CaCl₂ (29,9%), ZnCl₂ (51%) в водной фазе максимально увеличивают ее устойчивость к замерзанию в условиях отрицательных температур соответственно до —21,2; —55 и —62°C. Чем ниже температура начала кристаллизации исходного раствора (т. е. чем выше его концентрация), тем больше воды переходит в твердую фазу после снижения температуры до эвтектической.

§ 10. ГЛИНОЕМКОСТЬ

Глиноемкость (Г, %) — параметр, характеризующий устойчивость ГЭР к попаданию гидрофильных наполнителей (выбуренной породы) и определяемый количеством бентонитового глинопопорошка, при введении которого происходит фазовое обращение системы. Для определения глиноемкости в ГЭР порционно вводится при перемешивании бентонитовый глинопопорошок с последующим измерением электростабильности до полного обращения фаз эмульсии (электростабильность равна 0). Глиноемкость различных рецептур ГЭР прежде всего зависит от типа ПАВ, содержащегося в системе, водосодержания и активности водной фазы. Наличие в растворе в избытке высокоэффективных ПАВ-гидрофобизаторов позволяет обеспечить их высокую глиноемкость. Некоторые рецептуры ГЭР настолько устойчивы к гидрофильному наполнителю, что обращение фаз не наблюдается до полной потери раствором подвижности. С уменьшением водосодержания и активности водной фазы глиноемкость системы увеличивается. Система ГЭР считается устойчивой к попаданию гидрофильного наполнителя, если глиноемкость ее не ниже 22,5 %.

§ 11. СОДЕРЖАНИЕ И СОСТАВ ТВЕРДОЙ ФАЗЫ

Содержание и состав твердой фазы позволяют определить характер разбуриваемого разреза и предопределить необходимую обработку ГЭР. Для контроля состава твердой фазы из пробы раствора определенного объема многократным разбавлением диэтильным топливом или керосином с последующим центрифугированием выделяется вся твердая фаза. Выделенный осадок отмывается спирто-бензольной смесью. После просушивания осадка при температуре +105°C до постоянной массы определяются его плотность и общее объемное содержание в растворе. Для определения количества водорастворимых солей навеска высушенной твердой фазы 3—5 г растворяется в дистиллированной воде (около 50 см³) в течение 0,5 ч при слабом нагревании. Осадок количественно переносится на фильтр, высушивается до постоянной массы и взвешивается. По разности масс находят количество водорастворимых солей.

Для определения карбонатов порция твердой фазы (3—5 г) растворяется в 15 %-ном растворе соляной кислоты. Во избежание интенсивного вспенивания и потери части твердой фазы кислота добавляется небольшими порциями. По выделению газа качественно судят о наличии карбонатов. Кислота вводится с избытком до полного прекращения реакции. После этого отфильтрованный осадок высушивают до постоянной массы и по разнице масс устанавливают содержание карбонатов.

§ 12. СЕДИМЕНТАЦИОННАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ

Седиментационная стабильность, так же как и для глинистых растворов, определяется по разности плотностей верхней и ниж-

ней порций раствора, выдержанного в покое в течение 24 ч, на приборе ЦС-1. Практика широкого применения ГЭР свидетельствует о целесообразности контроля параметра как при 20°C, так и при 80°C. В последнем случае прибор ЦС-1 с ГЭР помещается в сушильный шкаф.

Высокую седиментационную стабильность имеет ГЭР с хорошим объемным заполнением. Поэтому при ухудшении седиментационной стабильности прежде всего следует определить водосодержание системы и в случае необходимости повысить его. Поверхность твердых наполнителей (стабилизаторов, утяжелителей) должна быть хорошо гидрофобизована, поэтому концентрация ПАВ в растворе, учитывая его адсорбцию на твердых наполнителях, поддерживается с некоторым избытком. У седиментационно-стабильного ГЭР разница плотностей верхней и нижней порций не должна превышать 0,02—0,04 г/см³ при 20°C и 0,06—0,08 г/см³ при 80°C. При использовании ГЭР в скважинах с температурами на забое, превышающими 150°C, при длительных остановках возрастает опасность снижения плотности раствора за счет выпадения твердой фазы. Поэтому необходимо периодически термостатировать пробы ГЭР в автоклаве. Контроль состояния раствора при этом ведут после полного охлаждения автоклава путем прощупывания осадка. Седиментационно нестабильный раствор характеризуется образованием на дне автоклава плотного осадка. Седиментационно стабильный раствор или совсем не дает осадка, или образует рыхлый, легко переходящий в раствор при перемешивании осадок.

§ 13. ТЕМПЕРАТУРА ВСПЫШКИ ГЭР

Температура вспышки ГЭР (T_v , °C) характеризует степень пожароопасности раствора и определяется температурой, при которой пары углеводородной жидкости образуют с воздухом смесь, вспыхивающую при поднесении к ней пламени, но не способную поддерживать горение. Температура вспышки замеряется в закрытом тигле по ГОСТ 6356—75 или в открытом тигле по ГОСТ 4333—48. В открытом тигле температура вспышки несколько выше, чем в закрытом, так как часть паров уходит в окружающую атмосферу. При контроле температуры вспышки ГЭР следует отдавать предпочтение открытому тиглю. Связано это, во-первых, с условиями замера параметра, в определенной степени моделирующих реальные условия; во-вторых, с возможностью замера температуры воспламенения (нагреваемый продукт загорается при поднесении пламени и горит не менее 5 с).

Для обеспечения пожарной безопасности температура вспышки ГЭР должна быть на 25—30°C выше, чем температура выходящего из скважины раствора. Температура вспышки ГЭР зависит от свойств дисперсионной среды, но значительно выше последней. Поэтому для повышения температуры вспышки при приготовлении ГЭР следует использовать углеводородную фазу, содержа-

щую минимальное количество ароматических соединений. При использовании в качестве дисперсионной среды нефтей из них следует удалять легколетучие компоненты путем их термостатирования и интенсивного перемешивания. Повышение водосодержания и объемного заполнения системы ГЭР также снижает температуру вспышки.

§ 14. ГАЗСОДЕРЖАНИЕ

Газосодержание (G_f , %) характеризует процентное содержание газа в ГЭР и замеряется на стандартных приборах ВГ-1М, ПГР-1, или методом разбавления.

Для определения газосодержания методом разбавления в мерный цилиндр с притертой пробкой емкостью 250 мл наливают 50 мл ГЭР. Затем отмеряют 200 мл дизельного топлива (керосина) и также выливают в мерный цилиндр с раствором, предварительно обмыв этим дизельным топливом мензурку, которой был отмерен раствор. Цилиндр с содержимым закрывают пробкой, энергично взбалтывают в течение 1 мин и оставляют в покое. После опадения пены отмечают объем жидкости. Объемное содержание газовой фазы G_f (в %) вычисляют по формуле

$$G_f = (250 - V) \cdot 2, \quad (II.16)$$

где V — объем, занятый ГЭР и дизельным топливом после удаления газа, мл.

Попадая в ГЭР, газ или воздух диспергируется, увеличивая общий объем дисперсной фазы. За счет этого снижается плотность раствора и изменяются реологические параметры. Дегазацию ГЭР целесообразно вести механическими и вакуумными дегазаторами.

§ 15. АНИЛИНОВАЯ ТОЧКА

Анилиновая точка (A , °C) характеризует содержание ароматических углеводородов в дисперсионной среде и определяется как минимальная температура взаимного растворения равных объемов анилина и среды. Контроль анилиновой точки производится в пробирке, где смешиваются 10 мл испытываемой углеводородной среды (дизельное топливо, нефть) и 10 мл анилина. Пробирка помещается в водяную баню (стеклянный стакан на 750 мл), и смесь подогревается с интенсивностью 5°C в 1 мин. Контроль интенсивности нагрева ведется по термометру, установленному в пробирке. Помешивая пробу проволоочной мешалкой, нагрев ведут до взаимного растворения анилина и испытываемого раствора. При этом внешний вид раствора изменяется от мутного до прозрачного. После этого нагрев прекращают и, продолжая перемешивать, дают смеси остыть (интенсивность остывания 0,5—1°C в 1 мин). Температура, при которой смесь стала мутной, регистрируется как анилиновая точка.

Чем ниже анилиновая точка, тем выше процентное содержание

ароматических углеводородов. В свою очередь, содержание ароматических углеводородов определяет реологические характеристики дисперсионной среды, ее способность полностью растворять ПАВ и степень воздействия на резиновые детали бурового оборудования. Более низкому значению анилиновой точки соответствуют: меньшая вязкость; больший расход эмульгатора для стабилизации ГЭР; более интенсивный процесс разрушения резиновых элементов бурового оборудования. Анилиновая точка дисперсионной среды ГЭР, по зарубежным данным, должна быть не ниже 60°C.

§ 16. ЩЕЛОЧНОСТЬ

Щелочность (M_p , мл) характеризует содержание водородных ионов в растворе и определяется количеством 0,1 н. раствора серной кислоты, расходуемого на титрование 1 мл раствора. Для контроля щелочности к 20 мл спирто-ксилольной смеси, взятой в соотношении 1:1, добавляют 1 мл испытываемого раствора и 10 капель фенолфталеина. Титрование производится 0,1 н. серной кислотой до полного обесцвечивания всплывшего растворителя. При этом фиксируется израсходованное на титрование количество 0,1 н. раствора серной кислоты. Важность поддержания щелочности на необходимом уровне связана с тем, что ПАВ-эмульгаторы-стабилизаторы наиболее эффективно работают в щелочной среде. Поэтому при снижении щелочности возможно уменьшение стабильности системы. Для повышения щелочности ГЭР может обрабатываться известью. Добавление последней в количестве 2,5 кг на 1 м³ ГЭР способствует повышению щелочности примерно на 0,2 мл. По зарубежным данным, оптимальное значение щелочности ГЭР должно находиться в пределах 0,5—1,0 мл.

Обобщая приведенные в настоящей главе сведения по контролю и регулированию основных параметров ГЭР, следует отметить, что при необходимости регулирования любого из параметров следует прежде всего выявить причину отклонения их от нормативных значений и в соответствии с этим планировать обработку. Необходимо помнить, что любому введению химических реагентов в буровой раствор на скважине обязательно должна предшествовать тщательная лабораторная проработка. Принципиальная схема регулирования свойств ГЭР приведена в приложении 1. Следует отметить, что существующие методы контроля состояния ГЭР постоянно совершенствуются. К перспективным методам необходимо отнести оптические. Основаны они на том, что при падении пучка излучения на кювету с дисперсной системой часть его отражается, часть поглощается в дисперсной фазе и дисперсионной среде и часть выходит из кюветы, рассеиваясь в различных направлениях. Каждый из этих эффектов зависит от химического и структурного состава эмульсии и может быть использован для анализа.

В зависимости от задачи применяются те или иные разновидности спектрального анализа или методов оптики рассеивающих

сред. Спектральный анализ (чаще ультрафиолетовая и инфракрасная абсорбционная спектроскопия, эмиссионный анализ) обычно служит для определения состава и некоторых химических характеристик среды, а специальные методы оптики рассеивающих сред, учитывающие сложное взаимодействие излучения с дисперсионной средой, — для контроля концентрации или дисперсного состава эмульсии. К последним методам относятся турбидиметрия (измерение интенсивности прямого пучка), нефелометрия (измерение интенсивности пучка рассеивания под некоторым углом, чаще всего 90°) и ряд других.

Оптические методы исследования (спектральные и специальные) развиты в работах М. П. Есельсона, Я. М. Кучерова и В. Ю. Яновского. Ими разработан метод определения содержания воды в водо-нефтяной эмульсии в зависимости от физико-химических характеристик дисперсионной среды и размеров глобулы воды. Показана возможность определения дисперсного состава эмульсий, содержания в них механических примесей, изучения микроструктуры системы в целом и межфазных защитных слоев в частности. Однако эти методы исключительно сложны в обработке. В практику нефтяной промышленности они только начинают внедряться, а применительно к высококонцентрированным ГЭР находятся в стадии разработки.

Глава III

РЕАГЕНТЫ ДЛЯ ПРИГОТОВЛЕНИЯ И ОБРАБОТКИ ГЭР

В предыдущих главах при рассмотрении механизма образования, стабилизации и свойств гидрофобных эмульсий освещались основные требования к компонентам ГЭР. В самом общем виде их можно свести к трем положениям: 1) углеводородная фаза должна представлять собой истинный или коллоидный раствор ПАВ, обеспечивающий низкое значение поверхностного натяжения на границе с водной фазой и способный образовывать на межфазной поверхности прочные защитные пленки; 2) водная фаза может быть представлена пресной и минерализованной водой, гидрогелями и водным раствором ПАВ, обеспечивающими образование и стабилизацию эмульсий; 3) твердая фаза должна иметь высокую дисперсность, низкую влажность, а поверхность ее должна обладать гидрофобными свойствами или приобретать их при контакте с содержащимися в системе ПАВ. Эти условия необходимы для обеспечения равновесного состояния ГЭР как системы, но не раскрывают технологических требований к нему как к буровому раствору. Последние будут более подробно освещены при характеристике каждого компонента ГЭР.

§ 1. УГЛЕВОДОРОДНАЯ ФАЗА

В качестве дисперсионной среды ГЭР могут быть использованы такие неполярные жидкости, как нефть и продукты ее пере-

работки. Пригодность того или иного продукта для использования в качестве углеводородной фазы оценивается по свойствам ГЭР, полученного на его основе (температура вспышки, вязкость, фильтрация и др.). Поэтому окончательному решению о целесообразности использования конкретного продукта в качестве дисперсионной среды должны предшествовать тщательные лабораторные проработки рецептур ГЭР.

При подборе углеводородной фазы прежде всего необходимо проверить ее температуру вспышки. При этом следует исходить из того, что температура вспышки приготовленного ГЭР должна на 30°C превышать температуру выходящего из скважины раствора. В главе II отмечалось, что температура вспышки ГЭР, как правило, намного выше, чем у исходной углеводородной фазы. Это — результат объемного заполнения системы водной и твердой фазами, обработки раствора углеводородорастворимыми веществами, имеющими более высокую температуру вспышки, и т. д. Однако при выборе дисперсионной среды следует учитывать, что на начальной стадии приготовления ГЭР температура вспышки ее также должна обеспечивать пожарную безопасность работ. Кроме того, необходимо уделять серьезное внимание и степени токсичности углеводородной фазы, а предельно-допустимая концентрация ее паров в зоне работающего персонала как в процессе приготовления, так и при бурении не должна превышать установленную норму. Изменяя содержание углеводородной фазы, можно направленно регулировать реологические и тиксотропные свойства ГЭР за счет изменения фазового соотношения; при увеличении содержания углеводородной фазы реологические параметры снижаются, при уменьшении — повышаются. Наиболее целесообразно в качестве углеводородной фазы использовать стандартные продукты переработки нефти, например дизельное топливо.

Нефть широко используется в качестве дисперсионной среды и регулятора реологических и тиксотропных свойств ГЭР. В состав нефти входят в значительном количестве смеси углеводородов, кислород-серо-азотсодержащие соединения и металлоорганические компоненты. По преобладающему типу углеводородов нефти разделяются на метановые или парафиновые, наftenовые и ароматические. По содержанию серы нефти подразделяются на малосернистые (содержание серы от 0 до 0,5%); сернистые (содержание серы от 0,51 до 1,9%) и высокосернистые (содержание серы более 1,9%).

Важное значение имеет содержание асфальтосмолистых компонентов, которое для различных нефтей может колебаться в широких пределах. С одной стороны, сколько-нибудь заметными эмульгирующими свойствами асфальтены и смолы не обладают, так как поверхностно-активные свойства их выражены незначительно, с другой — адсорбируясь на границе раздела фаз, они играют важную роль дополнительного стабилизирующего фактора. Смолы выполняют функции дефлокулянтов асфальтеновых дисперсий. Асфальтосмолистые вещества находятся в коллоидном состоянии и

не коагулируют при образовании эмульсий благодаря содержащимся в нефти наftenовым и асфальтогенным кислотам, а также металлопорфириновым комплексам (МПК). Последние в значительной степени определяют поверхностную активность нефти.

Стабилизатором эмульсии является и твердый диспергированный парафин, суспензия которого в нефти стабилизирована растворами смол. Концентрируясь в виде микродисперсий вокруг глобул, он создает сплошные объемные структуры и образует пространственные решетки между глобулами воды. Содержащиеся в нефтях парафины, асфальтены и смолы, оказывают существенное влияние и на реологические параметры ГЭР. Об этом наглядно свидетельствуют результаты исследования нефтей различных месторождений Башкирии, проведенные К. Л. Минхайровым (рис. 33).

Нестандартность нефти требует в каждом конкретном случае проводить комплекс лабораторных исследований по уточнению рецептур ГЭР. Поэтому важно знать не только характеристику нефти, но и откуда она получена. Нефть поступившая со сборного пункта, может содержать в своем составе большое количество воды, что следует учитывать при подборе оптимального водосодержания ГЭР. Товарная нефть (обессоленная и обезвоженная) может содержать в своем составе деэмульгаторы, способные снижать стабильность ГЭР. Для повышения температуры вспышки и снижения пожарной безопасности сырая нефть в обязательном порядке освобождается от легких фракций путем термостатирования, «выветривания» и т. д.

Дизельное топливо — продукт переработки нефти, получивший наиболее широкое применение в качестве углеводородной фазы РУО. До 96% дизельного топлива перегоняется при температуре до 360°C, а 50% — при температуре до 280°C. Из всех марок дизельного топлива, выпускаемых отечественной промышленностью, для буровых растворов целесообразнее использовать топливо марки Л (топливо дизельное автотракторное летнее). Связано это с тем, что у него самая высокая температура вспышки — до +61°C. Вместе с тем летнее дизельное топливо имеет высокую температуру застывания (—10°C), что затрудняет его использование в зимнее время. Поэтому в этих условиях рекомендуется использовать топливо для быстроходных дизелей марки ДЗ, имеющего температуру застывания —45°C, а температуру вспышки — +50°C. В условиях высоких забойных температур лучше всего использовать дизельное топливо для быстроходных дизелей марки ДС, имеющее температуру вспышки +90°C, а температуру замерзания —15°C. Все рассмотренные выше марки дизельных топлив имеют примерно одинаковую физико-химическую характеристику: количество

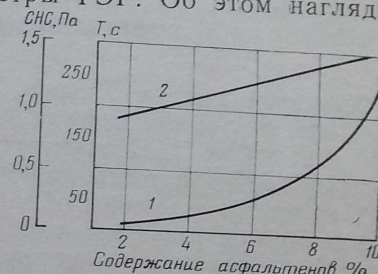


Рис. 33. График изменения условной вязкости (1) и СНС (2) РУО от содержания асфальтенов в исходной нефти

во смол находится в пределах 40—50 мг на 100 см³ топлива, значение плотности—0,83—0,86 г/см³, кинематической вязкости— $3,5 \times 10^{-6}$ — $6 \cdot 10^{-6}$ м²/с. Известны также случаи использования в качестве углеводородной фазы ГЭР нефтяных илов и шламов, каменно-угольных смол и других углеводородов. Проведенные исследования показали, что все они могут служить для регулирования тех или иных параметров углеводородной фазы (вязкость, температура вспышки, содержание асфальтенов и смол и др.), однако самостоятельно их применять нецелесообразно.

§ 2. ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫЕ ВЕЩЕСТВА

Как было показано выше, ПАВ играют исключительно важную роль при создании агрегативно устойчивой системы ГЭР. Правильный выбор ПАВ во многом определяет необходимые технологические свойства раствора и диапазон его применения.

Для приготовления и обработки ГЭР в практике буровых работ в основном используют высокомолекулярные неионогенные ПАВ, хорошо растворимые в углеводородной дисперсионной среде. К наиболее широко применяемым ПАВ этой группы можно отнести эмультал, укрэмин, ИКБ-2, жирные кислоты различной относительной молекулярной массы, СМАД-1 и др. Из группы ионогенных ПАВ можно выделить сульфол и АБДМ-хлорид. Причем сульфол используют только в системах ГЭР, приготовленных на основе известково-битумного раствора. Необходимо подчеркнуть, что для удобства использования ПАВ, имеющих пастообразную консистенцию (СЖК, СГ, СМАД-1 и др.), они должны разогреваться до температуры плавления или разжижаться дизельным топливом.

Ниже будут рассмотрены наиболее широко применяемые в нашей стране ПАВ, дана их физико-химическая характеристика, особенности и область использования.

Синтетические жирные кислоты (СЖК) — представляют собой продукты гидролиза натуральных жиров или окисления парафинов. В РУО могут использоваться только высокомолекулярные жирные кислоты, которые по своему составу представлены карбоновыми кислотами алифатического ряда с содержанием атомов углерода в молекуле от 10 до 24 и выше (кубовые остатки). В животных и растительных жирах высокомолекулярные жирные кислоты содержатся в основном в форме сложных эфиров глицерина, причем насыщенные кислоты ($C_nH_{2n+1}COOH$) главным образом представлены лауриновой, миристиновой, пальмитиновой, стеариновой и арахиновой кислотами, а ненасыщенные, с одной или несколькими двойными связями в молекуле (от $C_nH_{2n-1}COOH$ до $C_nH_{2n-9}COOH$), — олеиновой, линолевой, арахидиновой и линоленовой. Физико-химическая характеристика отдельных фракций высокомолекулярных жирных кислот согласно ОСТ 38-7-25—73 и ОСТ 38-01-90—75 представлена в табл. 12.

Физико-химическая характеристика высокомолекулярных жирных кислот

Жирные кислоты фракций	Температура застывания, °С	Консистенция	Кислотное число, мг КОН на 1 г	Эфирное число, мг КОН на 1 г	Карбоильное число, мг КОН на 1 г	Содержание неомыляемых, %	Содержание воды, %
C ₅ —C ₆	—	Прозрачная маслянистая жидкость	430—500	—	—	—	≤5,0
C ₇ —C ₉	—	Бесцветная или слегка желтоватая жидкость	370—410	—	—	≤1,0	≤1,0
C ₁₀ —C ₁₆	25—35	Мазеобразная	225—260	≤4,5	≤12	≤2,2	≤1,0
C ₁₇ —C ₂₀	45	Твердая	195—200	≤6,5	≤14,5	≤4,5	≤1,0
C ₂₀ и выше	—	От твердой до мазеобразной	100—125	≤40	—	—	≤0,5

Примечание. Плотность 0,8—0,85 г/см³.

По своей природе высокомолекулярные кислоты относятся к неионогенным ПАВ. Однако чаще всего их используют для получения мыл, которые являются анионоактивными ПАВ. В рецептурах ГЭР мыла СЖК применяют главным образом в качестве загустителей дисперсионной среды. Загущающие свойства мыл находятся в зависимости от количества атомов углерода в молекуле исходного СЖК. Исследованиями К. Л. Минхайрова установлено, что с увеличением атомов углерода в молекуле СЖК возрастают структурообразующие свойства мыл на их основе (рис. 34), что связано с длиной молекулы ПАВ и омыляемостью СЖК. Оптимальное количество атомов углерода находится в интервале C₁₇—C₂₄. СЖК в этом интервале имеют высокую омыляемость (неомыляемые 3—4%) и достаточную для структурообразования длину молекулы. У СЖК с более длинным углеводородным радикалом (C₂₅ и более) резко возрастает количество неомыляемых и достигает 30%, вследствие чего структурообразующие свойства мыл на их основе снижаются. Аналогичные результаты получаются и при исследовании фальтрационных характеристик растворов на основе мыл. В результате этого, а также в связи с большей доступностью на практике для приготовления РУО в основном используются СЖК фракций C₁₇—C₂₀; C₂₀ и выше (кубовые остатки синтетических жирных

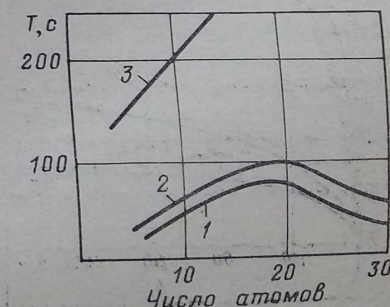


Рис. 34. График изменения условной вязкости РУО на основе Кушкульской нефти в зависимости от числа атомов углерода СЖК и валентности мылообразующего металла:

1 — Са-мыло; 2 — Na-мыло; 3 — Al-мыло

кислот КОСЖК). Концентрация СЖК в ГЭР, как правило, находится в пределах 3—10%. Высокомолекулярные жирные кислоты выпускаются в больших количествах на нефтеперерабатывающих заводах.

Смесь гудронов растительных и животных жиров (СГ) — высокомолекулярные ПАВ, представляющие собой смесь гудронов, образующихся в результате дистилляции жирных кислот из соапстока растительных масел (хлопкового, подсолнечного) или животных жиров, или их смесей. Спектрометрия СГ свидетельствует о

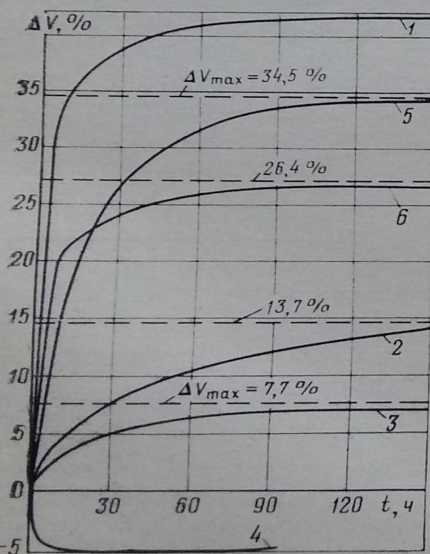
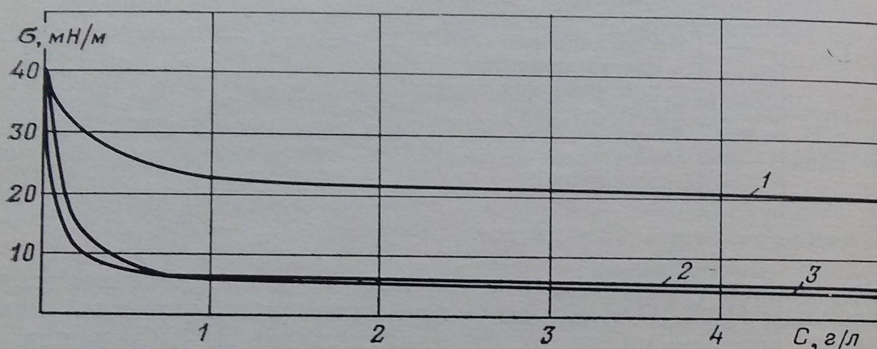


Рис. 35. График изменения поверхностного натяжения СГ (1), украмина (2) и эмульгала (3) от концентрации

Рис. 36. Интенсивность набухания бентонитового глинопорошка в различных средах: 1 — необработанный бентонит в пресной воде; 2 — бентонит, обработанный 5%-ным раствором украмина (эмульгала) в бензине, в пресной воде; 3 — бентонит, обработанный 5%-ным раствором АБДМ II в бензине, в пресной воде; 4 — бентонит, обработанный 5%-ным раствором АБДМ II в бензине, керосине; 5 — бентонит, обработанный 5%-ным водным раствором АБДМ I, в керосине; 6 — бентонит, обработанный 5%-ным раствором СГ в бензине, в пресной воде

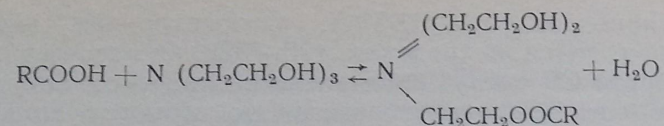
том, что они в основном состоят из высокомолекулярных непредельных и предельных жировых соединений. Кроме того, в их составе имеются стеарины и их сложные эфиры, некоторые витамины, госсипол и другие высокомолекулярные соединения [21]. Содержание органических веществ в СГ достигает 99%, неорганических — 0,5—2,5%, при этом большая часть продукта растворяется в углеводороде (от 80 до 100%) и почти не содержится водораствор-

римых компонентов (0,4—0,65%). Относительная молекулярная масса СГ находится в пределах 475—520. Основные физико-химические свойства СГ следующие: внешний вид — однородная, вязкая масса; цвет — от темно-коричневого до черного; иодное число, мг КОН на 1 г, — 60—85; эфирное число, мг КОН на 1 г, — 50—165; кислотное число, мг КОН на 1 г, — 50—60; число омыления, мг КОН на 1 г, — 160—220; температура застывания, °С, — не более 40; плотность, г/см³, — 0,93—0,97; содержание влаги, %, — не более 5.

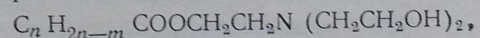
СГ обладает слабовыраженными эмульгирующими, стабилизирующими и гидрофобизирующими свойствами (рис. 35, 36), поэтому концентрация его в системе должна быть высокой. Так, для пригетвородной фазе должна достигать 30%. Как правило, в различных рецептурах ГЭР СГ, так же как и высокомолекулярные синтетические, жирные кислоты, применяют в качестве исходного продукта для омыления. В этом случае концентрация СГ в растворе поддерживается в пределах 2—4%. СГ можно использовать для регулирования реологических, тиксотропных, фильтрационных и ряда других параметров ГЭР. При этом его применяют как самостоятельно, так и совместно с другими ПАВ (СМАД-1, битум, украмин, эмульгал и др.). СГ является многотоннажным отходом масложировых комбинатов страны.

СМАД-1 — смесь дизельного топлива с окисленным петролатумом в соотношении 1:1. Последний представляет собой продукт окисления воздухом при 140—160°C в присутствии перманганата калия смеси высокомолекулярных твердых углеводородов (парафинов и церезинов) с остаточным высоковязким нефтяным маслом. СМАД-1 имеет кислотное число не ниже 55 мг КОН на 1 г, число омыления — не ниже 140 мг КОН на 1 г, а эфирное число — не ниже 85 мг КОН на 1 г. СМАД-1 обладает эмульгирующими, стабилизирующими и гидрофобизирующими свойствами, выраженными примерно в той же степени, что и у СГ. Так, поверхностное натяжение 0,5%-ного раствора СМАД-1 в дизельном топливе на границе с дистиллированной водой — около 20 мН/м. В ГЭР СМАД-1 используется главным образом как стабилизирующая и гидрофобизирующая добавка. Оптимальная дозировка — 2,5% к объему раствора. В некоторых рецептурах ГЭР он используется как исходный продукт для омыления. Совместим с эмульгалом, украмином, ИКБ-2, битумом и другими реагентами.

Эмульгал — эмульгатор неионогенного типа, основа которого на 80% представлена смесью сложных эфиров олеиновой, линолевой, линоленовой, смоляных кислот и многоатомного спирта. По внешнему виду реагент представляет собой маслянистую жидкость от светло-коричневого до черного цвета. Хорошо растворим в органических растворителях. Эмульгал получается в результате реакции взаимодействия дистиллята таллового масла и триэтаноламина (при соотношении 2:1) при температуре 155—165°C в течение 16 ч по следующей схеме:



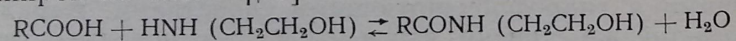
Общую формулу реагента можно представить в следующем виде:



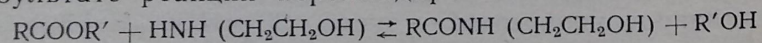
где $n=15\div 17$, $m=1,2$.

Наряду с эфирами в состав эмульгатора входит небольшое количество амидов, непрореагировавших кислот и других веществ. Эфиры как основа эмульгатора определяют его ярко выраженные эмульгирующие свойства. При незначительных его добавках в углеводородную среду отмечается существенное снижение поверхностного натяжения на границе раздела фаз (рис. 35). Гидрофобизирующие (рис. 36), а особенно стабилизирующие свойства (см. рис. 32) эмульгатора выражены гораздо слабее. Поэтому в рецептурах ГЭР его используют совместно с другими ПАВ, обладающими стабилизирующими и гидрофобизирующими свойствами (высокоокисленный битум, СМАД-1, органоглины и т. п.), с которыми он хорошо совмещается. Оптимальная дозировка эмульгатора в ГЭР составляет 1,5—2%. Термостойкость наиболее широко применяемых рецептур ГЭР [27], получаемых на основе совместной обработки эмульгатором и СМАД-1, не превышает 90°C. Введение в этот раствор высокомолекулярных ПАВ (например, высокоокисленный битум до 2%) или органофильной глины может существенно повысить термостойкость этой системы.

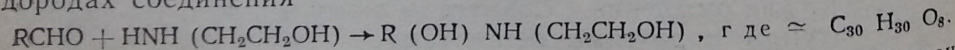
Украмин — высокомолекулярное ПАВ, выполняющее функцию эмульгатора-стабилизатора ГЭР, представляющий собой смесь сложных алкилоамидов, получаемых при взаимодействии моноэтаноламина с жирными кислотами гудронов растительных и животных жиров по схеме [21]



и в результате реакции переамидирования по схеме



Присутствие в гудронах госсипола с альдегидной группой приводит к образованию с амином коллоидно-набухающего в углеводородах соединения



Украмин относится к неионогенным ПАВ и представляет внешне пасту темно-коричневого цвета с температурой плавления 45°C, хорошо растворимую в углеводородах и практически нерастворимую в воде. Плотность 0,95 г/см³. Он обладает ярко выраженными эмульгирующими (рис. 35), гидрофобизирующими (рис. 36) и стабилизирующими свойствами, которые сохраняются в условиях высоких температур и давлений (см. рис. 32). Это позволяет использовать его для приготовления и регулирования свойств ГЭР. Оптимальная концентрация укрामина в ГЭР находится в пределах

3—4%. Для регулирования электроустойчивости, глиноёмкости, реологических, тиксотропных и фильтрационных характеристик укрामин можно использовать как самостоятельно, так и совместно с другими неионогенными и катионактивными ПАВ, с большинством из которых он хорошо совмещается.

Рекомендуется хранить и использовать украмин в виде 50%-го раствора в дизельном топливе.

ИКБ-2 — эмульгатор-стабилизатор ГЭР, представляющий собой смесь оксиэтилалкилимидозолинов, получаемый путем оксиэтилирования этилендиамина с последующей конденсацией полученного продукта с кубовыми остатками синтетических жирных кислот (КОСЖК). Он представляет собой пасту коричневого цвета, коллоидно-растворимую в углеводородной среде. ИКБ-2 имеет плотность 0,8—0,9 г/см³, температуру плавления +40°C, кинематическую вязкость при 70°C 0,1 Па·с. ИКБ-2 обладает хорошими гидрофобизирующими свойствами, а системы ГЭР, полученные на его основе, имеют высокую термостойкость. По своим свойствам, способу применения, дозировке, параметрам приготовленного на его основе ГЭР и совместимости с другими реагентами он является полным аналогом укрामина. Такие же условия его хранения и использования.

Высокоокисленный битум — это продукт окисления кислородом воздуха гудронов, полученных в результате прямой перегонки нефти. При растворении в углеводородной среде он представляет собой коллоидную систему, в которой дисперсионной средой являются масла и смолы, а диспергированной фазой — асфальтены. Масла и смолы создают истинные растворы в углеводородной фазе ГЭР, а асфальтены, являющиеся продуктом уплотнения смол, практически нерастворимы. С увеличением температуры растворимость асфальтенов в углеводородной фазе возрастает. Эти свойства битумов позволяют использовать их в качестве структурообразователей, термостабилизаторов и понизителей фильтрации ГЭР. Однако для обеспечения структурообразующих свойств компонентный состав битума должен удовлетворять условию

$$\frac{A+C}{M} \geq 1,4,$$

где A , C и M — соответственно содержание асфальтенов, смол и масел.

Это условие обеспечивается регулированием температурного режима окисления. Средний компонентный состав высокоокисленных битумов: асфальтены — 27—51%, масла — 38—50%, смолы — 12—40%. В определенной степени битум обладает и свойствами ПАВ за счет содержащихся в нем асфальтогеновых кислот и их ангидридов. Присутствие омыляемых компонентов позволяет повышать его стабилизирующие свойства при обработке бурового раствора щелочными реагентами. Исследованию битумов и возможности их использования в растворах на углеводородной основе посвящены работы Л. К. Мухина и его учеников.

В ГЭР высокоокисленные битумы выполняют функции стабилизаторов, термостабилизаторов, структурообразователей, понизителей фильтрации и температуры вспышки. Они хорошо совместимы со всеми ПАВ, используемыми в практике буровых работ. Содержание высокоокисленного битума в ГЭР составляет около 2%. Молотый высокоокисленный битум, поставляемый целенаправленно для обработки РУО, представляет собой черный порошок плотностью 0,99 г/см³ с температурой размягчения по методу «кольцо и шар» +145°C, на 99% растворимый в бензоле, сероуглероде или хлороформе. В нефти и дизельном топливе он растворяется в гораздо меньшей степени. Поэтому необходимо, чтобы порошок битума был как можно более тонкого помола. Битум, поставляемый нашей промышленностью, имеет размер частиц не более 1 мм, однако растворение его в дизельном топливе требует длительного интенсивного перемешивания и температуры среды 60—70°C. Высокоокисленный битум поставляется затаренным в бумажные мешки.

Алкилбензилдиметиламмоний хлорид (АБДМ) — катионактивное ПАВ, представляющее собой четвертичную аммониевую соль общей формулы $[C_nH_{2n+1}N^+(CH_3)_2CH_2C_6H_5 \cdot Cl]$, где $n=10-16$ (АБДМ-I) и $n=17-20$ (АБДМ-II). АБДМ-I растворим в воде, спирте, бензоле CCl_4 . АБДМ-II растворим в большинстве углеводородов и плохо растворяется в воде.

Оба продукта могут быть использованы для приготовления ГЭР. Водорастворимый АБДМ-I, кроме того, используют для получения органофильных глин, набухающих в углеводородных средах. Применение органофильных глин в РУО и, в частности, в ГЭР позволяет в ряде случаев получить стабильную систему с высокой термостойкостью. АБДМ-II как углеводорастворимый ПАВ применяют в некоторых рецептурах ГЭР для создания тиксотропной структуры при утяжелении. При этом оптимальные добавки ПАВ находятся в пределах 0,5—0,8%. АБДМ-II целенаправленно можно использовать в рецептурах ГЭР и для гидрофобизации твердых наполнителей.

Сульфонол — анионактивное ПАВ, относящееся к классу алкиларилсульфонатов с общей формулой $C_nH_{2n+1}RSO_3Na$, где R — бензольный или нафталиновый радикал, а число звеньев алкильной цепи $n=6-8$ Н представляет собой смесь натровых солей алкилбензолсульфонокислот и сульфата натрия. Натровые соли сульфонокислот и сообщают сульфонолу поверхностно-активные свойства. Отечественная промышленность выпускает сульфонолы трех марок: НП-1, НП-2 и НП-3.

Активную часть сульфонола НП-1 (натровую соль сульфонокислот) получают путем синтеза из полимеров пропилена и бензола с последующим сульфированием олеумом и нейтрализацией едким натром алкилбензолсульфонокислот [8]. Содержание активного вещества в реагенте около 38%, воды до 50% и сульфата натрия до 10%. Сульфонол НП-2 менее поверхностно активен и получается алкилированием бензола димерами амиленов. Он содержит в среднем 28% активного вещества, более 50% воды и до 20% сульфата

натрия. Применяется и сульфонол НП-3 с алкильным остатком нормального строения. Все эти продукты могут выпускаться и в порошкообразном виде, тогда содержание активного вещества увеличивается до 50—60%, сульфата натрия — до 30—40%, а содержание влаги снижается до 10%. Сульфонол в основном используют при приготовлении ГЭР на основе известково-битумных растворов и для гидрофобизации твердой фазы. Содержание его в растворе при этом должно находиться в пределах 0,5—2,0%.

Пенозолин — катионактивное ПАВ, продукт циклоконденсации СЖК фракции $C_{17}-C_{20}$ и полиэтиленполиамины, представляющий собой смесь имидозолинов с примесью amino-амидов. Это воскообразный продукт от светло-желтого до светло-коричневого цвета с температурой плавления 50—55°C, растворимый в углеводородных средах и в воде при $pH < 7$. Критическая концентрация мицеллообразования равна 0,125%, поверхностное натяжение при этой концентрации — 3,5—4 мН/м. Пенозолин используется в ГЭР в качестве эмульгатора гидрофобизатора. Пенозолин успешно используют в ряде рецептур ГЭР совместно с другими ПАВ. Он является весьма перспективным продуктом.

Наряду с перечисленными выше ПАВ на практике для приготовления и обработки ГЭР применяют и ряд других поверхностно-активных соединений, таких, как реозолин, диэтилентриамин, кремнийорганические соединения и др. Эти ПАВ использовали в ограниченных количествах, а диапазон и эффективность их действия до конца не изучены.

Многочисленными зарубежными патентами в качестве эмульгаторов и стабилизаторов гидрофобных эмульсий предлагаются: оксамидосмеси различных оксаминов и олеиновой кислоты, эмульгаторы гетероциклического строения — производные оксазола, различные амиды, четвертичные аммониевые соли ненасыщенных жирных кислот, их амиды, а также полиамиды и имидозолины, фосфолипиды типа лецитина, поливалентные соли кислот таллового масла, смеси их с различными аминами и аминоксидами, смесь окисленного таллового масла и четвертичных аммониевых солей. Большую эффективность показали оксиэтилированные продукты, особенно при получении гидрофобных эмульсий для бурения в условиях высоких забойных температур.

§ 3. ВОДНАЯ ФАЗА

Водная фаза ГЭР может быть представлена пресной, минерализованной, пластовой водой и гидрогелями. Пресная вода используется в рецептурах ГЭР, применение которых ограничено небольшим периодом времени и интервалом бурения, а геологический разрез представлен устойчивыми породами, не требующими ограничений по активности водной фазы. Для этих целей может быть использована любая техническая вода. Минерализованная вода применяется в рецептурах ГЭР с регулируемой активностью водной фазы.

Для минерализации водной фазы используют хлористые соли калия, натрия, кальция, железа, магния, алюминия и цинка. Степень минерализации определяется требуемой активностью водной фазы. При бурении в хемогенных отложениях водная фаза насыщается солью для предотвращения интенсивного кавернообразования. Необходимая степень минерализации водной фазы и тип соли в каждом конкретном случае подбираются опытным путем, исходя из условий бурения. Хорошие результаты дает использование для минерализации водной фазы ГЭР хлористого кальция. Количество хлористого кальция, необходимое для обработки водной фазы с целью доведения ее активности до требуемого уровня, можно определить по номограмме (рис. 37). Хлористый кальций поставляется в виде порошка и гранул, а также и в жидком виде 30%-ной концентрации. Твердый реагент может быть в виде кристаллогидрата — $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ или безводный. В первом случае при его растворении в воде наблюдается охлаждение, а во втором — выделение тепла.

Большое распространение за последнее время получил минерализатор МИН-1, представляющий собой комплекс одно- и двухвалентных солей хлористого калия (67,3 %), натрия (20,7 %), магния (6,66 %) и кальция (1,11 %). При минерализации водной фазы следует учитывать ее плотность с целью корректировки плотности конечной рецептуры ГЭР. Пластовая вода также может быть использована в качестве водной фазы ГЭР, однако при этом необходимо учитывать возможное содержание в ней ПАВ-деэмульгаторов, которые могут отрицательно повлиять на агрегативную стабильность ГЭР. За последние годы наметились тенденции к использованию в качестве водной фазы различных гидрогелей. Наиболее перспективными в этом плане следует считать гель сернокислого железа. Его применение позволяет получить высокостабильные, термостойкие ГЭР с низкой активностью водной фазы.

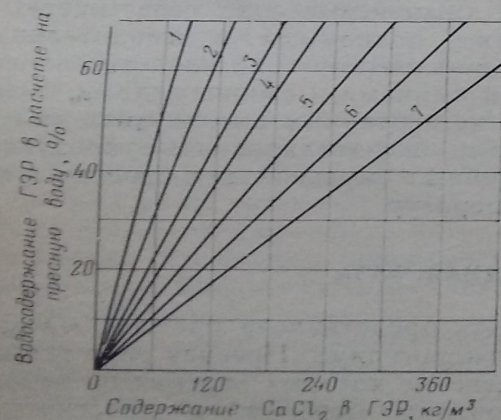


Рис. 37. Содержание хлористого кальция и активность водной фазы ГЭР в зависимости от водосодержания:

№ кривой на рисунке	1	2	3	4	5	6	7
Содержание CaCl_2 , %	10	15	20	25	30	35	40
А	0,94	0,90	0,83	0,74	0,63	0,52	0,39

§ 4. ТВЕРДАЯ ФАЗА

Твердая фаза ГЭР может выполнять функции активного наполнителя - стабилизатора, структурообразователя и понизителя фильтрации, а также утяжелителя. В качестве активного наполнителя используют

реагент МАС-200, окись и гидроокись кальция, карбонат кальция, органophilный глинопорошок и глинопорошок. В качестве утяжелителя применяют баритовый концентрат.

Мел используется в качестве активного наполнителя и утяжелителя ГЭР. Наиболее приемлемым для ГЭР является мел марки ММС-2, выпускаемый по ГОСТ 12085-73 Шебекинским объединением Белгородстройматериалы. Сухой мелкодисперсный мел является хорошим адсорбентом ПАВ, растворенных в ГЭР. Поверхность его при этом модифицируется Са-мылами и приобретает олеофильные свойства, что обеспечивает хорошее смачивание и равномерное распределение в углеводородной среде. Объединением Белгородстройматериалы по ТУ 21-РСФСР-143-76 выпускается и гидрофобный мел, поверхность которого модифицирована кубовыми остатками СЖК и который обладает эмульгирующими свойствами. Для стабилизации и снижения фильтрации ГЭР оптимальный расход мела составляет 50—100 кг на 1 м³ раствора. Учитывая невысокую плотность мела, использовать его в качестве утяжелителя ГЭР плотностью выше 1,22—1,24 г/см³ нецелесообразно. Хранить мел следует в специальных помещениях или под навесом во избежание попадания влаги. Мокрый мел в углеводородных системах склонен к флокуляции, что может привести к снижению стабильности эмульсии, ее расслоению и выпадению твердой фазы.

Окись кальция СаО — негашенная известь, получаемая при обжиге малоглинистых известняков. В ГЭР она используется в качестве исходного продукта для получения активного наполнителя гидрата окиси кальция (пушонка), образующегося при взаимодействии окиси кальция с водой. Удельная поверхность пушонки может достигать от 2,0 до 4,0 м²/г при активности извести не ниже 60 %. При гашении извести выделяется большое количество тепла, которое можно использовать для растворения плохо диспергируемых компонентов, например битума. Кроме того, гидрат окиси кальция при взаимодействии со свободными неомыленными кислотами, содержащимися в СЖК, СГ, битумах и других ПАВ, образует кальциевые мыла, являющиеся эффективными структурообразователями. В известково-битумных растворах и в ГЭР на их основе в результате хемосорбции на частицах извести полярных компонентов битума создаются условия для образования структурированных систем с нулевой фильтрацией. Транспортирование и хранение извести должно проводиться в бочках или контейнерах, защищенных от атмосферных осадков.

Доломитовая пыль — побочный продукт производства обожженного металлургического доломита, состоящий из СаО, MgO, СаСО₃, MgCO₃, SiO₂, Al₂O₃ и Fe₂O₃. Доломитовую пыль можно использовать в различных рецептурах ГЭР в качестве активного наполнителя для повышения электростабильности, снижения фильтрации, регулирования реологических параметров и щелочности. В растворах, содержащих избыток жирных кислот, ее можно применять для их омыления. Никитовский доломитовый завод по-

ставляет доломитовую пыль двух сортов (по дисперсности): мелкие отходы рассева и пыль с пылеосадительных камер (остаток на сите с сеткой 5 мм не более 7 %, на сите с сеткой 1 мм — не более 40 %); пыль с газоочистки (остаток на сите с сеткой 1 мм не более 5 %, на сите с сеткой 0,25 мм — не более 20 %). Мелкие отходы рассева содержат 57—63 % CaO и 32—38 % MgO, а содержание в них SiO₂, Al₂O₃ и Fe₂O₃ колеблется от 1,5 до 9 %. Пыль газоочистки содержит 30—37 % CaO, 19—23 % MgO, а содержание SiO₂, Al₂O₃ и Fe₂O₃ колеблется от 11 до 21 %.

МАС-200 (модифицированный аэросил) — реагент, представляющий собой высокодисперсный пирогенный кремнезем с гидрофобной поверхностью. Основой его является чистая аморфная непористая двуокись кремния, не растворяющаяся в водной и углеводородной фазах. Основные физико-химические свойства реагента МАС-200: гидрофобность не менее 90 %; содержание гидроксильных групп не более 0,1 %; содержание диметилсилильных групп не менее 0,7 ммоль/г; удельная поверхность — 175 ± 25 м²/г; диаметр частиц 0,004—0,04 мкм; насыпная масса продукта 25—50 г/л.

Чрезвычайно малый размер частиц, высокая степень чистоты, однородность частиц, их сферическая форма и гидрофобная поверхность позволяют применять реагент в качестве активного наполнителя ГЭР, выполняющего роль бронирующего стабилизатора. Частицы аэросила располагаются на внешней стороне глобулы воды со стороны углеводородной фазы и образуют бронирующие защитные слои, надежно защищающие глобулы от взаимного контакта [17]. Как следствие, реагент МАС-200 регулирует электростабильность ГЭР, его реологические и фильтрационные свойства. Увеличение электростабильности системы отмечается при добавлении в пределах 0,2—0,5 кг/м³. Хорошая работоспособность реагента в широком температурном диапазоне (—40 ÷ +250°С), небольшие расходы, удобство в транспортировке (реагент затарен в крафтмешки массой до 7 кг), обеспечивают высокую эффективность его использования в отдаленных и труднодоступных районах.

Глинопорошок применяется только в сухом порошкообразном виде в некоторых рецептурах ГЭР в качестве активного наполнителя и понизителя фильтрации при незначительных добавках 0,5—1,0 %. Обязательное условие при использовании глинопорошка — его гидрофобизация ПАВ, содержащимися в ГЭР. При гидрофобизации частичек глинопорошка в ГЭР или при предварительной гидрофобизации в углеводородной среде происходит модификация только внешней части поверхности частицы, а основной объем остается гидрофильным и при контакте с водой интенсивно диспергирует. Поэтому большинство неионогенных ПАВ, применяемых в ГЭР и хорошо растворимых в углеводородных средах, не обеспечивает гидрофобизацию частицы глинистого минерала во всем ее объеме.

Надежную гидрофобизацию глины обеспечивают катионные

ПАВ, представляющие собой соли алифатических аминов и способные диссоциировать в водных растворах с образованием ионов RNH_3^+ , которые легко вступают в обмен с ионами обменного комплекса глин, предварительно диспергированных в воде.

Полученная таким образом глина после просушки и помола способна образовывать олеогели. Олеофильная глина является хорошим термостабилизатором и понизителем фильтрации углеводородных растворов и нашла широкое применение в зарубежной практике. В последние годы началось использование олеофильных глин в системах РУО и в отечественной практике.

Баритовый концентрат применяется в качестве утяжелителя ГЭР. Представляет собой концентрат сернокислого бария (80—95 %) плотностью 4,05—4,25 г/см³. На его основе можно получать ГЭР плотностью 2,0 г/см³ и выше. При использовании барита для утяжеления углеводородных растворов очень важно соблюдать требования ТУЗ9-126—76, регламентирующего максимальную влажность не выше 1,5 %. Объясняется это тем, что влажный баритовый утяжелитель склонен к флокуляции.

Выше были рассмотрены наиболее распространенные компоненты ГЭР, применяемые в отечественной практике.

Глава IV

ОСОБЕННОСТИ ПРИГОТОВЛЕНИЯ И ПРИМЕНЕНИЯ ГЭР

Углеводородная основа ГЭР накладывает специфические особенности на его свойства, методику выбора рецептуры, условия приготовления и применения. В настоящей главе рассматриваются практические вопросы подбора рецептуры раствора, исходя из конкретных условий его применения, методы и особенности приготовления и использования.

§ 1. МЕТОДИКА ВЫБОРА РЕЦЕПТУРЫ ГЭР

Рецептура ГЭР определяется прежде всего назначением раствора и конкретными геолого-техническими условиями его применения. Общая схема последовательности выбора компонентного состава и рецептуры ГЭР на его основе представлена на рис. 38. По назначению ГЭР подразделяются: 1) для бурения в хемогенных отложениях; 2) для бурения в терригенных отложениях; 3) для бурения в условиях высоких забойных температур; 4) для вскрытия продуктивных пластов; 5) для вскрытия продуктивных пластов с давлением ниже гидростатического; 6) для отбора керна при оценке водонефтенасыщенности; 7) для бурения в условиях низких температур и вечной мерзлоты.

После определения цели использования необходимо установить конкретные геолого-технические условия применения ГЭР,

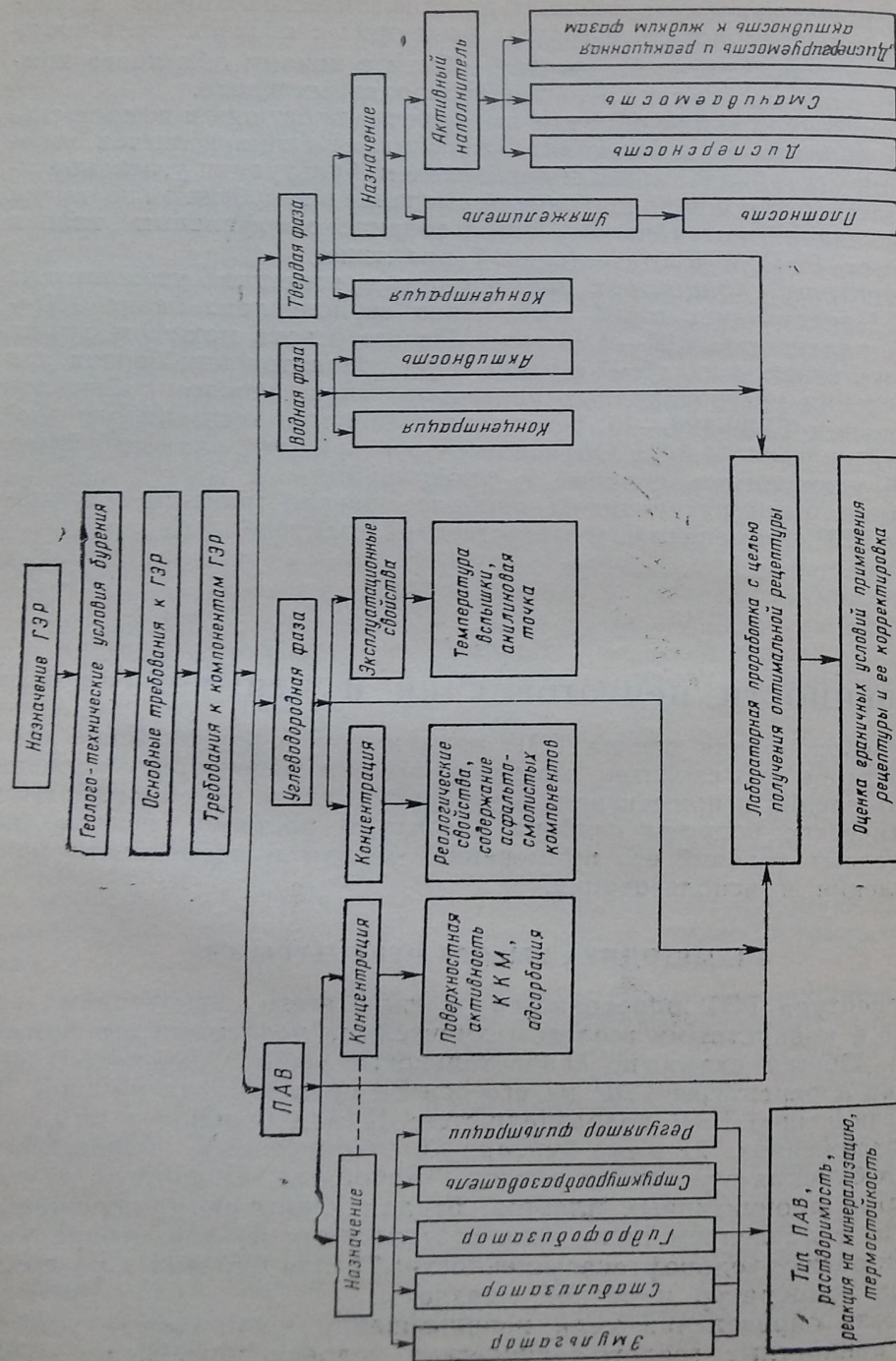


Рис. 38. Последовательность выбора компонентного состава ГЭР

главными из которых являются: глубина скважины, интервал применения раствора, конструкция скважины, способ бурения, литология разреза, возможные осложнения, пластовые температуры и давления. Исходя из назначения и геолого-технических условий, устанавливают основные требования, предъявляемые как в целом к системе и отдельным ее параметрам, так и к каждому компоненту ГЭР. Так, например, для разбуривания хемогенных и терригенных отложений система раствора должна быть нейтральной по отношению к горным породам. Это условие накладывает определенные ограничения на параметры (реология, фильтрация, активность водной фазы и др.) и на компоненты ГЭР (водосодержание, минерализация). При вскрытии продуктивного коллектора ГЭР должны обладать пониженными значениями фильтрации, а при отборе керна для оценки водонасыщенности сохранять его естественное водосодержание. Во всех случаях система ГЭР должна обладать агрегативной устойчивостью, причем этому фактору следует уделить особое внимание при бурении в условиях высоких забойных температур. Исходя из цели применения ГЭР, геолого-технических условий бурения и требований к раствору определяются его основные параметры. Компоненты раствора выбирают с учетом основных требований, предъявляемых к системе в целом. Основные принципы и требования при выборе ГЭР и его компонентов представлены в табл. 13.

В соответствии с этими требованиями последовательность выбора рецептуры ГЭР следующая: 1) выбираются жидкая и твердая фазы и ориентировочное соотношение между ними; 2) выбираются необходимые ПАВ; 3) проводится лабораторная проработка с целью определения оптимальной рецептуры; 4) производится оценка граничных условий применения рецептуры и ее корректировка. При этом следует тщательно выбирать все без исключения компоненты ГЭР. При выборе углеводородной основы исходят из ее температуры вспышки, анилиновой точки, а также содержания омыляемых и поверхностно-активных компонентов, влияющих на реологические и фильтрационные характеристики системы.

Наиболее предпочтительно в качестве дисперсионной среды ГЭР использовать стандартные продукты, например дизельное топливо. На его основе можно получить растворы с низкими значениями реологических характеристик, которые применяют при бурении больших интервалов турбинным способом. При вскрытии продуктивных коллекторов и отборе керна целесообразно использовать дисперсию высокоокисленного битума в дизельном топливе или выветренную нефть. Их же можно применять для бурения мощных соленосных толщ с включениями магниевых солей, чувствительных к водосодержанию. Объясняется это тем, что за счет структурно-механических свойств углеводородной фазы водосодержание может быть уменьшено. При выборе водной фазы следует исходить из геологических условий проводки скважины, которые характеризуют степень ее минерализации. Тип и количе-

Основные принципы и требования при выборе ГЭР и его компонентов

Назначение ГЭР	Основные требования к ГЭР	Требования к компонентам		Водная фаза	Твердая фаза	Примечание
		ПАВ	Угледородная фаза			
Бурение в хемогенных отложениях	Нейтральность к разбуриваемым горным породам	Нейтральность к минерализации	—	Насыщенный раствор соли. Тип соли выбирается согласно литологии разреза	—	ГЭР на основе структурированной угледородной фазы
Бурение в терригенных отложениях	То же	Гидрофобизирующие свойства	Повышенные значения реологических характеристик	Тип и содержание солей выбираются согласно литологической характеристике пород и трембурной активности. Водосодержание ограничивается	—	
Бурение в условиях высоких температур	Высокая термостойкость и агрегативная стабильность	Высокая термостойкость	Высокая температура вспышки	Водосодержание целесообразно ограничивать	Органолина, мел, известь, МАС-200	Битумосодержащая система и система на основе алкилоламов и имидолинов

Вскрытие продуктивного пласта	Низкое значение фильтрации	—	То же	В качестве утяжелителя используют кислоторастворимые минералы	ГЭР на основе загущенных нефтей
Вскрытие продуктивного коллектора с пластическим давлением ниже гидростатического	Низкие значения плотности и фильтрации	—	То же	Водосодержание ограничивается до минимального значения	Регулятор филтрационных и реологических характеристик
Отбор керн для оценки водоносности	Сохранять естественное водосодержание в керне	Структурообразователь и регулятор филтрации	—	Водосодержание ограничивается до минимального значения	ГЭР на основе загущенных нефтей, ха-ИБР. Предпочтительнее следует отдавать безводным РУО
Бурение в условиях низких температур и вечной мерзлоты	Морозостойкость и низкая теплоемкость	Сохранять работоспособность в условиях низких температур	Низкая теплоемкость	Эвтектическая концентрация соли должна соответствовать температуре среды	

ство солей определяются литологией разбуриваемого разреза и необходимой активностью водной фазы для обеспечения устойчивости ствола скважины.

При разбуривании устойчивого разреза или сравнительно небольших по мощности интервалов в качестве водной фазы можно применять пресную техническую воду, при более сложных условиях бурения — морскую, пластовую или насыщенную хлористым натрием ($A_v = 0,75$), при разбуривании неустойчивых терригенных отложений, склонных к обваливанию, водная фаза должна содержать хлористый кальций в количестве, соответствующем необходимой активности.

Как уже было сказано выше, твердая фаза выполняет в ГЭР две функции: утяжелителя и активного наполнителя. Следует иметь в виду, что утяжелитель в ряде случаев может выполнять наряду с основными функциями и функцию активного наполнителя. Тип утяжелителя выбирают в зависимости от необходимой степени утяжеления. При небольшой степени утяжеления используют порошкообразные продукты типа мела, в остальных случаях — барит. Тип твердого активного наполнителя и его количество определяются в соответствии с теми задачами, которые он должен выполнять в системе. При этом необходимо учитывать природу его поверхности. Определяя соотношение между фазами ГЭР, прежде всего исходят из назначения ГЭР и геолого-технических условий бурения. При бурении в терригенных отложениях, в условиях высоких забойных температур, при вскрытии продуктивного пласта и отборе керна концентрация углеводородной фазы должна быть, как правило, выше водной. По зарубежным данным, содержание углеводородной фазы в этих условиях рекомендуется в пределах 60—85 %.

При бурении в хемогенных отложениях концентрация углеводородной фазы может быть снижена до 40—50 %. На содержание углеводородной фазы существенное влияние оказывают и геолого-технические условия бурения, способ бурения, возможные осложнения и др. При ротационном способе бурения в отличие от турбинного содержание углеводородной фазы может быть уменьшено до 40—50 %. Содержание твердой фазы в основном определяется необходимостью утяжеления системы. Ориентируясь на выбранные компоненты трех фаз ГЭР и их примерное соотношение, переходят к наиболее ответственному этапу в разработке рецептуры ГЭР — подбору ПАВ, увязывающих эти фазы в единую систему.

При выборе ПАВ необходимо учитывать, что применение только одного вещества, как правило, не позволяет получить высокостабильную систему. Такой подход может быть оправдан только при использовании ГЭР в несложных условиях бурения — низкие забойные температуры, небольшой интервал бурения и др. Как показывает отечественный и особенно зарубежный опыт, для получения ГЭР, обладающего высокой стабильностью и широким диапазоном применения, необходимо использовать несколько ком-

понентов, взаимодополняющих друг друга и обладающих широким спектром действия. Во всех случаях выбранное ПАВ должно обладать хорошими *эмульгирующими свойствами*. Чем меньше величина поверхностного натяжения, которое создает углеводородный раствор ПАВ на границе с водной фазой, тем лучше будет осуществляться эмульгирование водной фазы в углеводородной при максимальной дисперсности водной фазы. Этим определяется и оптимальная концентрация ПАВ, обеспечивающая диспергирование водной фазы в углеводородной.

Агрегативная устойчивость ГЭР зависит от *стабилизирующих свойств ПАВ*. Поэтому в системе в обязательном порядке независимо от ее назначения должно присутствовать ПАВ-стабилизатор. При использовании ГЭР в условиях большого насыщения гидрофильной твердой фазой (значительный интервал бурения, неустойчивые, осыпающиеся отложения, высокая степень утяжеления и др.) в системе должно находиться ПАВ, обладающее *гидрофобизирующими свойствами*, которое, адсорбируясь на поверхности твердой фазы, олеофилизует ее и повышает агрегативную устойчивость раствора. Для придания ГЭР повышенной седиментационной стабильности в раствор может быть введено ПАВ, обладающее *структурообразующими свойствами*, что особенно важно при применении утяжеленных ГЭР в условиях высоких забойных температур. И, наконец, ГЭР должен содержать ПАВ, *регулирующие фильтрационные свойства*. Кроме того, при выборе ПАВ необходимо учитывать его тип (неионогенное или ионогенное), растворимость в фазах, термостойкость, склонность к высаливанию, критическую концентрацию мицеллообразования и адсорбцию. Последние два свойства могут существенным образом повлиять на оптимальную концентрацию ПАВ в системе.

В зависимости от условий применения ГЭР (время года, отдаленность буровой, транспортные возможности и т. д.) необходимо учитывать, в каком виде поставляются ПАВ, оценить возможный их расход на скважину и стоимость. Выбором ПАВ завершается подбор оптимальной рецептуры ГЭР. В ряде случаев ПАВ, характерные для рассматриваемой системы, предопределяются уже на первом этапе при установлении фазового соотношения. Так, в частности, использование в качестве углеводородной фазы ИБР предопределяет присутствие в системе кальциевых мыл, высокоокисленного битума и, как следствие, отпадает необходимость в применении специальных веществ, выполняющих функцию эмульгаторов и стабилизаторов.

Использование нефтей с высоким содержанием асфальто-смолистых компонентов позволяет отказаться от ПАВ структурообразователей, понизителей фильтрации и ориентирует на целесообразность обработки системы мылами. Необходимость утяжеления ГЭР предопределяет применение ПАВ-гидрофобизатора, при этом оценивается его адсорбция на твердой фазе, позволяющая установить степень гидрофобизации и расход ПАВ. Только правильный выбор и сочетание компонентного состава позволяют по-

лучить систему ГЭР, полностью отвечающую поставленным задачам. На стадии лабораторной проработки определяется оптимальная рецептура ГЭР. Разработка рецептуры завершается оценкой граничных условий использования системы (по термостойкости, глиноемкости, степени утяжеления и т.д.) и ее окончательной корректировкой.

Рассмотрим несколько конкретных примеров подбора рецептуры ГЭР.

Пример 1. Требуется подобрать рецептуру ГЭР для вскрытия продуктивного пласта и отбора керна для оценки его водонасыщенности. Мощность пласта 70 м, пластовая температура 60°C, плотность раствора 1,05 г/см³, способ бурения — роторный. Учитывая, что ГЭР должны применять с целью сохранения коллекторских свойств продуктивного пласта и отбора керна для оценки водонасыщенности, в качестве углеводородной фазы целесообразно взять промысловую нефть, а водной — пластовую (или пресную) воду. При этом водосодержание не должно превышать 5—8%. Так как соотношение жидких фаз не обеспечит требуемой плотности раствора в качестве утяжелителя, то можно использовать мел, который одновременно будет выполнять и функцию активного наполнителя, регулируя фильтрацию, структурно-механические свойства и повышая стабильность ГЭР. Такой раствор может быть получен на основе загущенных нефтей. Достигается это за счет предварительного структурирования углеводородной фазы мылами щелочных металлов. Так, для структурирования белорусской нефти, содержащей до 9% парафина, до 50% серно-кислотных смол и до 2,5% асфальтенов, можно использовать ПАВ — смесь гудронов (СГ), омыленные каустической содой. Количество каустической соды выбирают при этом из расчета 100% к числу омыления.

На рис. 39, а приведена зависимость изменения условной вязкости и фильтрации загущенной нефти от содержания СГ. Эти параметры изменяются во

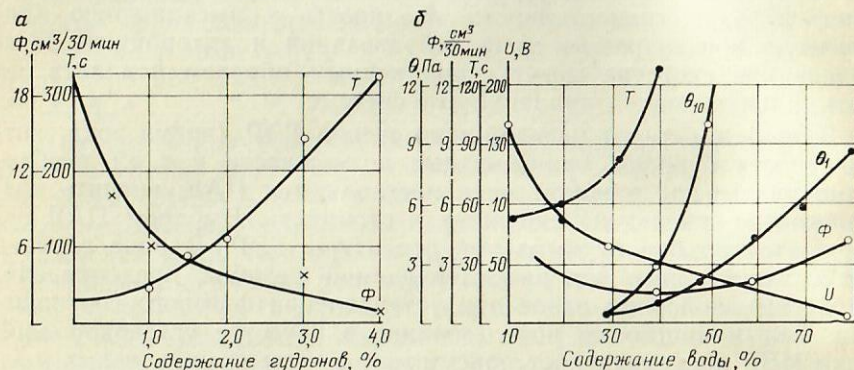


Рис. 39. График изменения параметров углеводородной фазы от содержания СГ (а) и водной фазы (б)

времени в сторону увеличения вязкости и снижения фильтрации. Так, для 2,5%-ной концентрации смеси гудронов вязкость через двое суток возрастает с 80 до 130 с, а фильтрация снижается с 9,5 до 5 см³/30 мин, а через 10 сут те же параметры составляют соответственно 170 с и 0 см³/30 мин. Если бы условиями бурения водосодержание не ограничивалось, то необходимые структурно-механические свойства могли быть получены при увеличении водосодержания при меньшей концентрации ПАВ. Изменение параметров ГЭР, содержащего 1% смеси гудронов, в зависимости от водосодержания представлено на рис. 39,б.

В результате лабораторных исследований оптимальная рецептура ГЭР для заданных условий следующая (в об. %): нефть (белорусская) — 92—93, пластовая вода плотностью 1,13 г/см³ — 5, смесь гудронов — 2—2,5, мел — 50 — 70 кг/м³, водный раствор каустической соды — 0,5—1,0. Параметры раствора: плотность 1,05—1,07 г/см³, условная вязкость 150—200 с, СНС 2/5 Па, фильтрация 0—1 см³/30 мин, электростабильность 250—300 В. Верхние граничные условия применения этой рецептуры: глиноемкость 250 г/л, термостойкость 75°C, плотность 1,20 г/см³.

Пример 2. Требуется подобрать рецептуру для бурения хемогенных отложений. Мощность 1500 м, пластовая температура 120°C, плотность раствора 1,10—1,12 г/см³, способ бурения — турбинный.

Учитывая цель использования ГЭР и геолого-технические условия, в качестве дисперсионной среды можно использовать дизельное топливо, а дисперсной водной фазы — насыщенный раствор хлористого натрия. В связи с тем, что степень утяжеления невысокая, в качестве утяжелителя можно применять минерал относительно низкой плотности, например мел или известь. Так как заданные условия не требуют ограничения водосодержания, оно может быть принято в пределах 50—60%. Учитывая необходимость обеспечить высокую термостойкость раствора, в качестве ПАВ можно использовать реагенты комплексного действия, объединяющие в себе наряду с эмульгирующими и стабилизирующими функции. Для этих целей можно применять украинин.

С использованием этого ПАВ приемлемые реологические и тиксотропные свойства система приобретает при 50%-ной концентрации водной фазы (рис. 40), но при этом фильтрация повышенная. Для ее снижения в раствор необходимо ввести активный наполнитель. Тип наполнителя при этом особой роли не играет (рис. 41). Однако глинопорошок при добавках, превышающих

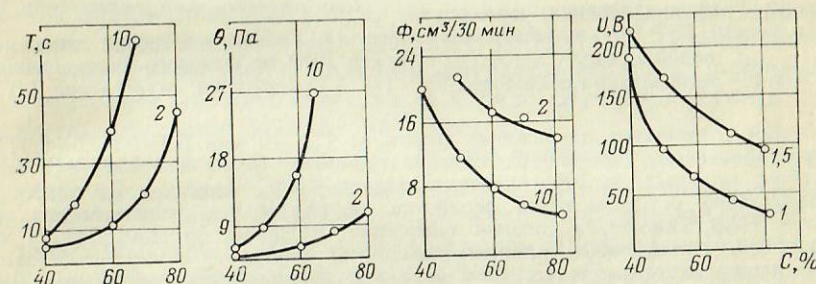


Рис. 40. Зависимость параметров ГЭР от водосодержания и концентрации украинина, на кривых указана концентрация украинина

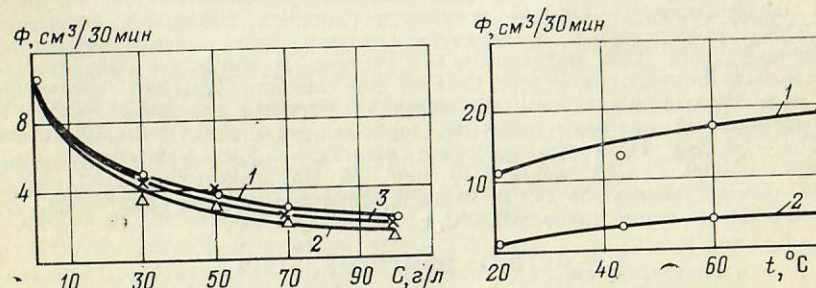


Рис. 41. График изменения фильтрации ГЭР: от концентрации активного наполнителя: 1 — мел; 2 — гидрофобный мел; 3 — глинопорошок; и температуры: 1 — ГЭР состава: 46% дизельного топлива + 50% насыщенного раствора хлористого натрия + 4% украинина; 2 — то же, + 200 г/л мела

50 г/л, снижает электростабильность системы (рис. 42), поэтому более целесообразно в качестве активного наполнителя использовать мел. С точки зрения устойчивости к действию гидрофильного наполнителя (бентонитового глинопорошка) концентрация укримина должна достигать примерно 4% (рис. 43).

Таким образом, оптимальная рецептура ГЭР на основе дизельного топлива и укримина включает (в об. %): дизельное топливо — 46; укримин — 4; насыщенный — 50; мел — 100 г/л. Параметры неутяжеленного раствора находятся в пределах: плотность 1,1—1,12 г/см³, вязкость 80 с, фильтрация 1,5—2

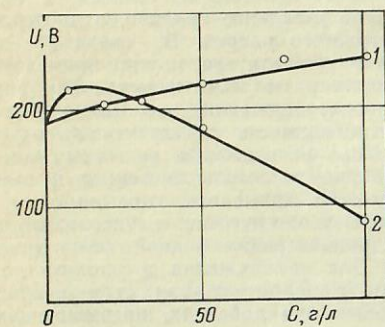


Рис. 42. График изменения электро-стабильности ГЭР от концентрации наполнителя:
1 — мел; 2 — бентонитовый глинопорошок

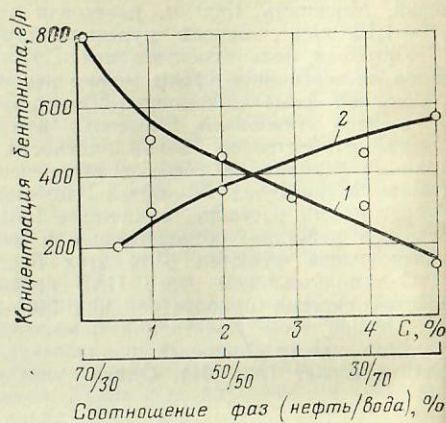


Рис. 43. График изменения глиноем-кости ГЭР от фазового соотношения (1) и содержания эмульгатора (2)

см³/30 мин, статическое напряжение сдвига за 1 и 10 мин 0,3—0,6/0,6—0,9 Па, электростабильность 230—250 В. Верхние граничные условия применения этой рецептуры: глиноемкость 500 г/л, термостойкость 150°C, плотность 2,0 г/см³.

Аналогично осуществляется обработка рецептуры при использовании нескольких ПАВ, каждое из которых выполняет отдельные функции. Так, в качестве ПАВ, обладающего ярко выраженными эмульгирующими свойствами, можно использовать эмультал. При 0,5%-ной концентрации его в воде изо-терма адсорбции достигает предельного значения, следовательно, это количество ПАВ можно принять за минимальное. Для повышения стабильности системы и обеспечения гидрофобизации выбуренной породы в рецептуру следует ввести СМАД-1 с концентрацией 5%, термостойкость повышают вводом 2—3% высокоокисленного битума. В качестве активного наполнителя для регулирования фильтрационных свойств можно использовать небольшое количество (0,2—0,5%) глинопорошка, поверхность которого будет олеофилизироваться за счет адсорбции ПАВ, находящегося в системе. В результате лабораторных исследований оптимальная рецептура ГЭР для заданных условий следующая (в об. %): 3%-ный раствор высокоокисленного битума в дизельном топливе — 33,5, насыщенный раствор NaCl — 60, эмультал — 1,5, СМАД-1 — 5,0, глинопорошок — 50 кг/м³. Параметры раствора: плотность — 1,10—1,12 г/см³, условная вязкость 80—100 с, СНС через 1/10 мин 3/6 Па, фильтрация 2—3 см³ за 30 мин, электростабильность 200 В. Верхние граничные условия применения: глиноемкость 350 г/л, термостойкость 130°C, плотность 2,0 г/см³.

§ 2. МЕТОДЫ ПРИГОТОВЛЕНИЯ

Теоретические основы создания гидрофобных эмульсий определяют обязательную последовательность работ при их приготовлении. Заключаются они в первоначальном приготовлении углево-

дородной фазы, последующем вводе и диспергировании в ней водной фазы и, наконец, производится обработка твердыми наполнителями и утяжелителями. На всех этапах, а особенно на двух последних, требуется интенсивное перемешивание для хорошего диспергирования водной и твердой фаз и равномерного распределения их в углеводородной среде. При приготовлении углеводородной фазы в дисперсионной среде растворяют необходимые ПАВ коллоидообразующие компоненты. В соответствии с правилом Банкрофта, именно углеводородный раствор ПАВ в значительной мере предопределяет образование эмульсии типа «вода в масле». Растворение ПАВ, как правило, не требует значительных энергетических затрат. Более энергоемко растворение коллоидообразующих компонентов. Так, для растворения высокоокисленного битума необходимо обеспечить длительное перемешивание или предварительный разогрев дисперсионной среды.

Приготовление водной фазы заключается в растворении необходимого количества солей до требуемого уровня минерализации. Диспергирование (эмульгирование) водной фазы в углеводородной — наиболее ответственный этап при приготовлении ГЭР. При этом необходимо обеспечить обязательный ввод водной фазы в углеводородную при интенсивном перемешивании. Такая последовательность ввода фаз позволяет получить за короткий промежуток времени гидрофобную эмульсию с наилучшими свойствами при наименьших энергетических затратах. Несоблюдение этих условий приводит к большим затратам времени, получению эмульсии более низкого качества, а в ряде случаев получить гидрофобную эмульсию вообще не удастся.

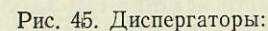
Отечественный опыт работы с ГЭР свидетельствует, что существующие схемы монтажа бурового оборудования в подавляющем большинстве случаев удовлетворяют всем требованиям технологии приготовления и обработки раствора. Институтом Укрнипро-иннефть совместно с объединением Укрнефть разработана рациональная схема расположения бурового оборудования, которая является эффективной особенно при бурении глубоких скважин (рис. 44). В ряде случаев, например, при работе с ГЭР, приготовленными на основе известково-битумного раствора, в схему целесообразно дополнительно включать гидромешалку. Высокую производительность приготовления ГЭР обеспечивают гидромешалка Папиловского вместимостью 50 м³, установка УПР-Р-2 и гидромешалка ГСТ. При приготовлении ГЭР приемные емкости должны быть в обязательном порядке укомплектованы гидравлическими перемешивающими устройствами 4УПГ и механическими перемешивателями ПМ. Целесообразно использовать также диспергаторы различных конструкций (рис. 45).

Хорошее диспергирование водной фазы в углеводородной достигается при осуществлении «малого круга» циркуляции, т. е. при циркуляции бурового раствора в следующей последовательности: буровой насос — манифольд — ведущая труба — желобная система — приемные емкости. В этом случае под ведущую трубу

Рис. 44. Схема расстановки оборудования на маш ЗД-М:

1 — ротор; 2 — пульт буритьщика; 3 — емкости для долива скважин; 4 — фрезерно-струйная мельница; 5 — кран консольно-поворотный; 6 — лебедка; 7 — линия манифольда; 8, 10 — компрессоры; 9 — пульт управления преверторов; 11 — ресивер (воздухосборник); 12 — блок трехдвигельного привода; 13 — площадка для инструмента; 14 — приемные мостки; 15 — блок двухдвигельного привода; 16 — насос буровой; 17 — подпорный блок; 18 — дизель-генератор; 19 — блок приемный; 20, 21 — блоки промежуточные; 22 — блок очистки; 23 — блок угловой; 24 — блок химических реагентов; 25 — гидромонитор; 26 — баритомешалка; 27 — глиносе- шалка; 28 — блок перекачивающий; 29 — монорельс подвесной массой 5 т; 30 — тельфер электрический; 31 — водонапорная башня технической воды; 32 — насасная; 33 —стойная; 34 — амбар; 34 — емкость для мазута; 35 — парокотельная; 36 — водокочка; 37 — водонапорная башня чистой воды; 38 — топливо-маслоустановка; 39 — площадка плодородного грунта; 40 — транспортер ленточный; 41 — обвязка левого выкида превертора; 42 — обвязка правого выкида превертора; 43 — культурка; 44 — душевая-сушилка; 45 — столовая; 46 — склад запчастей и мастерская; 47 — шамовый насос; 48 — вибростол; 49 — гидроклонная установка; 50 — вакуумный дегазатор

Этих недостатков лишен метод приготовления ГЭР, основанный на обращении прямой эмульсии в гидрофобную. Сущность метода заключается в том, что перед приближением к интервалу, с которого начинается использование ГЭР, в буровой раствор вво-



95

дится углеводородная фаза, содержащая ПАВ в количестве, достаточном для образования прямой эмульсии, но недостаточной для ее обращения. При достижении заданного интервала в раствор вводится недостающее количество углеводородной фазы и ПАВ-эмульгаторов. За счет избытка углеводородной фазы и ПАВ при режиме интенсивного перемешивания в диспергирующих устройствах происходит обращение эмульсии без прекращения процесса бурения. Дообработка ГЭР также ведется в процессе бурения.

Метод обращения прямой эмульсии предопределяет наличие в системе некоторого количества множественной эмульсии и наличие гидрогеля в водной фазе. Для стабилизации такой системы требуется, как правило, повышенный расход высокоэффективных ПАВ, обладающих хорошими эмульгирующими, стабилизирующими и гидрофобизирующими свойствами, четкая организация работ и тщательные лабораторные проработки [22]. Для обеспечения обращения эмульсии М/В ее целесообразно направлять из скважины в емкость, содержащую углеводородную фазу или эмульсию В/М. В каждом случае, исходя из конкретных условий, определяется тот или иной метод приготовления, позволяющий с наименьшими затратами получить раствор с необходимыми технологическими свойствами. Остановимся более подробно на рассмотрении каждого из этапов приготовления ГЭР.

Приготовление углеводородной фазы. Если приготовление углеводородной фазы ограничивается растворением в углеводородной среде ПАВ, эту операцию целесообразно проводить непосредственно в приемных емкостях или гидромешалке. При этом ПАВ, в зависимости от того, в каком виде оно находится, вводят в углеводородную фазу в разогретом виде или разбавленным дизельным топливом. Если углеводородная фаза многокомпонентна и наряду с ПАВ содержит коллоидонабухающие вещества и твердую фазу, приготовление ее целесообразно вести в гидромешалках. Примером такой углеводородной фазы может служить известково-битумный концентрат ИБК, в состав которого входит дизельное топливо, гидрат окиси кальция и высокоокисленный битум. ИБК является исходной композицией для приготовления не только ГЭР, но и известково-битумного раствора (ИБР).

В процессе приготовления ИБК гидромешалку заполняют дизельным топливом и при интенсивном перемешивании вводят окись кальция и расчетное количество воды для ее гашения. Окись кальция подается небольшими порциями для предотвращения значительного повышения температуры. В разогретый известковый раствор вводят высокоокисленный битум, который при интенсивном перемешивании растворяется. Готовая углеводородная фаза откачивается в емкость хранения. Аналогично готовят углеводородную фазу на основе нефти, загущенной мылами щелочных металлов. В нефть при перемешивании вводят продукты, содержащие углеводородную фазу на основе нефти, загущенной мылами щелочных металлов. После загущения углеводородная фаза откачивается в

емкость хранения. При приготовлении углеводородной фазы в условиях скважины глинистый раствор предварительно заменяется на воду, ствол скважины промывается и очищается от глины, а затем вода замещается основным компонентом углеводородной фазы (нефтью, дизельным топливом). При круговой циркуляции в углеводородной жидкости растворяются ПАВ и другие вещества. Преимущество этого способа в том, что при циркуляции через скважину углеводородная фаза разогревается и процесс растворения химических реагентов ускоряется.

Приготовление водной фазы заключается главным образом в растворении в воде различных минеральных солей, водорастворимых ПАВ и коллоидообразующих компонентов и может производиться в гидромешалке, приемах буровых насосов и в глиномешалке. При растворении солей следует иметь в виду, что нельзя смешивать хлористый кальций и хлористый натрий из-за разницы в их растворимости. При этом происходит рекристаллизация последнего с последующим выпадением его в осадок. Приготовленная водная фаза откачивается в емкости хранения.

Эмульгирование водной фазы в углеводородной — наиболее трудоемкий и ответственный этап. При порционном методе приготовления эмульсии в гидромешалку закачивается углеводородная фаза, и при интенсивном перемешивании в нее вводится расчетное количество водной фазы. Темп ввода выбирают в зависимости от интенсивности перемешивания. Накопленный опыт приготовления ГЭР свидетельствует о целесообразности введения водной фазы не менее чем за три цикла циркуляции углеводородной. Так, для приготовления 50 м³ эмульсии с равным соотношением между водной и углеводородной фазами в гидромешалке при подаче насоса 20 л/с темп ввода водной фазы не должны быть выше 6—7 л/с. Соблюдение этого условия обеспечивает равномерное распределение водной фазы в углеводородной и исключает возможность образования множественной эмульсии.

При высоком темпе ввода водной фазы возможно образование порций множественной эмульсии, что в последующем потребует более длительного времени на дообработку раствора. По зарубежным данным, водную фазу, имеющую активность меньше 0,75, рекомендуется вводить в два приема: вначале эмульгируется только 70% водной фазы от расчетного объема, а остальное количество — после введения твердой фазы. Объясняется это тем, что при большом водосодержании затрудняются условия диспергирования водной фазы, имеющей высокие значения плотности и поверхностного натяжения.

Минерализованную водную фазу во избежание гидратообразования рекомендуется вводить в углеводородную фазу, имеющую положительную температуру. После завершения ввода требуемого количества водной фазы перемешивание продолжается до тех пор, пока электростабильность эмульсии не достигнет предельных значений. Время перемешивания при этом может колебаться в широ-

ких пределах и зависит от типа эмульгатора, интенсивности перемешивания, наличия специальных диспергаторов, объема раствора. Если приготовление раствора ведется в гидромешалке без специальных диспергаторов, на выравнивание эмульсии требуется не менее двух дополнительных циклов циркуляции, при приготовлении эмульсии через скважину — не менее четырех — пяти циклов. Использование диспергаторов существенно сокращает время выравнивания эмульсии. Так, при установке под ведущую трубу камерного диспергатора удается полностью завершить процесс эмульгирования за один цикл циркуляции.

Введение твердой фазы в эмульсию производится после достижения предельных значений электростабильности при интенсивном перемешивании. Вначале вводят твердую фазу, выполняющую роль активного наполнителя, а затем — утяжелитель. Если поверхность твердой фазы имеет гидрофильные свойства, а ПАВ, содержащиеся в углеводородной среде, обеспечивают ее надежную гидрофобизацию, то твердую фазу вводят небольшими порциями по циклу. В ряде случаев требуется провести предварительную обработку твердой фазы ПАВ-гидрофобизаторами. Эту операцию, как правило, проводят в глиномешалке. Обработка ГЭР активными наполнителями особых трудностей не вызывает, так как содержание их обычно невелико. Значительно более серьезные трудности возникают при необходимости утяжеления раствора. Связано это с тем, что при утяжелении вводят большие объемы утяжелителя и изменяют фазовые соотношения.

При необходимости увеличить плотность раствора не более чем на 40 % целесообразно руководствоваться принципом сохранения фазового соотношения между водной и углеводородной фазами [40]. В соответствии с этим принципом необходимое количество утяжелителя рассчитывают по формуле

$$G = \frac{\rho_{ут} (\rho_p - \rho_{н.р})}{\rho_{ут} - \rho_p}, \quad (IV.1)$$

где G — масса утяжелителя, г (т); $\rho_{ут}$, ρ_p , $\rho_{н.р}$ — соответственно плотности утяжелителя, утяжеленного и неутяжеленного растворов, г/см³ (т/м³).

При этом, как правило, не возникает каких-либо трудностей с регулированием реологических характеристик ГЭР. Если плотность раствора необходимо увеличить более чем на 40 %, целесообразно руководствоваться принципом сохранения суммы объемных долей воды и утяжелителя, разработанным Н. М. Касьяновым, М. И. Липкесом и Б. Т. Щербаненко. Согласно этому принципу, необходимое количество утяжелителя и воды рассчитывают по формулам

$$G_{ут} = V_p \rho_{ут} \frac{\rho_p - A \rho_v - a_{у.ф} \rho_{у.ф}}{\rho_{ут} - \rho_v}, \quad (IV.2)$$

$$V_v = V_p A - \frac{G_{ут}}{\rho_{ут}}, \quad (IV.3)$$

$$A = 1 - (a_{у.ф} + a_{а.н} + a_{ПАВ}), \quad (IV.4)$$

$$a_{у.ф} + a_v + a_{ут} + a_{а.н} + a_{ПАВ} = 1, \quad (IV.5)$$

где V_v — объем воды, см³ (м³); $\rho_{у.ф}$, ρ_v — плотность углеводородной фазы и воды, г/см³; V_p — объем раствора, см³ (м³); $a_{у.ф}$, a_v , $a_{ут}$, $a_{ПАВ}$, $a_{а.н}$ — объемные доли углеводородной и водной фаз, утяжелителя, ПАВ и активного наполнителя.

Порошкообразные материалы удобно вводить с помощью эжекторных устройств, которые легко могут быть изготовлены в условиях бурового предприятия. Дообработку ГЭР для получения требуемых параметров и выравнивания раствора целесообразно осуществлять при циркуляции через скважину. На этой стадии количество вводимых реагентов должно быть строго регламентировано. При этом также следует руководствоваться одним из двух ранее изложенных принципов: сохранение соотношения между жидкими фазами или сохранение суммы объемных долей водной и твердой фаз. В последнем случае количество вводимых реагентов определяют по формулам

$$V_{у.ф} = \frac{a_{у.ф} (\rho_k - \rho_n)}{A \rho_{ут} + a_{у.ф} \rho_{у.ф} - \rho_k}, \quad (IV.6)$$

$$V_{ПАВ} = \frac{V_{у.ф} a_{ПАВ}}{a_{у.ф}}, \quad (IV.7)$$

$$G_{а.н} = \frac{V_{у.ф} a_{а.н}}{a_{у.ф}} \rho_{а.н}, \quad (IV.8)$$

$$G_{ут} = \frac{A \rho_{ут} (\rho_k - \rho_n)}{A \rho_{ут} + a_{ут} \rho_{у.ф} - \rho_k}, \quad (IV.9)$$

где $V_{у.ф}$, $\rho_{у.ф}$; $V_{ПАВ}$, $\rho_{ПАВ}$ и $V_{а.н}$, $\rho_{а.н}$ — соответственно объемы и плотности углеводородной фазы, ПАВ и активного наполнителя; ρ_n и ρ_k — начальная и конечная плотность раствора; $G_{а.н}$, $G_{ут}$ — количество активного наполнителя и утяжелителя. В общем виде увеличение общего объема ГЭР за счет дообработки выражается гиперболической зависимостью

$$\frac{V_k}{V_n} = 1 + \frac{\rho_k - \rho_n}{(a_v + a_{ут}) \rho_{ут} + a_{у.ф} \rho_{у.ф} - \rho_k}, \quad (IV.10)$$

где V_k и V_n — конечный и начальный объемы раствора.

§ 3. ОРГАНИЗАЦИЯ РАБОТ ПО ПЕРЕВОДУ СКВАЖИНЫ НА БУРЕНИЕ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ГЭР

Подготовку к переводу скважины на ГЭР начинают с составления плана работ. В нем необходимо отразить данные по скважине, порядок подвоза и места хранения реагентов, рецептуру ГЭР, метод приготовления ГЭР и порядок смены бурового раствора в скважине. В плане работ должны быть указаны ответственные

за выполнение всех мероприятий по технике безопасности. При отсутствии специальных инструкций по технике безопасности все эти мероприятия должны быть отражены в плане. Переход на бурение с использованием ГЭР необходимо планировать после спуска очередной промежуточной колонны. Подготовку к переводу скважины на ГЭР начинают задолго до ее спуска. На этом этапе монтируют дополнительное оборудование, ведут необходимые работы по ремонту желобной системы и парка емкостей, устанавливают навес над желобной системой. Проверяют электропроводку и электрооборудование. Готовят площадки для приема сухих химических реагентов и емкости для приема жидких компонентов. Все эти работы должны быть полностью завершены к спуску промежуточной колонны и ее цементированию.

После завершения цементирования обсадной колонны приступают к освобождению циркуляционной системы от бурового раствора на водной основе, который откачивается в запасные емкости. Если принято решение в качестве запасного объема иметь ГЭР, то глинистый раствор должен утилизироваться. После откачки из приемных емкостей глинистого раствора в них остается плотный осадок, который необходимо попытаться смыть струей воды. Та часть осадка, которая не поддается размыву, может быть оставлена в приемных емкостях без опасения загрязнить ГЭР, так как в углеродородную систему он не переходит. Очистив циркуляционную систему от компонентов водного раствора, проверяют герметичность всех соединений и уплотнений. Следует помнить, что плохое пригнанные соединения, сохранявшие герметичность при бурении на глинистом растворе, дают течь при заполнении приемов углеродородной фазой (дизельным топливом, нефтью).

Практика показывает, что наиболее слабым местом являются сливные люки, и их герметизации следует уделять особое внимание. После очистки и герметизации всех соединений поверхностная циркуляционная система заполняется водой, при этом одновременно проверяется и ее герметичность. В скважину спускается временно проверяется и ее герметичность. В скважину спускается бурильный инструмент, и глинистый раствор откачивается в воду. Выходящий из скважины глинистый раствор откачивается в запас или утилизируется. Приемные емкости доливаются водой, и в течение нескольких циклов скважина промывается, затем циркуляционная система освобождается от воды, и приступают к приговлению ГЭР. После промывки скважины и циркуляционной системы находящаяся в приемах вода утилизируется.

Серьезного внимания требует организация работ по замене раствора в скважине на ГЭР. Чтобы избежать значительного смещения ГЭР с вытесняемой водой (или буровым раствором), бурильные трубы спускаются как можно ближе к забою скважины, а перед раствором прокачивается порция буферной жидкости, а перед последней выполняют нефть или нефтепродукты. В случае прямой смены глинистого раствора на ГЭР необходимо перед раствором прокачать две порции буферных жидкостей, из которых первая должна быть представлена водным раствором ПАВ отмы-

вающего типа, а вторая — нефтью или нефтепродуктом. Вся операция замещения должна быть проведена за один цикл циркуляции без остановки буровых насосов. Объясняется это тем, что при остановках начинается взаимное смешение жидкостей за счет разности их плотностей. Для предотвращения этого предварительно проверяется техническое состояние бурового насоса, а приемы заполняются ГЭР из расчета заполнения скважины до устья.

При подготовке процесса замещения следует учитывать необходимость сброса порции некондиционного раствора, смешанного с буферной или вытесняемой жидкостью. Кроме того, на подготовительном этапе необходимо выделить несколько емкостей для приема вытесняемой из скважины буферной жидкости и некондиционного раствора. Некондиционные растворы затем дообрабатываются и могут быть использованы в последующей работе. Все работы по переводу скважины на ГЭР должны проводиться только в дневное время в присутствии инженера-технолога. Соблюдение приведенных выше правил позволяет приступить к разбуриванию цементного стакана и углублению скважины сразу после смены растворов. Нарушение приводит к значительным затратам времени и средств на дообработку раствора при его циркуляции через скважину для доведения его параметров до требований геолого-технического наряда. Схема монтажа бурового оборудования должна обеспечивать технологичность процесса замещения раствора в скважине независимо от того, готовится ГЭР на скважине или доставляется на нее в готовом виде.

§ 4. ВЛИЯНИЕ ГЭР НА ПРОЦЕСС ПРОВОДКИ СКВАЖИН

Благодаря углеродородной основе и специфическим свойствам ГЭР существенно влияет как на некоторые аспекты процесса бурения и его технологии, так и в целом на проводку скважины. Смазывающие и антикоррозионные свойства буровых растворов оказывают сильное влияние на работоспособность бурового оборудования и инструмента, что в свою очередь отражается на технико-экономических показателях бурения. Естественно, что оценка смазывающих свойств ГЭР позволяет предопределить условия работы породоразрушающего инструмента, забойных двигателей, бурильных труб и поршневой группы буровых насосов.

Изучение смазывающих свойств ГЭР, проведенное на четырехшариковой машине по предельной разрушающей нагрузке сваривания шариков, показало, что растворы на углеродородной основе, в том числе и ГЭР, обладают повышенными смазывающими свойствами. Они сопоставимы, а в ряде случаев превосходят по смазывающим свойствам и буровые растворы на водной основе, обработанные специальными ПАВ (табл. 14). Смазывающие свойства сопоставимых ГЭР зависят от величины водосодержания и минерализации водной фазы (рис. 46). Минерализация водной фазы солями хлористого натрия и хлористого каль-

Таблица 14

Смазочная способность рабочих сред, определенная на четырехшариковой машине трения (по А. Н. Ярову)

Характеристика среды	Предельная прочность смазочной пленки, ГПа
Вода водопроводная	0,49
Глинистый раствор + 5% бентонитовой суспензии	0,21
Глинистый раствор + 10% нефти	0,41
Глинистый раствор, обработанный КССБ	0,73
Нефтеэмульсионный соленасыщенный (NaCl) глинистый раствор	1,07
Глинистый раствор + 3% СМАД-1	2,21
Глинистый раствор + 1,5% СГ	2,4
Известково-битумный раствор (ИБР)	3,14
ГЭР на основе ИБР и пресной воды	2,9
ГЭР на основе ИБР и раствора NaCl	3,55
То же и раствора CaCl ₂	3,57
То же и раствора MgCl ₂ ·6H ₂ O	3,24
ГЭР на основе дизельного топлива и эмультала	2,44
ГЭР на основе нефтей, стабилизированных натровыми мылами	2,25

ция повышает смазывающие свойства, а солями хлористого магния (бишофит) — снижает.

Коррозионная активность ГЭР определялась на образцах бурильных труб группы прочности Д, помещенных в исследуемую среду, и оценивалась по скорости коррозии. В процессе исследования установлено, что РУО обладают значительно меньшей коррозионной активностью по сравнению с растворами на водной основе (табл. 15). Полученные данные свидетельствуют о том, что ГЭР являются благоприятной средой для работы бурового оборудования, улучшающей технико-экономические показатели бурения. Вместе с тем сколько-нибудь заметное влияние на изме-

Таблица 15

Коррозионная активность различных сред по отношению к бурильным трубам марки группы прочности Д

Характеристика среды	Скорость коррозии, г/(см ² ·ч)	Коэффициент вариации значений, %
Вода водопроводная	0,0153	19,80
Насыщенный раствор NaCl	0,0450	37,70
Глинистый раствор (25% глинопорошка, 4% КССБ, 15% нефти)	0,0370	2,88
Нефтеэмульсионный раствор, содержащий 50% нефти (эмульсия М/В)	0,0250	16,00
То же, с добавкой 0,2% диссолвана	0,0230	6,00
Загущенная натровыми мылами белорусская нефть	0,0053	21,60
ГЭР на основе загущенной белорусской нефти с водосодержанием 50% (насыщенный раствор NaCl)	0,0080	23,00

нение интенсивности разрушения горных пород эти системы не оказывают, что объясняется недостаточными расклинивающими свойствами его фильтратов. Поэтому существенного увеличения механической скорости бурения при использовании РУО, как правило, не отмечается.

Характер взаимодействия ГЭР с проходимыми горными породами определяет с одной стороны, состояние ствола скважины, с другой — эффективность разрушения забоя долотом. Косвенно оценить его можно по деформационным характеристикам различных горных пород как в самом растворе, так и в его отдельных компонентах.

Исследованиями, проведенными А. Н. Яровым и другими на специальном стенде института сверхтвердых материалов АН УССР, установлено, что водные растворы солей NaCl и CaCl₂, используемые чаще всего в качестве водной фазы ГЭР, практически не изменяют величину разрушающей нагрузки на горную породу. Некоторое незначительное повышение нагрузки наблюдается в водных растворах ПАВ и в керосине. В большей степени этот эффект выражен в среде машинного масла (табл. 16). Связано это с образованием в контакте инструмента с горной породой пленки высокомолекулярных ПАВ или неполярных жидкостей, обеспечивающих перераспределение контактных напряжений с соответствующим снижением удельных нагрузок. При этом чем больше толщина пленки и ее вязкость, тем сильнее изменяются контактные напряжения. Эти данные наглядно свидетельствуют о том, что при работе на углеводородных растворах необходимо учитывать возможное смещение граничных значений нагрузок, определяющих режим разрушения горных пород. Проведенные в институте ВолгоградНИПИнефть исследования полностью подтвердили это [19]. Если выразить нагрузку зависимостью

$$P = \alpha F_k p_{ш}, \quad (IV.11)$$

где $p_{ш}$ — твердость пород по штампу; F_k — контактная поверхность; α — коэффициент, учитывающий характер перераспределения нагрузки в контактном слое, то влияние различных сред на изменение этой нагрузки может быть выражено соотношением

$$P_1/P_2 = \alpha_1/\alpha_2. \quad (IV.12)$$

В процессе исследований определяли значения коэффициента α для ГЭР на основе ИБР с водосодержанием 15%, ГЭР на основе дизельного топлива и эмультала с водосодержанием 50% и

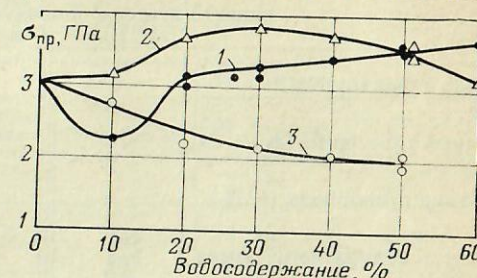


Рис. 46. Зависимость напряжения сваривания от водосодержания ГЭР на основе ИБР и минерализации водной фазы:

1 — насыщенный раствор хлористого натрия; 2 — хлористый кальций; 3 — бишофит

Таблица 16

Изменение величины разрушающей нагрузки в зависимости от типа промывочной жидкости (по А. Н. Ярову)

Состав промывочной жидкости	Режим испытания	Осевая нагрузка в Н при работе на		Изменение нагрузки, %
		дистиллированной воде	испытываемой жидкости	
Водный раствор NaCl	1	14,7	14,7	0
	2	44,1	44,1	0
Водный раствор CaCl ₂	1	14,7	14,7	0
	2	44,1	44,1	0
Раствор сульфанола (0,2%)	1	14,7	15,2	3,33
	2	44,1	46,1	4,43
Раствор сульфатного мыла (2%)	1	14,7	17,7	6,66
	2	44,1	18,1	7,89
Керосин	1	14,7	15,2	3,33
	2	44,1	46,9	3,33
Машинное масло	1	14,7	17,2	16,65
	2	44,1	51,0	16,55

сопоставляли его с аналогичным коэффициентом, полученным на водном растворе. Исследования показали (табл. 17), что переход от одного режима разрушения к другому при использовании ГЭР происходит при более высоких нагрузках. Вполне естественно, что это сказывается на механической скорости бурения.

Таблица 17

Изменение границ режимов разрушения горных пород

Изменение границ режимов разрушения					
Режим разрушения	Значение коэффициента α			Отношение α_1/α_2 для ГЭР с водосодержанием	
	Раствор на водной основе	ГЭР с водосодержанием			
			50% (на основе ИБР)	15% (на основе ДТ)	50% (на основе ИБР)
Поверхностное истирание	0,36—0,43	0,45—0,56	0,52—0,67	1,25—1,3	1,44—1,56
Усталостное разрушение (переходной)	0,43—0,60	0,56—0,81	0,67—1,02	1,3—1,34	1,56—1,70
Объемное разрушение	0,6—0,71	0,81—1,17	1,02—1,3	1,34—1,64	1,7—1,83

Более высокая механическая скорость при прочих равных условиях соответствует ГЭР с менее вязкой углеводородной фазой (табл. 18). Это подтверждается и зарубежным опытом [49]. Иными словами, для обеспечения объемного режима разрушения при

использовании в качестве промывочных жидкостей ГЭР следует создавать нагрузки на 25—83% выше, чем при работе с растворами на водной основе. Поэтому без существенного повышения осевых нагрузок ожидать сколько-нибудь заметного увеличения механических скоростей бурения при работе с ГЭР нельзя.

Таблица 18

Зависимость механической скорости бурения от нагрузки и типа ГЭР

Нагрузка, кН	Механическая скорость, м/ч		Нагрузка, кН	Механическая скорость, м/ч	
	ГЭР на основе ИБР (водосодержание 15%)	ГЭР на основе дизельного топлива (водосодержание 50%)		ГЭР на основе ИБР (водосодержание 15%)	ГЭР на основе дизельного топлива (водосодержание 50%)
108	4,0	4,5	157	7,2	10,2
118	5,2	6,0	167	8,0	11,1
128	5,8	7,7	177	8,1	11,3
137	6,0	8,8	186	7,8	13,2
147	7,0	9,8	196	7,0	14,7

Наряду с осевой нагрузкой авторы [18] исследовали изменение механической скорости бурения от нагрузки и скорости истечения раствора из насадок долота (рис. 47, а), угловой скорости вращения долота и твердости пород (рис. 47, б), плотности ГЭР (рис. 47, в). Отмечены наличие максимума механической скорости при различных осевых нагрузках и угловых скоростях вращения, а также снижение скорости по мере роста плотности.

Устойчивость стенок скважины в значительной степени связана с пластическими деформациями горных пород вследствие их увлажнения, набухания глин и растворения солей. Исследования интенсивности набухания бентонитового глинопорошка, проведенные на приборах Ярова—Жигача при их погружении под уровень глинистого раствора, обработанного УЩР, высококальциевого раствора и ГЭР на основе загущенной нефти с водосодержанием 40% (рис. 48, а), свидетельствуют об эффективности использования ГЭР для предотвращения осложнений при бурении в глино-содержащих породах.

Аналогичные результаты получены в институте АзНИИбурнефть при исследовании влияния бурового раствора на характер пластического течения глин (рис. 48, б). В галитовых толщах РУО, в том числе и ГЭР, позволяют радикально решать проблему сохранения номинального диаметра скважины. Это подтверждается результатами исследований интенсивности растворения кернов соляных пород, отобранных из скв. 75 Осташковической площади (БССР), в различных средах (табл. 19). Проблема сохранения устойчивости стенок скважины особенно остро стоит, если встречаются пропластки быстрорастворимых магниевых солей (бишофиты). Интенсивность их растворения в глинистых растворах очень высока и достигает 25%/ч, в ГЭР на основе пресной воды — 1,26%/ч, а в ГЭР на

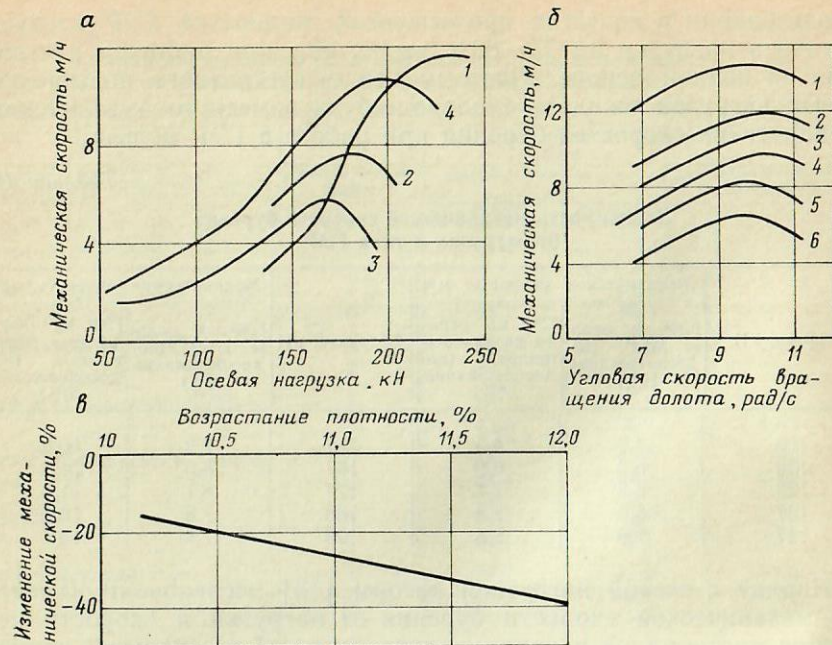


Рис. 47. График изменения механической скорости:

а — от нагрузки и скорости истечения бурового раствора (угловая скорость вращения 11 рад/с при твердости пород 480 МПа): 1 — ГЭР на основе дизельного топлива с водосодержанием 50% при скорости истечения 56 м/с; 2 — то же, при 47,2 м/с; 3 — то же, при 40,5 м/с; 4 — ГЭР на основе ИБР; б — от угловой скорости вращения долота: 1 — ГЭР на основе дизельного топлива с водосодержанием 50% при твердости пород 300–450 МПа; 2 — то же, при твердости 450–550 МПа; 3 — то же, при твердости 550–650 МПа; 4 — ГЭР на основе ИБР с водосодержанием 15% при твердости 350–500 МПа; 5 — то же, при твердости 550–650 МПа; 6 — то же, при твердости 650–700 МПа; в — от плотности ГЭР

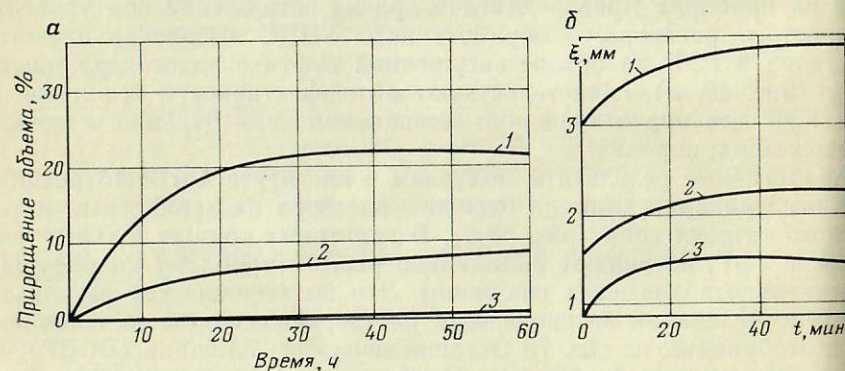


Рис. 48. График влияния различных типов буровых растворов на свойства глин: а — изотермы набухания бентонитового глинопорошка; 1 — в глинистом растворе; 2 — в высококальциевом растворе; 3 — в ГЭР на основе загущенной нефти с водосодержанием 40%; б — изменение пластического течения глин; 1 — в среде необработанного глинистого раствора; 2 — ВКР, 3 — РУО

Таблица 19
Интенсивность растворения соляных кернов (NaCl) в различных растворах

Тип раствора	Параметры				Интенсивность растворения, %/ч	
	Плотность, г/см ³	Условная вязкость, с	Статическое напряжение сдвига, Па через 1/10 мин	Фильтрация, см ³ /30 мин	в покое	при перемешивании
Пресный глинистый раствор	1,12	25	0,6/0,8	18,0	—	11,00
Глинистый раствор на основе насыщенного раствора NaCl и палыгорскитового глинопорошка (10%)	1,27	17	1,4/1,7	38,0	0,016	—
То же, на основе дружковского глинопорошка (30%)	1,30	19	1,2/1,3	22,0	0,026	—
Нефтеэмульсионный раствор (эмульсия М/В) на основе насыщенного раствора NaCl	1,07	24	0,9/1,0	24,0	0,060	1,30
Минерализованный раствор со скв. 113 Ре-чица	1,26	47	7,6/9,5	10,0	0,120	—
ГЭР на основе пресной воды	1,07	200	6,8/10,7	1,0	0,070	0,36
ГЭР на основе соленой воды	1,01	200	9,2/16,8	2,0	0	0,01
ИБР (содержание воды 5%)	1,08	120	3,4/4,2	0,5	0	0

основе насыщенного раствора NaCl — 0,9%/ч. Установлено, что эти соли очень чувствительны к водосодержанию и степени минерализации водной фазы (рис. 49) [5].

Главной технологической задачей, определяющей целесообразность использования ГЭР, является обеспечение качественного вскрытия продуктивных пластов. Оценить степень ее решения можно с достаточной степенью точности на установке УИПК по величине коэффициента восстановления проницаемости в процессе

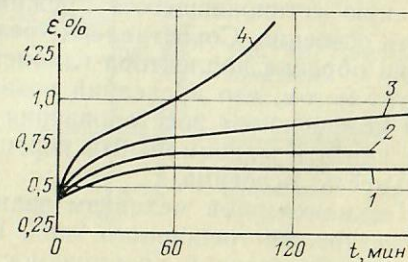


Рис. 49. График изменения относительной деформации искусственных образцов бишофита от типа бурового раствора во времени:

1 — образец полностью изолирован от раствора (на воздухе); 2 — ИБР; 3 — ГЭР на основе ИБР с 30% воды, насыщенной бишофитом; 4 — нефтеэмульсионный глинистый раствор

фильтрации через керн модели нефти до и после воздействия на него бурового раствора:

$$\beta = 100 \frac{k_1}{k}, \quad (IV.13)$$

где β — коэффициент восстановления проницаемости, %; k , k_1 — проницаемости керна по модели нефти и после воздействия бурового раствора, мД .

До воздействия бурового раствора на керн фильтрация флюида через коллектор имеет плавно нарастающий характер, зависящий от времени, перепада давления и проницаемости образца. Характер фильтрации меняется после воздействия на образец бурового раствора (рис. 50). В начальный период отмечается резкое увели-

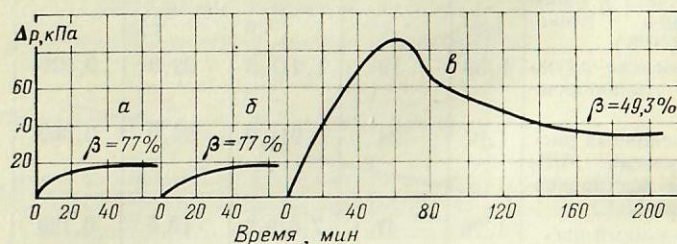


Рис. 50. График влияния типа бурового раствора на качество вскрытия продуктивного коллектора:

а — восстановление проницаемости после воздействия ГЭР в течение 1 ч; б — то же, в течение 20 ч; в — восстановление проницаемости после воздействия глинистого раствора в течение 20 ч

чение перепада давления, обеспечивающего преодоление барьера, сформированного фильтратом бурового раствора. Затем отмечается падение давления за счет увеличения проницаемости коллектора при освобождении порового пространства от продуктов коагуляции. И, наконец, наступает установившийся режим фильтрации, при котором и определяется коэффициент восстановления проницаемости. Величина отношения максимального перепада давления (Δp_1) к установившемуся перепаду при фильтрации флюида через незагрязненный керн (Δp_0) характеризует легкость освоения, а величина отношения суммарного объема фильтрата (ΣV_n) к объему порового пространства образца (V_n), соответствующая появлению установившегося режима фильтрации, — продолжительность освоения. Сопоставление результатов исследований при обработке образца коллектора глинистым раствором и ГЭР свидетельствует о том, что последний позволяет получить достаточно высокий коэффициент восстановления проницаемости, более чем в 6 раз снизить максимальный перепад и в 5 раз снизить продолжительность освоения.

Несколько иной механизм взаимодействия бурового раствора с коллекторами трещинного типа. Если в поровых коллекторах снижение естественной проницаемости связано, главным образом, с

проникновением фильтрата бурового раствора в коллектор, то в трещины проникает сам раствор. Э. С. Сенкевич в своих исследованиях установил, что глубина проникновения прямо пропорциональна перепаду давления, гидравлическому радиусу фильтрационного канала и обратно пропорциональна предельному значению прочности структуры бурового раствора. В коллекторах трещинного типа важно оценить величину противодействия (депрессии), необходимую для извлечения из фильтрационных каналов лишнего бурового раствора. Э. С. Сенкевич показал, что если глубина проникновения не зависит от типа промывочной жидкости, то давление вытеснения для РУО гораздо ниже, чем для водных растворов (при условии, что в фильтрационном канале находилась нефть). Если канал заполнен водой — наблюдается обратное явление. Он же отметил, что проникший в фильтрационные каналы буровой раствор за счет капиллярных явлений начинает терять со временем внешнюю фазу, упрочняя свою структуру. Растворы на водной основе в нефтесодержащих коллекторах теряют водную фазу более интенсивно, чем углеводородные (рис. 51). Естественно, что упрочнение их структуры протекает достаточно интенсивно. За счет упрочнения структуры водных растворов кратность увеличения давления вытеснения может превысить 2—3 порядка (рис. 52).

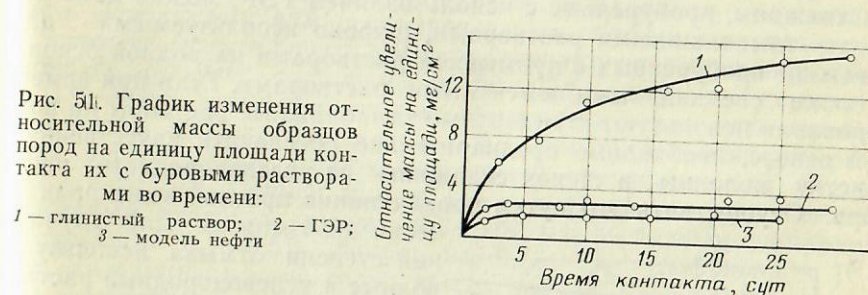


Рис. 51. График изменения относительной массы образцов пород на единицу площади контакта их с буровыми растворами во времени:
1 — глинистый раствор; 2 — ГЭР; 3 — модель нефти

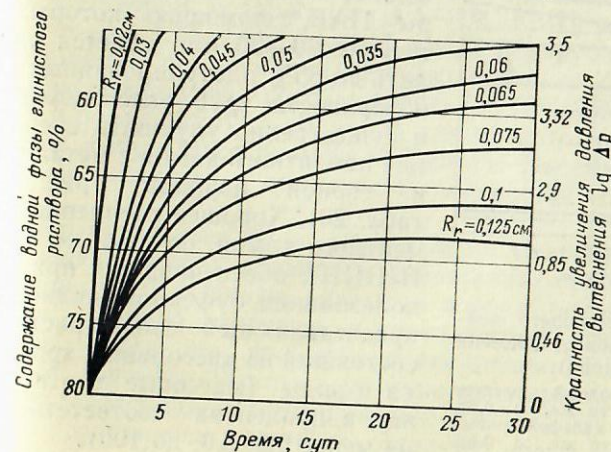


Рис. 52. Номограмма изменения содержания водной фазы в растворе и давления вытеснения глинистых растворов из фильтрационных каналов во времени (в зависимости от радиуса канала)

Качество сцепления цемента с поверхностями в среде раствора на углеводородной основе (по В. П. Наумову)

Толщина корки, мм	Состав отмывающего раствора	Режим отмыва		Показатели сцепления цементного камня через 24 ч			
		расход, см ³ /с	время, мин	порода		металл	
				сила, Н	удельное сопротивление, кПа	сила, Н	удельное сопротивление, кПа
0	—	0	0	1716	213	175	103
2	—	0	0	0	0	0	0
0,75	Дизельное топливо	4,6	10	451	49	50	29
0,5	То же	4,6	30	785	85	—	—
0,50	»	2,85	30	943	91	143	81
0,25	0,5%-ный раствор шко-пау в 3%-ном растворе Na ₂ CO ₃	2,85	60	757	82	125	78
1,30	То же	3,0	60	785	85	89	59
0,50	0,5% сульфоната в 3%-ном растворе Na ₂ CO ₃	3,0	60	740	80	101	66

§ 5. ЦЕМЕНТИРОВАНИЕ СКВАЖИН

Скважины, пробуренные с использованием ГЭР, можно цементировать тампонажными растворами, широко используемыми для скважин, пробуренных с промывкой растворами на водной основе, а также специальными цементными растворами. Если при цементировании используют стандартные тампонажные растворы на водной основе, необходимо предварительно обеспечить качественную очистку колонны и стенок скважины от углеводородного раствора. Осуществить это путем прокачивания пресной воды практически невозможно. Для улучшения

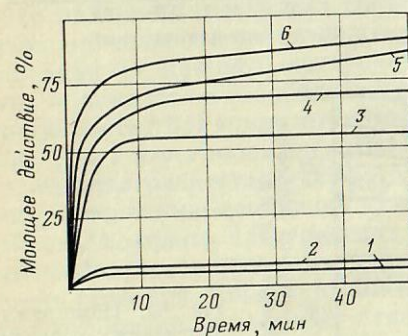


Рис. 53. Зависимость моющего действия различных составов от времени (по В. П. Наумову):

1 — вода; 2 — 3%-ный водный раствор Na₂CO₃ с 0,5% НЧК; 3 — то же, с 0,5% ОП-7; 4 — то же, с 0,5% сульфоновых солей и сульфонола; 5 — то же, с 0,5% шкопау; 6 — то же, с 0,5% сульфоната

степени отмыва используют водные и углеводородные растворы ПАВ, с помощью которых в течение 20—30 мин удается удалить до 85% адсорбированных на поверхности труб углеводородов и существенно улучшить сцепление цементного камня с металлом и горной породой (рис. 53, табл. 20). Хорошее сцепление цементного камня, по данным СибНИИП, обеспечивается при использовании буферной жидкости, представляющей собой раствор, состоящий из диссолювана, хромпика и воды (массовые соотношения в процентах соответственно не менее 0,5; 3,0; до 100);

Многолетняя практика цементирования скважин, пробуренных на ГЭР в объединении Белоруснефть, подтвердила целесообразность использования многокомпонентных буферных жидкостей. В качестве отмывающего раствора используют специальную эрозионную жидкость, состоящую из 96—97% дизельного топлива и 3—4% сухих древесных опилок, просеянных через сито с размером ячеек 3×3 мм. Разделение ГЭР и водного цементного раствора осуществляют многокомпонентной трехпорционной буферной жидкостью. Первая порция (50—75 м) представлена чистым дизельным топливом; вторая (50—100 м) — водным раствором, содержащим 0,3—0,5% диссолювана, 0,75—1% сульфонола и 10—12% кальцинированной соды; третья порция (50—100 м) — водным раствором, содержащим 1,5—2% КМЦ, карбофена или гипана и 3—4% кальцинированной соды. В зарубежной практике также широко применяют многокомпонентные буферные жидкости, содержащие в своем составе дизельное топливо, ПАВ, органоглину, воду и барит. Фирмой «Барнод» для приготовления буферных жидкостей выпускается реагент «EZ-спот». На его основе готовят буферные жидкости с диапазоном плотностей от 0,96 до 2,16 г/см³ [43].

Перечисленные выше мероприятия позволяют обеспечить качественное цементирование в скважинах, пробуренных с использованием ГЭР. Однако, учитывая водную основу цементных растворов, высокую плотность и сравнительно высокую водоотдачу, можно утверждать, что эффект внедрения ГЭР будет, в лучшем случае, занижен. Поэтому, по мере расширения объемов применения углеводородных растворов как в нашей стране, так и за рубежом, проводились работы по созданию новых тампонирующих материалов на углеводородной основе. В них в качестве основы там-

Таблица 21

Состав тампонирующей смеси и характеристика камня (по данным ТатНИПИнефть)

Состав тампонирующей смеси, об. ч.			Характеристика смеси		Время полимеризации, ч		Предел прочности при сжатии, МПа			Предел прочности на изгиб, МПа					
ГЭР	ОФ-1	70%-ный водный раствор отвердителя	растворимость по конусу АзНИИ, см	плотность, г/см ³	начало	конец	сутки								
							2			7			28		
							2	7	28	2	7	28	2	7	28
75	100	14	19	1,123	1,30	6,00	21,4	22	23	7,8	8,8	11,6			
75	100	14	19	1,123	1,30	6,00	21,4	22	23	8,4	10,9	11,8			
50	100	15	19	1,120	0,75	2,33	23,0	—	24,5	7,8	—	10,8			

понирующих смесей используют высокомолекулярные соединения. Институт ТатНИПИнефть [34] разработал тампонирующую смесь, состоящую из смол и гидрофобной эмульсии (таблица 21). В качестве смол используют ОФ-1, относящиеся к классу формальдегидных смол. Получаются они путем поликонденсации фенола и формальдегида. Образующаяся в результате поликонденсации резольная смола является сложной смесью низкомолекулярных линейных и разветвленных одно- и многокольцевых фенолоспиртов, фенольные кольца которых связаны меленовыми мостиками. Внешне ОФ-1 представляет собой однородную жидкость от светлого до темного цвета. В качестве отвердителя применяют бензолсульфокислоту ($C_6H_5SO_3H$) — кристаллическое вещество, хорошо растворимое в воде. Изменяя содержание отвердителя, можно в большом диапазоне регулировать сроки начала и конца схватывания. Однако широкое промышленное внедрение этой системы сдерживается недостатком и высокой стоимостью компонентов.

Качественное цементирование скважин, пробуренных с использованием растворов на углеводородной основе, обеспечивается при использовании цементного раствора на углеводородной основе. Рецепт такого раствора разработан в МИНХ и ГП им. И. М. Губкина [14]. Он получил название «обращенный нефтэмульсионный цементный раствор» (ОНЭЦР). Внешняя фаза ОНЭЦР — дизельное топливо, загущенное мылами органических кислот или омыленными асфальтенами битума; внутренняя фаза — частицы цементного порошка, смоченные водой, и эмульгированные глобулы воды. Переход коагуляционной структуры ОНЭЦР в конденсационно-кристаллизационную происходит без обращения фаз эмульсии. Вследствие этого природа внешней фазы и фильтрата не меняется, раствор сохраняет свою стабильность. Поэтому ОНЭЦР обладает повышенной адгезией к металлу и породе, покрытым углеводородной пленкой. Эти же свойства позволяют цементировать обсадные колонны без применения специальных буферных жидкостей. Гидрофобный цементный камень обладает повышенной коррозионной стойкостью. Газопроницаемость камня из ОНЭЦР трехсуточного возраста не превышает 50—60 ам².

Рецептура ОНЭЦР подбирается, исходя из температурного интервала цементирования (табл. 22). В качестве реагента-эмульгатора и гидрофобизатора во всех рецептурах применяют сульфол. Увеличение его количества стабилизирует систему, недостаток ведет к фазовому обращению. Минимальное количество сульфолла, обеспечивающее стабильность эмульсии, составляет 1,5%. Увеличение содержания сульфолла более 2% повышает время начала схватывания и несколько снижает прочность цементного камня.

Цементный камень, полученный из ОНЭЦР, имеет меньшую прочность, чем камень из цементного раствора на водной основе. Со временем прочность его возрастает. Регулируя скорость роста кристаллов новообразований применением вяжущих различной гидравлической активности, а также изменяя толщину и прочность межфазных пленок, можно направленно управлять временем загустевания и схватывания, прочностью и проницаемостью цементного камня. Толщина и прочность межфазных пленок регулируется введением в ОНЭЦР электролитов (солей, слабых кислот, щелочей), повышением концентрации твердой фазы, изменением количества вводимого ПАВ или применением ПАВ различной активности. Межфазные защитные пленки сдерживают рост кристаллов новообразований. Благодаря такой блокировке центров кристаллизации ОНЭЦР могут длительное время сохранять свои технологические параметры, отрегулированные первоначально в соответствии с условиями цементирования.

При необходимости регулирования свойств ОНЭЦР следует придерживаться нижеприведенной схемы. Увеличение сроков загустевания и схватывания достигается разбавлением тем же ОНЭЦР с большим содержанием сульфолла. Этот метод позволяет более плавно регулировать сроки загустевания и схватывания, чем непосредственный ввод сульфолла. Аналогично сокращают время загустевания и схватывания, обрабатывая ОНЭЦР таким же раствором, но с меньшим содержанием сульфолла. Реологические свойства ОНЭЦР регулируются добавками дизельного топлива, битумного раствора или ПАВ (сульфол, СМАД, СГ и др.). Для снижения плотности ОНЭЦР на 0,10—0,15 г/см³ в него вводят битумный раствор или дизельное топливо. Повышение плотности достигается увеличением содержания тампонажного цемента или утяжелителя. Фильтрационные свойства ОНЭЦР зависят от содержания в системе омыленных органических компонентов. Снижение фильтрации обеспечивается высокоокисленным битумом. Если содержание битума не ниже 7—9% от массы дизельного топлива, фильтрация колеблется в пределах 1—5 см³ за 30 мин. Снижать фильтрацию можно также введением в систему СМАД или СГ.

Технология приготовления ОНЭЦР заключается в том, что водная суспензия вяжущего материала эмульгируется в углеводородной фазе. При этом избыток воды отделяется и удаляется. В системе остается только вода, необходимая для гидратации минерального вяжущего вещества (20—22% от массы вяжущего). В

Компонентный состав ОНЭЦР и свойства тампонажного камня

Таблица 22

№ рецептур	Компоненты	Единицы измерения	Количество на 1 м ³ ОНЭЦР	Подготовленные, м ³	Свойства раствора и тампонажного камня					Прочность: сжатие/изгиб за 3 сут, МПа
					Плотность, г/см ³	Расстекание, см	Температурный интервал цементирования, °С	Начало густевания при максимальной температуре, ч	Начало схватывания, ч	
1	Цемент для горячих скважин	кг	940	0,2	1,65	18	40—90	3,0	8,0	30/10
	Вода	м ³	0,505							
	Каустическая сода	кг	7,0							
	Дизельное топливо или раствор битума в дизельном топливе	м ³	0,378							
	Сульфолон	м ³	0,019							
2	Цемент глиноземистый	кг	1040	0,26	1,6	20	20—70	2,0	8,0	55/18
	Вода	м ³	0,52							
	СВК (синтетическая винная кислота)	кг	3,12							
	Дизельное топливо	м ³	0,408							
	Сульфолон	м ³	0,029							
3	Цемент УЦГ-2	кг	1425	0,326	1,96	19	70—110	3,0	4,0	40/12
	Вода	м ³	0,474							
	Раствор битума в дизельном топливе	»	0,432							
	Сульфолон	»	0,0305							

4	Цемент УЩЦ-1-120	кг	1355	0,287	1,96	18	90—150	4,0	10,0	45—50/ /15—20
	Хромпик	кг	0,45							
	Вода	м ³	0,474							
	Раствор битума в дизельном топливе	м ³	0,407							
	Сульфолон	»	0,027							
5	Цемент ШПЦС-120	кг	635	0,307	1,7	19	166	3,5	6,0	45—60/ /15—20
	Цемент УЦГ-2	кг	635							
	Хромпик	»	3,2							
	СВК (синтетическая винная кислота)	»	7,6							
	Вода	м ³	0,524							
6	Раствор битума в дизельном топливе	»	0,356							
	Сульфолон	»	0,021							
	Цемент УЩЦ-1-120	кг	1340	0,386	2,10	14,5	108—118	2,75	5,5	44/15,2
	Барит	»	272							
	Хромпик	»	0,44							
	Вода	м ³	0,568							
	Дизельное топливо	»	0,373							
	Сульфолон	»	0,0225							

промысловых условиях ОНЭЦР готовится параллельно со спуском обсадной колонны. Оборудование монтируется по схеме, приведенной на рис. 54.

Расчетное количество дизельного топлива подается из емкости 4 агрегатом 1 в емкость 3. В эту же емкость вводится $\frac{3}{4}$ расчетного количества сульфанола и тщательно перемешивая двумя цементировочными агрегатами 1 и 2. Одновременно с помощью цементировочного агрегата 6 и цементно-смесительных машин 5 готовится цементный водный раствор стандартной консистенции. Агрегатом 6 цементный раствор подается через диспергатор 9 в нагнетательную линию агрегата 2, где и происходит эмульгирование. Режим работы агрегатов 2 и 6 регулируется таким образом, чтобы производительность агрегата 2 была вдвое больше. При снижении этого соотношения может произойти обращение фаз. После эмульгирования расчетного количества цементного раствора в емкости 3 вследствие коагуляции дисперсной фазы из эмульсии выделяется избыточная вода. Вода отстаивается в верхней части емкости и откачивается цементировочным агрегатом 7. Завершается приготовление ОНЭЦР введением оставшейся порции сульфанола ($\frac{1}{4}$ часть расчетного количества) и тщательным перемешиванием через гидромонитор 8 агрегатом 2. Готовый ОНЭЦР откачивается в запасные емкости, где хранится до закачки в скважину (2—4 сут).

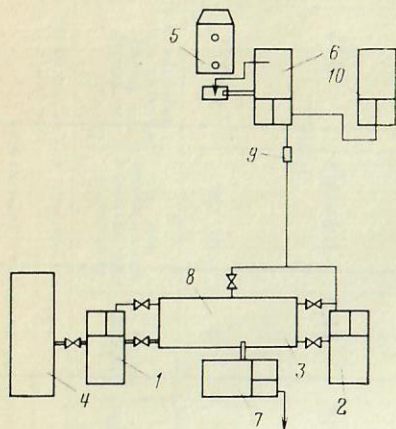


Рис. 54. Схема расположения оборудования при приготовлении ОНЭЦР: 1—2 — агрегаты для эмульгирования; 3 — емкость для эмульгирования; 4 — емкость для дизельного топлива; 5 — СМН-20; 6 — агрегат для затворения цемента; 7 — агрегат для откачки воды отделения; 8 — гидромонитор; 9 — диспергатор; 10 — агрегат для подачи воды

§ 6. ГЕОФИЗИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

В связи с тем, что ГЭР обладают высоким омическим сопротивлением, электрические методы геофизических исследований в этих условиях не могут быть использованы. В среде ГЭР применимы все методы радиоактивного, акустического, индукционного, газового каротажей, а также инклинометрия, кавернометрия, профилометрия и термометрия.

При обработке данных геофизических исследований в скважинах, бурящихся с использованием ГЭР, особое значение приобретают материалы по испытанию горизонтов в процессе бурения с помощью опробователя пластов на каротажном кабеле и испытателя пластов на трубах, а также комплексное использование всей

Таблица 23
Комплекс промыслово-геофизических исследований в среде РУО

Вид исследований	Масштаб глубин	Интервал исследований	Примечание
Индукционный каротаж (ИК)	1 : 500	По всему стволу (интервалу)	Выполняется исходя из технических возможностей аппаратуры
То же	1 : 200	В перспективном интервале	При забойных температурах до 140—150°C и давлениях до 9000—10000 кПа
Акустический каротаж (АК)	1 : 500	По всему стволу	При температурах до 170—180°C и давлениях 8000—9000 кПа
То же	1 : 200	В перспективном интервале	То же
Гамма-каротаж (ГК), нейтронный гамма-каротаж (НГК)	1 : 500	По всему стволу	При температурах до 200°C и давлениях до 10000 кПа
То же	1 : 200	В перспективном интервале	То же
Импульсный генератор нейтронов (ИННК)	1 : 200	То же	При температурах до 200°C и давлениях до 11000 кПа
Профилометрия	1 : 500	По всему стволу	При температурах до 200°C и давлениях до 10000 кПа
Кавернометрия	1 : 200	В перспективном интервале	То же
Термометрия	1 : 500	По всему стволу	»
Инклинометрия	—	То же	»
Газовый каротаж	—	В перспективном интервале	»
Испытание пластов с помощью опробователя на каротажном кабеле	—	В интервале залегания коллекторов	При температуре до 150°C и давлениях до 10000 кПа
Испытание пластов пластоиспытателями на бурильных трубах	—	То же	Выполняются с одновременным испытанием не более 50 м разреза (при наличии площадок для пакеровки)
Определение высоты подъема цемента и качества цементирования электротермометром и акустическим цементометром	1 : 500	По всему стволу	Выполняется электротермометром при температуре до 200°C и давлениях 10000 кПа, акустическим цементометром — при температурах до 150°C и давлениях до 8000 кПа

получаемой в процессе бурения информации. Рекомендуемый ВНИИнефтепромгеофизикой комплекс промыслово-геофизических исследований в среде РУО приведен в табл. 23.

§ 7. ПЕРФОРАЦИОННЫЕ РАБОТЫ

При перфорационных работах на жидкость, заполняющую скважину, действуют большие ударные нагрузки, достигающие 70 МН и более. При этом буровые растворы претерпевают необратимые качественные изменения. Эти изменения сказываются на качестве вскрытия продуктивного коллектора и должны учитываться при планировании перфорационных работ.

Исследование процессов, протекающих в скважине, заполненной глинистыми растворами и РУО, проводились в институте ТатНИПИнефть. В результате этих исследований было установлено, что глинистые растворы даже при относительно «легких» условиях воздействия одиночного взрыва, как правило, теряют подвижность, закупоривая при этом перфорационные каналы. Условная вязкость этих растворов возрастает в 2 раза и более, статическое напряжение сдвига — в 3,9—4,8 раза, пластическая вязкость — в 3,4 раза.

Необратимые изменения протекают и в растворах на углеводородной основе. Так, в частности, при исследовании влияния взрыва на ромашкинскую нефть установлено, что изменения в ней происходят на молекулярном уровне. При этом отмечаются незначительные изменения плотности и вязкости: при скорости детонации 8300 м/с, в сравнении с исходной нефтью, плотность возрастает на 0,007 г/см³, вязкость — на 3 мкм²/с. Часть легких углеводородов под действием взрыва становится реакционно-способной и вступает в реакции с образованием более сложных соединений. Кроме того, за счет разрыва углеводородных цепей образуются и газообразные углеводороды: метан, этан с этиленом, пропан, изобутан и другие, суммарное содержание которых воз-

Таблица 24

Влияние взрыва на агрегативную устойчивость ГЭР

Компонентный состав ГЭР	Электростабильность, В	
	до взрыва	после взрыва
Дизельное топливо (42,5%), вода (42,5%) высокоокисленный битум (15%)	380	200
Нефть (47,5%), вода (47,5%), СЖК (5%), известь (50 г/л)	340	180
Нефть (48,5%), вода (48,5%), СМАД (3%), известь (50 г/л), барит (250 г/л)	300	140
Нефть (48,5%), вода (48,5%), СМАД (3%), цемент (50 г/л), барит (250 г/л)	130	80
Нефть (49,25%), вода (49,25%), СЖК (0,5%), цемент (50 г/л), барит (100 г/л)	100	0

растает на 14,7%. Вместе с тем сколько-нибудь значительных изменений реологических и фильтрационных свойств РУО при этом не происходит. Однако в ГЭР отмечается почти двукратное снижение агрегативной устойчивости вследствие коалесценции глобул (табл. 24). Естественно, что этот фактор следует учитывать и использовать для перфорационных работ только те системы, электростабильность которых при нормальных условиях не ниже 250 В.

§ 8. ПРОТИВОПОЖАРНЫЕ МЕРОПРИЯТИЯ И ГИГИЕНА ТРУДА

В связи с тем, что ГЭР представляет собой пожароопасную систему, при работе с ним следует строго соблюдать правила пожарной безопасности. Еще на стадии проектирования и монтажа буровой необходимо предусмотреть противопожарные разрывы между узлом приготовления раствора, емкостями для его хранения и устьем скважины не менее 50 м. Вся циркуляционная система, механизмы по обработке и заготовке раствора, площадка для хранения порошкообразных реагентов должны быть под навесом для защиты от атмосферных осадков. Все деревянные и тканевые покрытия привычных сооружений, находящиеся в непосредственной близости от циркуляционной системы и приемных емкостей, пропитываются 25—30%-ным раствором жидкого стекла. Над желобами и приемными емкостями должна быть обеспечена естественная вентиляция.

Настил на буровой в месте прохождения желоба выполняется из несгораемого материала. Ширина несгораемой части настила должна быть не менее 2 м. Стационарно установленные электрические аппараты и приборы, искрящие по условиям работы, при установке в помещениях должны иметь маслonaполненное или пыленепроницаемое исполнение (класс II—I), а при наружной установке — закрытое (класс II—III). Все оборудование заземляется. Устье скважины оборудуется поддоном, полностью исключаящим разлив раствора, а боковины подсвечника обвариваются листовым железом. С подсвечника должен быть оборудован сток в желобную систему. Буровая должна быть оснащена пеногенераторной установкой, а водяная линия должна находиться под давлением.

Наиболее важное мероприятие по обеспечению пожарной безопасности — предупреждение вероятности соприкосновения ГЭР с открытым пламенем и искрами. Для этой цели выхлопные трубы дизелей оборудуют искрогасителями. Все выявленные течи в глиномешалках и в приемных емкостях устраняются. Напорные трубопроводы опрессовываются. Под сальником глиномешалок оборудуются специальные желоба для отвода вытекающей углеводородной фазы. Места для курения должны быть расположены на расстоянии не менее 50 м от циркуляционной системы. Имеющиеся на буровой средства пожаротушения доукомплектовываются: четыремя огнетушителями, двумя лопатами, двумя баграми и ломом, пожарным рукавом длиной 40 м со стволом, кошмой. На вид-

ных местах территории буровой вывешиваются плакаты: «Огне-опасно», «Не курить».

На буровой должна быть инструкция о мерах пожарной безопасности, определяющая правила пожарной безопасности и противопожарной защиты, а также обязанности отдельных работников по предупреждению загораний и пожаров. Перед началом работ с ГЭР все члены буровой бригады должны быть дополнительно проинструктированы о мерах пожарной безопасности при работе с растворами на углеводородной основе. Во время приготовления и работы с ГЭР необходимо следить за тем, чтобы температура выходящего раствора или углеводородной фазы (на стадии приготовления через скважину) была на 25—30°C ниже температуры вспышки паров. При появлении утечек раствора через фланцы, сальниковые уплотнения и т. д. необходимо принимать меры для их устранения. Места разлива засыпаются баритом или сухим песком с последующим удалением их за территорию буровой.

Перед началом подъема бурильного инструмента во избежание переливов в трубы следует закачать порцию более тяжелого раствора. Во время спуска бурильного инструмента в скважину необходимо предупреждать удары замковых соединений труб с деталями ПКР или ротора во избежание искрообразования. Очистка поднимаемых из скважины труб производится воздухом. Пол в буровой и в насосном помещении, проходы вдоль желобной системы, площадки регулярно очищаются от раствора смывом 5%-ным содовым раствором. Нельзя допускать скопление раствора на площадке под буровой. Ее следует периодически очищать. Использованный обтирочный материал подлежит немедленному удалению с территории буровой и уничтожению.

Электросварочные работы можно вести только после соответствующей подготовки свариваемых деталей, узлов и прилегающего к ним района (очистка, пропарка и др.). В случае воспламенения раствора необходимо остановить насосы, выключить дизели и электродвигатели. Горящий раствор при плотности менее 1,0 г/см³ тушится пеной, а при более высокой плотности допускается использование воды.

Углеводородные растворы, в том числе и ГЭР, при несоблюдении правил гигиены труда и техники безопасности могут оказать вредное влияние на организм человека. Поэтому строгое соблюдение правил гигиены труда — одно из обязательных условий при работе буровой бригады с РУО.

При циркуляции температура выходящего раствора в ряде случаев может достигать 60—65°C, что вызывает повышенное содержание паров углеводородов в воздухе. Для предупреждения вредного их влияния на здоровье, в случае превышения предельно допустимой концентрации (ПДК) углеводорода (в пересчете на углерод — 300 мг/м³) насосный сарай и буровая должны оборудоваться принудительной вентиляцией. При непосредственном контакте ГЭР с кожей может произойти слабое покраснение. При длительном контакте, особенно в условиях повышенных темпера-

тур, может наблюдаться сухость кожи, шелушение. Если же не предпринимать профилактических мер, могут возникнуть кожные поражения более выраженной степени. Для предотвращения подобных явлений необходимо при приготовлении и работе с ГЭР пользоваться индивидуальными защитными средствами, предохраняющими тело от прямого контакта с раствором (костюм мужской для нефтяников, фартуки нефтемаслозащитные, сапоги кирзовые «жир» на маслостойкой подошве, перчатки из бензостойкого нитрильного каучука).

Для очистки кожи от углеводородного раствора следует пользоваться мылом ДНС-АК. Для профилактики кожных заболеваний перед началом работ и периодически в течение рабочего дня участки кожи, подвергающиеся воздействию ГЭР, необходимо защищать гидрофильными пастами и мазями, компонентный состав которых приведен в табл. 25 [33]. Перед началом работы небольшое количество пасты деревянным шпателем наносят на кожу и слегка вти-

Таблица 25
Компонентный состав паст и мазей для защиты кожного покрова от воздействия РУО

Состав	Содержание компонентов, мас. ч							
	ПМ-1	Мазь Селеского	ИЭР-1	Миколан	Исчезающий крем	Биологические перчатки	Невидимые перчатки	Паста А. А. Шелюженко (фурацилиновая)
Желатин	2,0	1,9	—	—	—	—	—	—
Крахмал	14,1	14,1	—	—	—	—	—	—
Мыло натриевое	—	—	12	10	24,0	—	—	—
Глицерин	12,6	14,1	10	—	10,0	19,7	—	—
Глина белая	10,1	—	40	—	7,5	—	11,7	4,34
Тальк	8,1	21,1	—	—	7,0	—	7,8	—
Масло растительное	7,5	9,4	—	—	7,5	—	7,8	10,84
Бензойная, салициловая или борная кислота	0,3	1,9	—	—	—	—	—	0,81
Спирт этиловый	1,7	—	—	—	—	—	—	—
Ланолин безводный	—	—	—	10	—	58,7	—	1,30
Каолин	—	—	—	30	—	—	—	—
Казеин	—	—	—	—	—	—	—	10,84
Аммиак 25%	—	—	—	—	—	19,7	—	—
КМЦ	—	—	—	—	—	1,9	—	—
Фурацилин	—	—	—	—	—	—	4,0	—
Салициловая кислота	—	—	—	—	—	—	—	0,02
Натрийкарбокси-метилцеллюлоза	—	—	—	—	—	—	—	0,54
Бензальдегид	—	—	—	—	—	—	—	2,17
Вода	43,6	37,5	38	50	44,0	—	68,7	0,11
								68,70

рают в не защищенные одеждой участки кожного покрова, подвергающиеся воздействию раствора. По окончании работы пасту смывают холодной водой, а затем теплой водой с мылом.

На буровой должны быть оборудованы гигиенический пункт с действующей душевой, а также помещение и устройства для сушки рабочей одежды и обуви. Совершенно недопустимы переливы раствора при подъеме бурильного инструмента, что уже отмечалось при рассмотрении правил пожарной безопасности.

При приеме на работу и в процессе работы необходимо проводить предварительные и периодические медицинские осмотры рабочих буровых бригад. Медицинские осмотры проводятся один раз в год. К работе с ГЭР допускаются рабочие после инструктажа и проверки знаний по безопасным условиям работы с углеводородными системами.

§ 9. ОХРАНА ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

Буровые растворы, в том числе и ГЭР, представляют собой серьезную опасность для окружающей среды, что должно учитываться как при планировании, так и при проведении буровых работ. С целью предотвращения опасности отрицательного влияния ГЭР на окружающую среду необходимо полностью исключить возможность контакта раствора с окружающей средой вне скважины (исключая атмосферу), для чего: с территории, отведенной под буровую, на период бурения должен полностью удаляться слой плодородной почвы. Площадка под буровой должна быть зацементирована и оборудована приемками для сбора разлившегося раствора. Устье скважины образует специальный поддон для сбора разлившегося раствора. Боковые стороны подсвечника обвариваются листовым железом, а подсвечник оснащается стоком в желоб циркуляционной системы. Для сбора некондиционного раствора (при смене раствора или собранного из приемков) должна быть отведена специальная емкость.

Перед пригнанием ГЭР все возможные места утечки нефтепродуктов (фланцы, сальниковые уплотнения и т. д.) должны проверять на герметичность. Во избежание перелива ГЭР в процессе подъема бурильного инструмента, перед подъемом необходимо тщательно промыть скважину и закачать тяжелую пачку раствора в бурильные трубы. Выбуренная порода должна отмыться от адсорбированного на ней ГЭР или вывозиться на регенерационные узлы. На буровой должен быть запас реагента МАС-200 для засыпки и сбора попавшего в амбар ГЭР, нефти и нефтепродуктов. Использованный обтирочный материал собирают в специально отведенном месте и сжигают. По окончании бурения отработанный ГЭР доставляется автоцистернами на узел регенерации для дообработки с целью повторного использования. При ограниченных объемах применения ГЭР допускается утилизация отработанного раствора путем ввода его в циркулирующий гли-

нистый раствор в качестве смазывающей добавки. При широком применении ГЭР необходимо создавать специализированные узлы приготовления, хранения и регенерации раствора.

Глава V

ОБОБЩЕНИЕ ОПЫТА ПРИМЕНЕНИЯ ГЭР

Впервые в мировой практике ГЭР были применены в 1953 г. при перфорационных работах в зоне спринчеровских продуктивных песчаников на скв. 1 Дункан-Лавс Юнит. В последующие шесть лет было проведено более 150 операций по вскрытию пласта. Для бурения впервые ГЭР применил Л.Х. Гаррисон на скв. 16 Картер-Киокс. Было пробурено 450 м в терригенной толще, представленной глинистыми породами и песчаниками. Несмотря на более высокую стоимость этих растворов, доля расходов, приходящаяся на их приготовление и обработку, в пересчете на 1 м проходки оказалась ниже, чем при использовании растворов других типов. Полученные результаты подтвердили технологическую целесообразность их использования. Диаметр скважины был близок к номинальному по сравнению с сопоставимыми скважинами. Скважина была легко освоена фонтанным способом, хотя все аналогичные скважины, вскрытие продуктивного пласта в которых осуществлялось на водных системах, эксплуатировались погружными насосами.

Применение ГЭР в нашей стране было начато с конца 70-х годов. За короткий период достигнуты весьма ощутимые результаты как по объемам их использования, так и по качеству систем ГЭР и эффективности их внедрения. До 1970 г. основной объем работ с углеводородными системами приходился на безводные РУО. Однако еще в 1964 г. проф. Л. К. Мухиным были определены пути получения высокостабильных ГЭР, а в 1967 г. впервые в нашей стране эти системы были использованы при вскрытии продуктивных пластов на скв. 1642, 4006, 1610, 4199, 4599 и 4000 Арланского месторождения [20]. Начало промышленного применения этих систем на территории СССР и БашАССР относится к 1970 г. Накопленный за этот период опыт позволяет условно разбить используемые системы ГЭР на три группы: на основе загущенных нефтей, на основе известково-битумного раствора и на основе дизельного топлива.

§ 1. ГЭР НА ОСНОВЕ ЗАГУЩЕННЫХ НЕФТЕЙ

Наибольший объем применения ГЭР на основе загущенной нефти имел место на Глинско-Розбышевской площади (УССР) при бурении мощных терригенных толщ и при вскрытии продуктивных пластов. Раствор готовился на основе промышленной нефти по рецептуре: нефть — 55—60%, вода пресная — 35—40%, гудроны растительных и животных жиров (СГ) — 3,5—4%, каус-

тическая сода — 15 кг/м³. ГЭР готовили после спуска промежуточной колонны и замены глинистого раствора в скважине на воду, а затем на нефть. В процессе круговой циркуляции в нефть вводили СГ и водный раствор каустической соды. Циркуляция поддерживалась до полного омыления жирных кислот и появления структуры. После этого в раствор небольшими порциями вводилась вода. Диспергирование ее осуществлялось в насосе и в насадках долота. При этом затраты времени на приготовление ГЭР составляли 8—12 ч.

Таблица 26

Изменение параметров ГЭР при бурении на Глинско-Розбышевской площади

Номер скважины	Параметры раствора				
	Плотность, г/см ³	Условная вязкость, с	Статическое напряжение сдвига, Па через 1/10 мин	Фильтрация, см ³ /30 мин	Электростабильность, В
182	0,96—1,12	28—145	0,5—16,7/0,8—21,0	2—7	80—150
183	0,96—1,12	35—70	0,3—6,6/0,7—9,0	1—3	100—150
184	0,94—1,12	35—60	0,3—4,5/0,5—6,5	2—4	80—150

В табл. 26 приведены параметры ГЭР при бурении трех скважин в различных стратиграфических горизонтах. Анализ этих данных свидетельствует о том, что параметры этих систем имели относительно небольшой диапазон колебаний. Регулировались они разбавлением сырой нефтью или обработкой гудроном и битумом. С использованием ГЭР на этой площади было пробурено 10 скважин роторным способом (№№ 182, 183, 184, 187, 186, 189, 190, 191, 193, 194) с общей проходкой 10179 м [37]. Анализом технико-экономических показателей бурения этих скважин с сопоставимыми скважинами, пробуренными на глинистом растворе, отмечено увеличение в среднем механической скорости на 56,5%, проходки на долото — на 79% уменьшение числа рейсов — на 43%, коммерческой скорости — на 65% (табл. 27). При этом стоимость израсходованных химических реагентов на 1 м бурения возросла примерно на 5% (табл. 28).

На скв. 194 достигнута рекордная коммерческая скорость — 2517 м/ст.-мес, что почти вдвое превысило нормативную (1343 м/ст.-мес). Применение ГЭР на этой скважине позволило повысить нагрузку на долото, исключило опасность сальникообразования и сократило время на проработку ствола, в результате чего время механического бурения сократилось на 151 ч, израсходовано 17 долот вместо 61 по норме, на спуско-подъемные операции затрачено 81 ч вместо 182 ч. При разбуривании песчаного триаса и нижней перми не наблюдалось характерных для этих разрезов поглощений, которые не удавалось ликвидировать ранее даже при введении в раствор тампонирующих материалов. Вследствие этого стоимость 1 м проходки снизилась на 6,8 руб. Повысилось и качество вскрытия продуктивных пластов, что привело к существенному улучше-

Таблица 27

Технико-экономические показатели при бурении скважин на Глинско-Розбышевской площади

Показатели бурения	Номера скважин, пробуренных с применением ГЭР										
	182	183	184	186	187	189	190	191	193	194	
Глубина скважин, м	2001—1469—	2003—1245—	2003—351—2001	2007—902—2007	2010—900—2010	2012—900—2012	2019—544—2019	2018—1318—	2002—1360—	2014—917—2014	
Интервал бурения с применением ГЭР, м	2001—2001	2003—1250	1335	1645	953	1524	1999	2100	1400	2517	
Коммерческая скорость, м/ст.-мес	79,5	65,0	72,5	72,5	78,5	84,8	88,2	96,5	76,2	64,3	
Производительное время, %	12,9	9,67	11,85	11,74	7,23	11,77	11,81	14,73	10,00	16,2	
Механическая скорость, м/ч	7,0	5,96	6,27	6,41	4,35	6,91	7,79	7,36	6,0	9,8	
Рейсовая скорость, м/ч	24	23	20	27	35	16	12	28	27	17	
Число долот	83,4	87,09	100,15	74,33	57,43	125,75	168,3	72,07	74,02	118,5	
Проходка на долото, м	876	1105	1064	876	1519	952	727	688	1032	578	
Календарное время, ч	695	718	775	635	1195	808	641	663	785	372	
Производительное время, ч	155	207	169	171	278	171	171	137	200	124	
В том числе:	132	129	128	139	184	120	88	124	134	81	
механическое бурение	200	134	139	137	223	201	208	93	166	58	
спуско-подъемные операции	208	248	317	185	510	316	174	296	285	109	
крепление	41	57	43	42	59	104	84	24	56	66	
подготовительно-вспомогательные работы	—	303	45	185	224	—	—	—	—	1	
ремонтные работы	—	27	201	14	41	40	2	1	191	1	
ликвидация осложнений	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
Непроизводительное время, ч	—	—	171	—	—	40	—	—	16	—	
В том числе:	—	27	30	14	41	—	2	1	175	1	
аварии	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
простои	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	

Показатели бурения	Средне- взвешен- ные значе- ния	Номера скважин, пробуренных с применением глинистого раствора						Средне- взвешен- ные значе- ния	Эффектив- ность при- менения ГЭР, %
		173	174	175	176	178	181	167	
Глубина скважин, м	2009	2001	2000	2000	2000	2003	2000	1960	1996
Интервал бурения с приме- нением ГЭР, м	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Коммерческая скорость, м/ст.-мес	1550	1283	1124	789	870	1506	826	668	940
Производительное время, %	77,0	88	93	44,2	69,5	85,0	71,0	33,6	64,5
Механическая скорость, м/ч	11,30	8,13	5,68	7,41	5,72	7,56	7,41	11,01	19,4
Рейсовая скорость, м/ч	6,62	5,44	3,54	5,01	3,46	4,63	3,6	6,0	56,5
Число долот	22,9	43	57	27	37	32	51	37	52,0
Проходка на долото, м	88,0	46,5	35,0	74,0	54,66	62,59	39,22	52,97	40,7
Календарное время, ч	941,7	1120	1280	1810	1672	959	1742	49,2	43,5
Производительное время, ч	728,3	985	1187	802	1160	816	1233	2120	1520
В том числе:								716	380
механическое бурение	178,3	246	352	270	350	265	270	178	275
спуско-подъемные опе- рации	125,9	122	212	129	228	149	285	149	182
крепление	155,9	34	121	103	113	126	172	113	112
подготовительно-вспо- могательные работы	164,8	547	468	300	469	258	506	262	403
ремонтные работы	57,6	89	64	178	87	47	247	214	—
ликвидация осложнений	75,8	—	34	788	—	71	—	1058	132
Непроизводительное вре- мя, ч	51,7	51	—	38	425	25	262	132	138
В том числе:								4	—
аварий	22,7	—	—	—	28	—	—	—	—
простой	30,0	—	34	38	397	25	262	134	77,5

Расход и стоимость химических реагентов на 1 м проходки

Таблица 28

Химический реагент	Стоимость, руб/т	Глинистый раствор		ГЭР	
		расход, т	стоимость, руб.	расход, т	стоимость, руб.
СГ	25,50	—	—	—	—
Каустическая сода	53,37	—	—	0,0047	0,12
Сульфенол	368,09	—	—	0,00091	0,05
Битум	106,70	—	—	0,00121	0,47
УЩР	64,56	0,01826	1,18	0,00196	0,21
Глинопорошок	35,72	0,05423	1,94	0,00782	0,50
Глина местная	14,00	0,0044	0,06	0,00218	0,73
Графит	164,06	0,00073	0,20	—	—

нию эксплуатационных характеристик скважин — среднесуточный дебит увеличился в среднем на 40%. За счет применения ГЭР начальные удельные коэффициенты продуктивности скважин возросли с 2,6 до 4,4 т/сут. (МПа·м). Суммарный экономический эффект от применения ГЭР на Глинско-Розышевской площади превысил 135 тыс. руб.

Аналогичные растворы использовали при вскрытии продуктивных пластов на Речицкой и Осташковической площадях (БССР), на Прилукской и Леляковской площадях (УССР) [30]. Для Речицкой площади характерна неоднородность продуктивных отложений в сочетании с низким пластовым давлением. Это способствует поглощениям глинистого раствора при вскрытии, что сказывается на снижении продуктивности скважин [24]. На скв. 113 после спуска промежуточной колонны на глубину 2650 м глинистый раствор был заменен технической водой, и после разбуривания цементного стакана циркуляционную систему освободили от воды и шлама, приемные емкости заполнили «выветренной» нефтью, а затем воду в скважине заменили на нефть. При непрерывной циркуляции в нефть ввели 2% гудронов растительных и животных жиров и 1—1,5% каустической соды.

После циркуляции в течение 2 ч параметры загущенной нефти составляли: плотность 0,87 г/см³, условная вязкость 120 с, статическое напряжение сдвига через 1 и 10 мин 0,1—0,2/0,78—1,0 Па. Затем к нефти при циркуляции добавили 40% воды. После ее диспергирования и равномерного распределения в объеме параметры ГЭР находились в следующих пределах: плотность 0,96 г/см³, условная вязкость 140 — 180 с, статическое напряжение сдвига через 1 и 10 мин 6/15 Па, фильтрация 1 см³/30 мин, электростабильность 110 В. За 20 ч при циркуляции через скважину удалось приготовить 150 м³ ГЭР. В процессе углубления скважины вязкость раствора возросла, поэтому в ГЭР ввели дизельное топливо из расчета 5% к объему раствора, что позволило поддерживать его

Таблица 29

Технико-экономические показатели по скв. 35 и 37

Показатели	Тип раствора	
	ГЭР	Глинистый
	Скв. 35	Скв. 37
Интервал бурения, м	794—1750	788—1745
Число долот	16	36
Проходка на долото, м	59,7	24
Время механического бурения, ч	138	290
Механическая скорость, м/ч	6,9	3,3
Продолжительность, сут	21	32

реологические параметры на требуемом уровне. Несмотря на сравнительно высокие значения условной вязкости (300—500 с) раствор был подвижен и хорошо прокачивался буровыми насосами.

Испытание ГЭР, приготовленного на основе загущенной кальциевыми мылами нефти, было проведено институтом МИНХ и ГП им. И. М. Губкина совместно с Полтавским отделом УкрНИГРИ на скв. 35 Машевской площади [23]. На этой площади при бурении в интервалах залегания глинистых пород юрского и триасового возрастов возникли трудности, связанные с переходом в раствор глины, образованием сальников и ухудшением условий работы долота. Забой скважины к моменту приготовления эмульсии находился на глубине 794 м. Рецепт ГЭР: нефть 35—40%, СМАД-1 12—14%, вода 48—50%, известь 30—50 кг на 1 м³ раствора. 170 м³ ГЭР готовили при циркуляции через скважину в течение 5 ч. Стабилизация ГЭР производилась кальциевыми мылами, которые образовывались при взаимодействии гидрата окиси каль-

ция с нафтеновыми кислотами, содержащимися в СМАД-1. Параметры ГЭР перед началом бурения находились в пределах: плотность 0,95—0,96 г/см³, условная вязкость 100—120 с, статическое напряжение сдвига через 1 и 10 мин 0/0,2—0,4 Па, фильтрация 1 см³ за 30 мин, электростабильность 250 В. В интервале 794—1750 м бурили роторно-турбинным способом трехшарошечными долотами типа С диаметром 394 мм. Весь интервал был пробурен за 21 сут. при технико-экономических показателях, превышающих аналогичные по скв. 37, пробуренной с применением глинистого раствора (рис. 55, табл. 29).

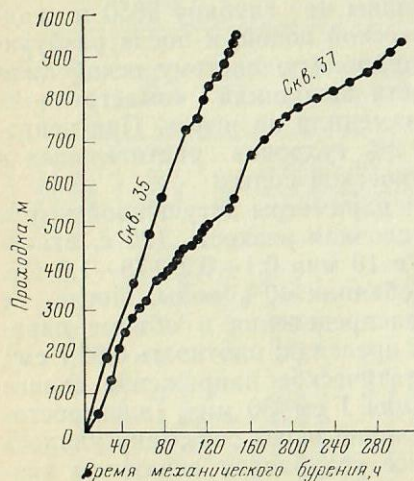


Рис. 55. График проходки скв. 35, 37 Машевской площади

Большой опыт применения ГЭР на основе загущенных нефтей накоплен в объединениях Башнефть и Укрнефть, где эти системы хорошо зарекомендовали себя при вскрытии коллекторов порового типа при забойных температурах до 70°C. Одновременно выявились и недостатки этих растворов. К ним относятся: повышенные значения реологических параметров, затрудняющие использование турбинного способа бурения, и нестандартность углеводородной фазы.

§ 2. ГЭР НА ОСНОВЕ ИЗВЕСТКОВО-БИТУМНОГО РАСТВОРА

ГЭР на основе ИБР внешне и по реологическим характеристикам сходен с раствором на основе загущенных нефтей. Однако они обладают высокой агрегативной стабильностью и термостойкостью. Впервые такие системы использовали при вскрытии продуктивных пластов скв. 1642, 4000, 4006, 1610, 4199 Арланского месторождения. При этом рецептура ГЭР в расчете на 1 м³ раствора была следующей: дизельное топливо 370 кг, битум 64 кг, известь 130 кг, НЧК (40%-ной концентрации) 44 л, вода — остальное. Технологические свойства растворов сохранились в течение всего процесса бурения без каких-либо существенных изменений (табл. 30). После завершения бурения по данным кавернометрии было установлено, что ствол скважин близок к номинальному. Это было основанием для заключения о перспективности использования подобных систем. По скважинам получено повышение удельного коэффициента продуктивности в сравнении с аналогичными скважинами, вскрытие которых осуществлялось с применением глинистых растворов.

Таблица 30

Параметры ГЭР по скважинам Арланского месторождения

Номер скважины	Интервал, м	Параметры раствора				
		Плотность, г/см ³	Условная вязкость, с	Фильтрация, см ³ /30 мин	Статическое напряжение сдвига, Па через 1/10 мин	Водосодержание, %
4000	1198—1234	1,13	100—110	0	2,24/4,3	45
4006	1202—1232	1,03	120	0	0,39/0,98	52
1642	1278—1289	1,03	90—110	0	2,92/6,65	55
1610	1322—1337	1,05	130	0	1,66/3,5	51
4199	1278—1309	1,04	90	0	0,49/1,56	50

Представляет интерес опыт применения ГЭР на основе известково-битумного раствора на скв. 3 Сергиевской (Майкопское УБР) [15]. Использование на этой площади растворов на водной основе вызывало осыпи и обвалы глинистых пород верхнего и нижнего мела, что приводило к прихватам бурильного инструмента. Для предотвращения этих осложнений кафедрой общей и неорганической химии института МИНХ и ГП им. Губкина было предложено использовать ГЭР на основе ИБР плотностью 1,5—1,52

г/см³. Проектная глубина скважины 5200 м. Пластовое давление на глубине 4500 м составляло 68,5 МПа, а забойная температура 150—160°C. До глубины 3350 м скважину бурили с использованием глинистого раствора, обработанного УЩР, хромпиком и КМЦ, плотностью 1,20—1,32 г/см³. После спуска промежуточной колонны диаметром 299 мм была проведена подготовка к переходу на ГЭР. При этом в обвязку циркуляционной системы были дополнительно включены вибросито и пять емкостей объемом по 50 м³ каждая. Известково-битумный концентрат (ИБК) готовили при циркуляции через скважину, а утяжеляли — через гидросмеситель. На приготовление ИБК было затрачено 8 сут. Перед началом бурения ГЭР имел следующие параметры: плотность 1,28—1,30 г/см³, условная вязкость 60—80 с, статическое напряжение сдвига через 1 и 10 мин 0,3—0,5/0,5—2,5 Па, фильтрация 0 см³/30 мин, электростабильность 250 В. Циркуляционная система буровой установки включала: металлический желоб, два вибросита с сетками из капроновой нити с размерами ячеек 1×4 мм, желоб для сброса шлама в амбар и два приемных мерника по 20 м³ каждый.

В интервале 3350—4500 м бурили роторным способом долотами диаметром 269 мм. При угловой скорости вращения ротора 9,35; 6,25 и 4,67 рад/с нагрузка на долото сплошного бурения составляла 234—274 кН, а на колонковое долото — 117—146 кН. При бурении интервала 3360—4300 м промывка осуществлялась буровыми насосами У8-6С с втулками диаметром 150 мм, при этом давление на выкиде насоса составляло 8,8—10,7 МПа. В процессе бурения, несмотря на высокую забойную температуру, раствор сохранял хорошую стабильность и не требовал дообработки. Бурильный инструмент и каротажные снаряды свободно доходили до забоя даже после длительной остановки циркуляции. Применение ГЭР на основе ИБР на скв. 3 Сергиевской площади позволило полностью устранить осложнения, которые характерны для скважин, пробуренных с использованием буровых растворов на водной основе, и получить ствол скважины, близкий к номинальному (рис. 56).

В Нижнем Поволжье нашли применение ГЭР на основе ИБР с регулируемой активностью водной фазы [2]. Рецепт ГЭР на основе ИБР предусматривала водосодержание на уровне 10—25%. Активность водного компонента регулировалась солями NaCl, CaCl₂ и MgCl₂. ГЭР применяли на скважинах, которые бурили в неустойчивых глинах пермо-триаса и аргиллитах девона на различных глубинах от 1000 до 5600 м. Результаты использования таких систем наглядно демонстрируются кавернограммами двух параллельных стволов скв. 2 Тингутинской площади, из которых первый бурился на хлоркальциевом растворе, а второй — на ГЭР (рис. 57). Аналогичные результаты получены в этом районе при бурении ряда глубоких скважин до 5000—5500 м. Накопленный опыт широкого промышленного применения ГЭР на основе ИБР достаточно убедительно свидетельствует о перспективности использования этих систем как для обеспечения качественного вскрытия

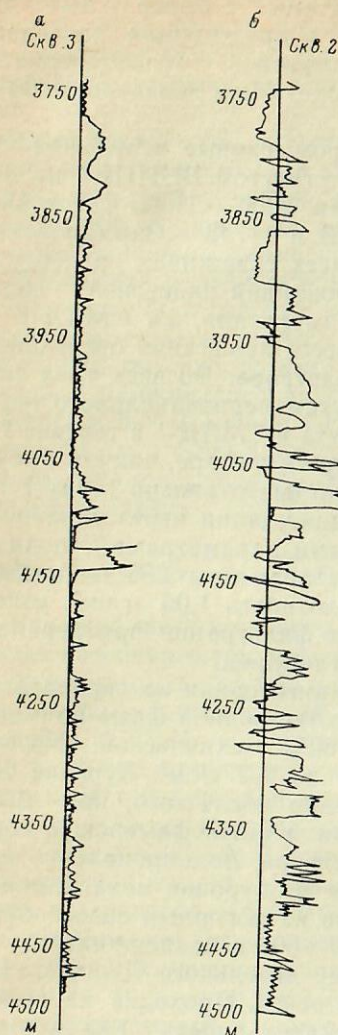
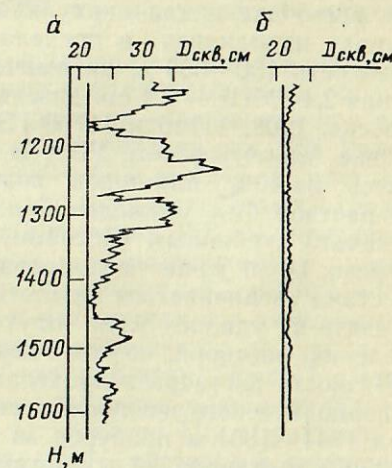


Рис. 56. Кавернограммы по скважинам Сергиевской площади, пробуренным с использованием ГЭР (а) и глинистого раствора (б)

Рис. 57. Кавернограммы стволов скв. 2 Тингутинская, пробуренной с использованием:
а — хлоркальциевого раствора; б — ГЭР



продуктивных пластов, так и для бурения основного ствола скважины. Вместе с тем выявились и отдельные недостатки таких систем, связанные со сложностью приготовления и регулирования свойств, многокомпонентностью, высокой стоимостью и повышенными реологическими свойствами.

§ 3. ГЭР НА ОСНОВЕ ДИЗЕЛЬНОГО ТОПЛИВА

ГЭР на основе предварительно структурированных систем, каковыми являются загущенные нефти и ИБР, имеют высокие значения реологических и тиксотропных свойств при повышенном водосодержании. Поэтому водосодержание в них целесообразно

поддерживать в пределах 10—30%. Системы с более высоким водосодержанием, как уже отмечалось в предыдущих разделах, можно готовить на основе неструктурированной углеводородной фазы. В этом случае водосодержание может быть доведено до 60—70%.

Первые в отечественной практике промысловые испытания таких систем (ВИЭР) были проведены институтом ВНИИБТ на пяти скважинах объединения Татнефть: скв. 2006 — Ново-Елховская, скв. 9077 — Абдрахмановская, скв. 11768 и 11746 — Сармановская и скв. 1308а — Акташская [27]. На всех скважинах рецептура ВИЭР состояла из: 65—75% минерализованной пластовой воды, 31,5—21,5% дизельного топлива, 0,5% эмульгатора, 3% СМАД-1 и до 5 кг глины на 1 м³ раствора. В процессе испытания были опробованы три способа приготовления раствора. Во всех трех случаях углеводородную фазу готовили путем первоначального перемешивания дизельного топлива, эмульгатора и СМАД-1 в течение 1 ч.

На скв. 2006 ГЭР готовили в земляном амбаре, причем в течение 1 ч с помощью бурового насоса было приготовлено 150 м³ ГЭР. На скв. 9077 раствор готовили при циркуляции через скважину. Для получения раствора со стабильными параметрами понадобилось всего два цикла циркуляции. Параметры ГЭР на обеих скважинах находились в пределах: плотность 1,05 г/см³, условная вязкость 150—300 с, динамическая фильтрация при перепаде давления 2,44 МПа — 2,4 см³ дизельного топлива.

На скв. 1308, 11746 и 11768 ГЭР готовили на специальной установке Альметьевского УБР. В качестве водной фазы применяли смесь из 40% пластовой воды и 60% технической. На скв. 11746 раствор был утяжелен баритом до 1,2 г/см³. Бурение скв. 2006 начато турбинным способом, однако после того, как было пробурено 14 м, из-за водопроявления в нижнефаменском горизонте стала увеличиваться вязкость раствора. Водопроявление приостановить не удалось из-за отсутствия на буровой механизмов по утяжелению раствора, поэтому перешли на роторный способ бурения. Вязкость раствора в пределах 500—600 с поддерживали за счет периодического введения в систему дизельного топлива. Интервал 1741—1801 м пробурен за три рейса. Проходка на долото 2К-214ТКЗ составила 24 м, механическая скорость 1,38 м/ч при осевой нагрузке 7,85—8,8 кН, угловой скорости — 675 рад/с, подача насосов 14—16 л/с и давление на выкиде 4,9—6,7 МПа. Долота были отработаны на 70—75%.

В процессе бурения отмечена легкость вращения инструмента, несмотря на значительные искривления скважины (смещение от вертикали достигало 583 м), хорошая очистка раствора виброситами даже при высокой вязкости, отсутствие осложнений: проработок, посадок и затяжек инструмента при необсаженных в течение 3,5—4 сут. интервалах залегания кыновских глин. Отмечено также увеличение проходки на долото.

На скв. 9077, 11746, 11768 и 1308а продуктивные горизонты вскрывали после спуска в кровлю пласта промежуточной колонны

без последующей изоляции вскрытого интервала. На скв. 9077 отбирали керн, вынос которого составил 100%, в то время как на глинистом растворе вынос керна не превышает 65—70%. После окончания бурения на скважине проведены индукционный каротаж, гамма-каротаж, нейтронный гамма-каротаж и кавернометрия. Данные всех видов каротажа оказались высококачественными, хорошо согласующимися и совпадающими с результатами анализа керна. Все геофизические приборы свободно доходили до забоя, а кавернометрия показала практически полное совпадение реального и номинального диаметров скважины в песчаниках и глинах.

Аналогичные результаты были получены и на скв. 11746 и 11768. Сква. 9077 освоена компрессором за 4 ч с удельным коэффициентом продуктивности 9,45 т/сут (МПа·м), что в 4,25 раза выше, чем по сопоставимой скважине. Сква. 1308а, вскрывшая известняки башкирского яруса на глубине 725 м, осваивалась компрессором без удаления ВИЭР. После начала выхода воздуха отмечено поступление в раствор нефти и газа. При повторных продувках скважина сначала фонтанировала чистой нефтью, а затем нефтью с газом.

Обобщение опыта применения ГЭР в объединении Белоруснефть

Большой опыт широкого промышленного использования ГЭР на основе дизельного топлива накоплен нефтяниками Белоруссии. ГЭР на основе дизельного топлива и укрaмина испытывали при вскрытии подсолевых отложений верхнего девона на скв. 163 Речицкой площади (БССР) в интервале 2499—2660 м [24]. К приготовлению раствора приступили после вскрытия соленосных отложений и спуска промежуточной колонны диаметром 168 мм, спущенной на глубину 2485 м. Раствор готовили в гидромониторном смесителе ГСТ емкостью 14 м³. В смеситель закачивали 3,7 м³ 30%-ного солярового концентрата укрaмина и разбавляли его дизельным топливом, доводя объем углеводородного компонента до 7 м³, а затем при интенсивном перемешивании вводили воду. После 1 ч перемешивания контролировали состояние эмульсии и вводили 600 кг сухого мела. В течение 20 ч было заготовлено 115 м³ раствора, после чего приступили к замене глинистого раствора в скважине на ГЭР. В качестве буферного раствора использовали 1,0—1,5 м³ дизельного топлива.

После выравнивания раствора его параметры составляли: плотность 0,98 г/см³, условная вязкость 80 с, фильтрация 0,5—2 см³/30 мин, статическое напряжение сдвига через 1 и 10 мин 0,1—0,3/0,3—0,6 Па, электростабильность 180 В. На таком растворе приступили к углублению скважины. В связи с низким пластовым давлением в семилукско-бурегских отложениях в интервале 2544—2559 м произошло поглощение с понижением статического уровня до глубины 300 м. Для ликвидации поглощения было дополнительно заготовлено 150 м³ ГЭР плотностью 0,9 г/см³ с древесными опилками (15 кг/м³). Это позволило восстановить циркуляцию и продолжить

бурение. При вскрытии пашийского горизонта в интервале 2592—2615 м началось нефтепроявление, для ликвидации которого раствор утяжелили мелом, баритом и дополнительно ввели опилки. После утяжеления параметры раствора находились в пределах: плотность 1,12—1,15 г/см³, условная вязкость 120 с, фильтрация 1—3 см³/30 мин, статическое напряжение сдвига через 1 и 10 мин 0,3—0,6/0,8—1,2 Па, электростабильность 150 В. На этом растворе скважина была закончена бурением при забое 2660 м.

В процессе испытания отмечено, что практически все долота поднимали не полностью отработанными с износом вооружения шарошек только на 40—60% и незначительным люфтом в опорах. По технико-экономическим показателям скв. 163 превосходит расположенную рядом скв. 160, на которой использовали глинистый раствор (табл. 31). По конструкции, способу и технологии бурения эти скважины аналогичны и вскрыли один и тот же продуктивный пласт с одинаковыми мощностями и гидродинамическими характеристиками. Кроме того, вскрытие продуктивных отложений и освоение обеих скважин проводилось практически одновременно.

Таблица 31

Технико-экономические показатели проводки скв. 163 и 160 Речицкой площади (объединение Белоруснефть)

Интервал бурения, м	Проходка на долото, м	Время работы долота, ч	Механическая скорость, м/ч	Давление на стояке, МПа	Нагрузка на долото, кН	Параметры раствора			Тип раствора
						Плотность, г/см³	Условная вязкость, с	Фильтрация, см³/30 мин	
Скв. 163									
2500—2544	44	32,25	1,25	7,85	59	0,98	85	2	ГЭР
2544—2559	15	3,5	4,3	6,85	68,5	0,98	80	2	
2559—2599	40	30,00	1,33	5,9	68,5	0,92	60	3	
2599—2631	32	19,25	1,6	5,9	59,0	1,10	50	4	
2631—2695	64	10,25	6,24	9,8	66,5	1,15	60	3	
Среднее	31	19,05	2,05						
Скв. 160									
2760—2765	5	2,4	1,87	9,8	59,0	1,23	30	20	Глинистый раствор
2765—2799	34	17,3	1,95	9,8	59	1,20	30	20	
2799—2801	2	1,00	2,00	11,8	59	1,20	30	14	
2801—2821	20	11,8	1,68	11,8	78	1,23	28	15	
2821—2832	11	7,25	1,52	11,8	78	1,25	60	10	
2832—2855	23	14,25	1,61	12,7	59—78	1,25	60	9	
2855—2874	19	7,5	2,5	12,7	59—78	1,20	50	6	
Среднее	16,3	8,8	1,85						

Скв. 163 вступила в эксплуатацию фонтанным способом с дебитом нефти 830 т/сут, а скв. 160 освоена с начальным дебитом 260 т/сут. Испытание ГЭР (ВИЭР) в более сложных условиях при бурении мощных хемогенных отложений с прослоями осыпая-

щихся мергелей и набухающих глин проводили в объединении Белоруснефть на скв. 104 Осташковической площади в интервале 1037—2639 м [28]. Углеводородную фазу приготавливали при круговой циркуляции через две емкости (50 м³) и параллельно через гидромешалку. В 81 м³ дизельного топлива было введено 2,5 т эмульгатора, 7 м³ СМАД-1 и 0,5 т бентонитового глинопорошка. Углеводородная фаза была приготовлена за 3 ч. ГЭР приготавливали в приемных емкостях порциями по 40 м³. В 16 м³ углеводородной фазы в течение 1,5 ч эмульгировалось 24 м³ соленой воды. Таким образом было приготовлено 80 м³ ГЭР со следующими параметрами: плотность 1,10 г/см³ условная вязкость 190—200 с, фильтрация 0 см³/30 мин, водосодержание 65%.

При переходе с глинистого раствора на ГЭР скважину предварительно промыли водой. С учетом легкости и быстроты приготовления раствора остальные 160 м³ готовили в процессе углубления скважины. Бурили долотами 5К-214 СГ и 2К-214 СТ. В качестве забойного двигателя использовали трехсекционный турбобур ЗТСБ-7, а при наборе кривизны-короткий турбобур Т12МЗ-195. Как трехсекционный, так и укороченный турбобуры нормально запускались и работали без перебоев. Несмотря на высокие значения условной вязкости ГЭР, очистка его от шлама на выбросах и в гидроциклонах не вызывала трудностей даже при бурении в интервалах залегания высокопластичных глин. Изменение некоторых параметров раствора в процессе бурения приведено в табл. 32. В процессе проводки скв. 104 с применением ГЭР никаких осложнений не наблюдалось.

При спуско-подъемных операциях никаких признаков посадок или затажек не отмечалось, а долото доходило до забоя без проработок. Поввысились и технико-экономические показатели работы долот в сравнении с глинистым раствором. Проходка и средняя продолжительность работы долота возросли более чем в 2 раза при равных значениях механической скорости.

Положительные результаты испытания ГЭР в объединении Белоруснефть послужили основанием для широкого использования их при бурении эксплуатационных и разведочных скважин в БССР. В результате объемы применения этих растворов выросли с 30 м в 1971 г. до 11814 м в 1977 г. Главным образом внедрение осуществлялось на площадях, где пластовые давления в результате длительной эксплуатации снижались до гидростатических и даже ниже, а также в условиях сложного геологического разреза. Применение ГЭР при вскрытии продуктивных пластов позволило увеличить дебит скважин в 3—4 раза по сравнению со скважинами, при бурении которых в интервале залегания продуктивных пластов применяли глинистый раствор.

Наиболее высокоэффективным было использование ГЭР на месторождениях с низкими пластовыми давлениями, вступившими в поздний период эксплуатации, где используются методы механизированной добычи. Применение глинистых растворов при вскрытии таких месторождений приносит непоправимый ущерб

Таблица 32

Изменение некоторых параметров ГЭР на скв. 104 Осташковичи

Интервал бурения, м	Температура выходащего раствора, °С	Параметры ГЭР				
		Плотность, г/см³	Условная вязкость, с	Статическое напряжение сдвига, Па через 1/10 мин	Фильтрация, см³/30 мин	Глино-емкость, %
1037—1059	30	1,10	189	—	—	—
1059—1190	32	1,05	300—390	—	—	—
1190—1308	33	1,08	95	—	—	—
1308—1417	34	1,08—1,10	95—115	—	—	—
1417—1535	38	1,08—1,09	100—104	3,14/3,4	—	—
1535—1670	39	1,10	95—110	3,48/3,72	—	—
1670—1724	39	1,06	210	2,94/3,14	—	—
1724—1827	39	1,10	90	1,27/1,76	—	—
1827—2081	42	1,12—1,15	70—85	1,18/1,47	—	—
2081—2170	42	1,12	75	1,18/1,47	—	25
2170—2211	43	1,11—1,15	85—115	0,69/0,98	—	30
2211—2223	43	1,11—1,15	85—115	0,69/0,98	—	—
2223—2273	44	1,12	110—130	1,18/1,57	2	—
2273—2438	44	1,15	135	1,28/1,47	—	—
2438—2500	44	1,14	115—120	1,57/1,76	—	30
2500—2504	44	1,16	115	1,37/1,86	1,7	—
2504—2510	44	1,14	132	—	—	—
2510—2516	46	1,14	135	1,47/2,06	—	25
2516—2231	47	1,14	170—180	—	—	—
2231—2533	47	1,14	220	—	—	—
2533—2534	48	1,14	255	—	0,9	—
2534—2542	49	1,14	215	—	1,1	—
2542—2545	49	1,12	180	2,92/3,82	2,0	25
2545—2549	49	1,12	270	—	—	—
2549—2550	49	1,12	285	—	—	—
2550—2553	49	1,12	225	—	2,8	25
2553—2572	50	1,12	150—220	2,06/3,04	—	—
2572—2584	50	1,12—1,16	140—190	2,36/2,55	2,8	30
2584—2599	50	1,14—1,16	200—220	2,55/2,74	6,8	—
2599—2613	55	1,10	140	2,45/2,94	4,8	—
2613—2639	56	1,13	140	3,32/3,92	5,0	—

продуктивным пластам. Об этом свидетельствуют результаты анализа, проведенного по фонду скважин Речицкой и Осташковической площадей [6]. Критерием при сопоставлении скважин по качеству вскрытия был принят начальный удельный коэффициент продуктивности $K_{уд}$, который определялся по результатам гидродинамических исследований, а в ряде случаев рассчитывался по известным методикам. Из 99 подвергнутых анализу скважин отобраны сопоставимые по времени контакта бурового раствора с пластом. Для скважин, вскрытие продуктивных пластов в которых проводилось с применением буровых растворов на водной основе, отмечена хорошая корреляционная зависимость удельного коэффициента продуктивности от величины репрессии столба промывочной жидкости. По скважинам, вскрытие продуктивного пласта в которых производилось с использованием ГЭР, эта за-

Таблица 33

Зависимость $K_{уд}$ от величины репрессии

Месторождение	Стратиграфический горизонт	$K_{уд} = f(\Delta p)$	Коэффициент корреляции	Среднеквадратическая погрешность аппроксимации
Речицкое	Задонский	$K_{уд} = 0,88 - 0,009 \Delta p$	0,985	0,4
	Семилукско-бурегский	$K_{уд} = 0,00013 \Delta p^2 - 0,03 \Delta p + 1,7$	0,85	1,0
Осташковичское	Задонский	$K_{уд} = 0,93 - 0,000034 \Delta p^2 - 0,00027 \Delta p$	0,8	2,0
	Семилукско-бурегский	$K_{уд} = 0,000045 \Delta p^2 - 0,016 \Delta p + 1,56$	0,98	0,6

висимость нарушается, а удельный коэффициент продуктивности увеличивается в 5 раз и более (табл. 33, рис. 58).

Применение ГЭР при заканчивании скважин позволило не только улучшить качество вскрытия пласта, но и сократить цикл строительства за счет уменьшения затрат времени на испытание и освоение. Продолжительность освоения объектов, вскрытых на ГЭР, в 1,5—2,5 раза меньше, чем объектов, вскрытых на глинистом растворе. Продолжительность освоения объекта, вскрытого на глинистом растворе, находится в пределах 26—38 сут, с применением ГЭР — 16—18 сут [24].

В процессе широкого промышленного внедрения ГЭР при вскрытии продуктивного пласта выявился и ряд сложных моментов, с которыми раньше сталкиваться не приходилось. Были отмечены случаи нефтепроявлений, особенно на первом этапе внедрения ГЭР, которые имели место главным образом при восстановлении циркуляции в скважине после спуска долота на очередной рейс. Во всех случаях замена ГЭР равным по плотности глинистым раствором позволяла, как правило, ликвидировать нефтегазопоявление. Однако в связи с явной нецелесообразностью ликвидации этих осложнений подобным методом в объединении Белоруснефть был разработан комплекс мероприятий, позволивших свести к минимуму вероятность возникновения нефтегазопоявлений. Одно из таких мероприятий предусматривает создание превышения гидростатического давления над пла-

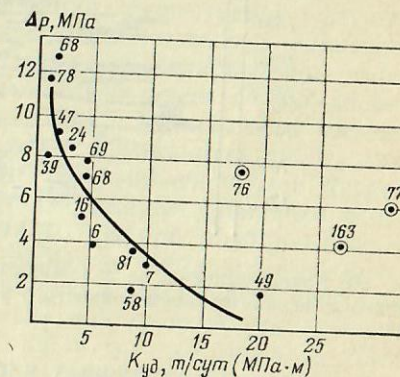


Рис. 58. Зависимость удельного коэффициента продуктивности от репрессии на пласт в процессе вскрытия семилукско-бурегского горизонта на Речицкой площади (на графике указаны номера скважин)

стовым на 15% в отличие от 5—10%, рекомендуемых едиными техническими правилами на бурение. Незначительное влияние, оказываемое ГЭР на коллекторские свойства продуктивных пластов, позволило осуществлять эти мероприятия без заметного ухудшения качества их вскрытия.

Широкое применение ГЭР подтвердило их высокую эффективность в предупреждении осложнений и аварий при бурении скважин. На рис. 59 приведены примеры кавернограмм по скважинам,

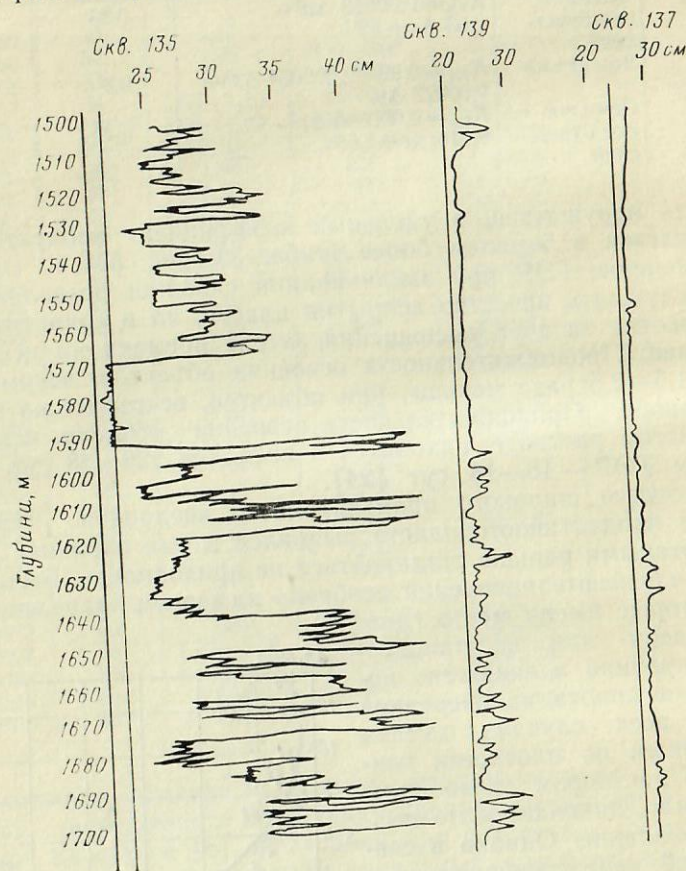


Рис. 59. Кавернограммы по скважинам Южно-Осташковической площади, пробуренным с использованием глинистого раствора (скв. 135) и ГЭР (скв. 137 и 139)

пробуренным на различных площадях с использованием ГЭР и минерализованного глинистого раствора. Практически во всех случаях применение ГЭР позволяет получить ствол, диаметр которого близок к номинальному. Это способствует улучшению промывки скважин и наиболее полному выносу выбуренной породы, исключает образование пробок и необходимость проработок ствола, по-

вышает качество цементирования обсадных колонн и уменьшает расход цемента. Вследствие низких значений фильтрации образуется тонкая корка в интервалах залегания проницаемых пород, чем исключается основная причина прихватов буровой колонны. На протяжении всего периода внедрения ГЭР в этом объединении не отмечено ни одного прихвата буровой колонны. В ряде случаев при вынужденном длительном нахождении буровой колонны в скважине без движения ее извлекали без дополнительных усилий и без затяжек, что совершенно исключено при использовании глинистых растворов.

Хорошая смазывающая способность ГЭР предотвращает желобообразование, а следовательно, и снижает вероятность аварий и осложнений при бурении наклонно-направленных скважин. За 7 лет внедрения ГЭР отмечен только один случай слома буровой колонны на глубине 3500 м в скв. 28 Барсуковской площади из-за износа трубы. Авария была ликвидирована за 5 ч без каких-либо осложнений. Предупреждение осложнений, связанных с пластическим течением солей и внутрисолевых глин, достигалось путем утяжеления ГЭР до необходимой плотности мелом или баритом. Применение для утяжеления порошкообразного мела позволяет свести к минимуму вредное воздействие бурового раствора на пласт-коллектор, так как закупоривание мелом трещин и каналов легко устранялось при последующей солянокислотной обработке.

В практике применения ГЭР в Белоруссии имели место осложнения, связанные с неправильным переводом скважин с глинистого раствора на углеводородный. В частности, это касалось переводов на ГЭР в открытом стволе. При этом отмечались осложнения, связанные с осыпями и обвалами. Накопленный при этом опыт свидетельствует о недопустимости перевода скважин на бурение с помощью ГЭР в открытом стволе.

Применение ГЭР в БССР позволило существенно улучшить технико-экономические показатели бурения: повысить износостойкость долот, проходку на долото, межремонтные периоды работы турбобуров и гидравлических элементов бурового оборудования, повысить износостойкость буровых труб. Повышенные смазывающие свойства раствора обеспечивают нормальную работу опорных элементов долот, вращающихся и трущихся частей бурового оборудования. Об этом свидетельствуют данные сравнения результатов отработки долот типа 7К-214МСГШ при разбуривании отложений первой соли скв. 135 и 139 Южно-Осташковической площади (табл. 34). Обе скважины пробурены турбинным способом с применением турбобуров ЗА7Н4С-195 при одинаковых компоновках буровой колонны силами одной и той же бригады. Плотность глинистого раствора и ГЭР в обоих случаях составляла 1,3 г/см³. Использование ГЭР позволило увеличить проходку на долото в 2 раза, а время работы долота — в 1,9 раза. Аналогичные результаты получены при сопоставлении показателей работы долот на всех площадях этого объединения и в различных стратиграфических горизонтах (табл. 35, рис. 60).

Таблица 34

Показатели работы долот при бурении на Южно-Осташковической площади

Скв. 135 (минерализованный глинистый раствор)			Скв. 139 (ГЭР)		
Интервал бурения, м	Проходка, м	Время бурения, ч	Интервал бурения, м	Проходка, м	Время бурения, ч
1570—1628	58	6,25	1530—1565	35	5,25
1628—1661	33	4,0	1565—1653	88	11,0
1661—1722	61	5,5	1653—1749	96	11,5
1755—1821	66	6,0	1751—1863	112	12,25
1821—1901	80	7,0	1863—1942	79	10,0
1901—1923	22	2,0	1942—2008	66	11,25
1923—1956	33	5,75	2008—2075	67	9,0
1956—1987	31	8,75	2075—2117	42	5,0
1987—2005	18	4,25	2117—2181	64	15,75
2005—2050	45	8,0	2181—2316	135	20,25
2082—2098	16	5,75	2316—2505	189	19,5
2098—2134	36	8,75	2505—2690	185	20,25
2134—2179	45	5,75	2690—2844	154	16,0
2179—2223	44	5,75	Среднее	100,9	12,84
2223—2285	62	8,75			
2285—2347	62	8,75			
2347—2414	67	9,75			
2414—2507	93	7,5			
2507—2579	72	10,25			
2579—2642	63	7,75			
2642—2708	66	7,5			
2708—2769	61	9,0			
2769—2804	35	7,0			
2804—2843	39	9,0			
Среднее	50,3	7,03			

Сравнительные показатели работы долот при бурении

Показатели	Площадь			
	Вишанская		Золотухинская	
Тип бурового раствора	ГЭР	Глинистый раствор	ГЭР	Глинистый раствор
Номер скважин	90, 94, 96, 98	78	34, 36	30, 35
Способ бурения	Роторный		Турбинный	
Интервал бурения, м	2875—3022	2865—3007	996—2369	705—2387
Общая проходка, м	390	142	2156	2199
Число отработанных долот	22	11	27	35
Общее время бурения, ч	217,65	96	542,9	323,3
Средние показатели работы долота:				
проходка, м	17,7	12,9	79,8	62,8
механическая скорость, м/ч	1,8	1,48	3,97	6,8
время работы долота, ч	9,9	8,7	20,1	9,2

Вместе с тем, наряду с повышением проходки на долото и времени работы долота, увеличение механической скорости бурения в ряде случаев не наблюдается, а в отдельных горизонтах она снижается. Особенно заметно это при бурении долотами с малым скольжением и долотами истирающего типа (ИСМ и СВ). В связи с этим представляет интерес разработка специальных долот со смещенными осями шарошек, большим скольжением, а также долот режущего типа с вооружением из синтетических алмазов, предназначенных для бурения скважин с промывкой растворами на углеводородной основе. Многолетний опыт применения ГЭР при роторном бурении свидетельствует о значительном снижении затрат мощности на вращение бурильной колонны и уменьшении износа бурильных труб. Причиной этого является снижение коэффициента трения между стенками скважины и бурильной колонной, что видно из индикаторных диаграмм по скв. 135 и 139 Южно-Осташковической площади (рис. 61). Обе эти скважины наклонно-направленные, пробурены с одного куста и имеют одинаковые параметры искривления.

Положительные результаты широкого промышленного применения ГЭР в объединении Белоруснефть привели к выводу о необходимости централизованного приготовления этих систем. Связано это с тем, что при широком промышленном внедрении нецелесообразно сохранять традиционную схему организации работ, связанную с необходимостью индивидуального снабжения каждой буровой дефицитными материалами (дизельным топливом, эмульгаторами и т. д.). Кроме того, качество раствора при этом находилось в зависимости от квалификации буровой бригады. Наконец, доставка на буровую больших количеств дизельного топлива повышала пожароопасность работ, в то время как готовый раствор значительно менее пожароопасен. С учетом роста объемов применения

скважин с применением ГЭР и глинистых растворов

Таблица 35

Площадь					
Барсуковская		Тишковская		Осташковическая	
ГЭР	Глинистый раствор	ГЭР	Глинистый раствор	ГЭР	Глинистый раствор
23,28	27,34	48	27	139,	130
Турбинный					
1980—3871	1939—3810	1432—2747	1426—2744	1530—3752	1513—3796
2039	2043	1315	1318	2222	2283
51	97	16	39	35	53
544	699	86	146	549	985
40	21,1	82,2	33,8	63,5	43,1
3,75	2,92	15,29	9,02	4,04	2,31
10,65	7,22	5,37	3,75	15,7	18,5

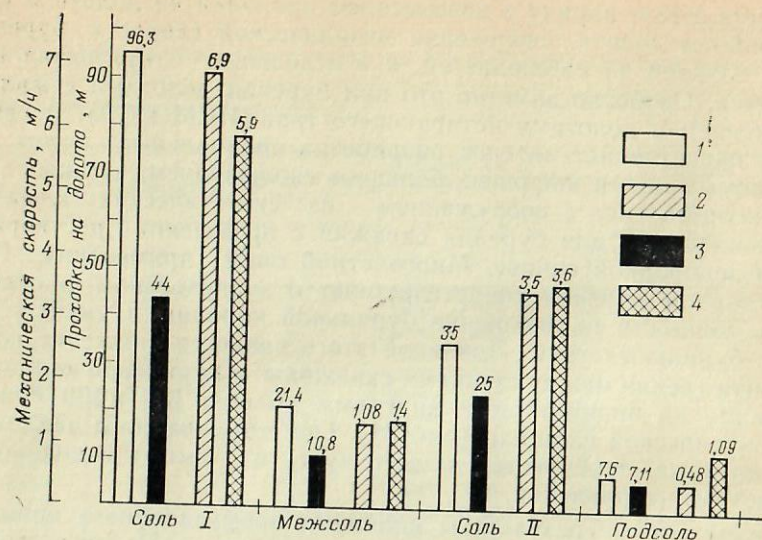


Рис. 60. Показатели работы долот в различных стратиграфических интервалах при бурении с применением ГЭР (1, 2) и глинистого раствора (3, 4) по объединению Белоруснефть:

1, 3 — проходка; 2, 4 — механическая скорость

ГЭР, способности его сохранять стабильность при длительном хранении и возможности многократного использования в объединении было организовано централизованное снабжение буровых ГЭР и материалами для его обработки. В 1975 г. был спроектирован и построен централизованный узел по приготовлению ГЭР производительностью 200 м³/сут с парком емкостей вместимостью 2 тыс. м³. На узле имеются крытые помещения для хранения порошкообразных химических реагентов, для размещения бурового насоса У8-6, гидромониторных мешалок, системы БПР, насосов для перекачки раствора и налива его в автоцистерны.

Схема расположения оборудования узла показана на рис. 62. Узел позволяет готовить гидрофобные эмульсии, утяжелять их до заданной плотности, готовить углеводородный компонент, принимать и регенерировать отработанный ГЭР, хранить и поддерживать его параметры на заданном уровне. Узел оснащен специальной лабораторией. Его обслуживает штат инженерно-технических работников и лаборантов, осуществляющих контроль за приготовлением раствора и его состоянием в процессе бурения скважин. Приготовленный ГЭР доставляется на буровую автоцистернами и сливается в запасные емкости. При необходимости на скважине ведется и дообработка раствора. Контроль за состоянием раствора в процессе бурения осуществляется как на скважине, так и в лаборатории узла приготовления. После окончания бурения или освоения скважины раствор автоцистернами вывозится на узел, где регенерируется и хранится. Узел обслуживает специализиро-

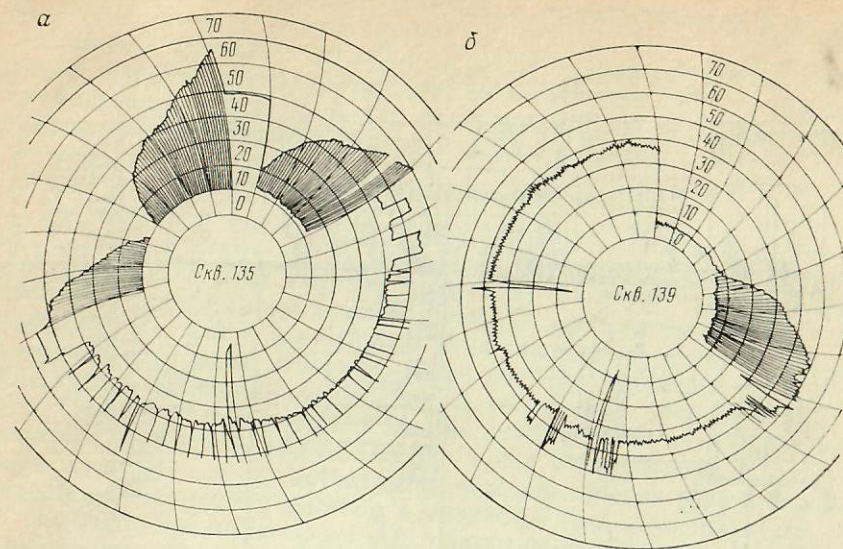


Рис. 61. Индикаторные диаграммы при бурении с применением глинистого раствора (а) и ГЭР (б)

Обозначение на рисунке	Глубина скважины, м	Компоновка буровой колонны			
		Долото	Турбобур	Буровые трубы	
				диаметр, мм	длина, м
а	2843	7К-214МСГП То же	ЗА7Н4С-195 То же	140	2792
б	2844			140	2824

ванная колонна автоцистерн с прицепами, общая грузоподъемность которой за один рейс составляет 100 т.

Организация централизованного приготовления раствора позволила значительно упростить схему монтажа циркуляционной системы буровой установки и сократить сроки ее строительства. Экономический эффект от внедрения ГЭР по объединению Белоруснефть только за 1976 г. без учета открытия новых нефтяных залежей, экономии цемента и увеличения открытия нового периода эксплуатации бурового оборудования составил 737,5 тыс. руб.

Несмотря на определенные трудности, возникающие при геофизических исследованиях в углеводородных средах, ГЭР начали широко внедрять в практику разведочных работ на площадях Белоруссии. Это ускорило открытие новых залежей нефти в межсолевых отложениях на Каменской, Савичской и Березинской площадях. Наряду с положительными результатами применения ГЭР в Белоруссии отмечались и неудачи, которые были связаны с нарушением технологии приготовления раствора, изменением рецептурного состава и т. д. Так, на скв. 44 Тишковской площади в соответствии с рецептурой ГЭР необходимо было поддерживать равное соотношение между водной и углеводородной фазами. После приготовления исходного раствора и утяжеления баритом

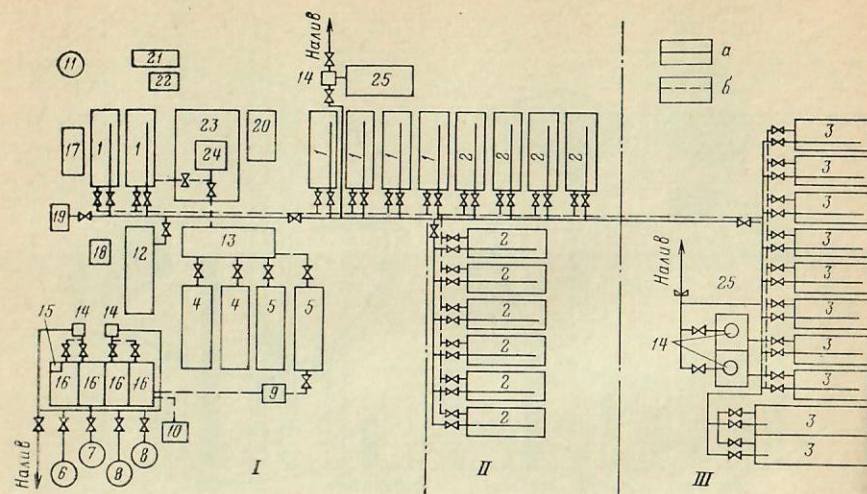


Рис. 62. Схема расположения оборудования узла по приготовлению ГЭР:
1—3—емкости для хранения ГЭР; 4—емкости для соленой воды (по 50 м³); 5—емкости для дизельного топлива (по 50 м³); 6—емкость для эмульгатора (25 м³); 7—емкость для углеводородного компонента (25 м³); 8—емкости для СМАД (по 18 м³); 9—емкость для приема эмульгатора; 10—емкость для приема отработанного ГЭР; 11—емкость для воды (10 м³); 12—гидромешалка для засолонения воды (50 м³); 13—емкость для приготовления ГЭР в блоке с насосом У8-5; 14—насосы ШН-150; 15—фрезерно-струйная мельница; 16—блок приготовления химических реагентов; 17—блок для хранения сыпучих материалов и утяжелителя; 18—склад для хранения сухих химических реагентов; 19—смеситель; 20—блок компрессора и ресивера; 21—блок силовых трансформаторов; 22—блок электродов ЭПВА; 23—насосная емкость; 24—насос У8-4; 25—цементосмесители; I, II, III—очередность строительства узла; а—трубопроводы высокого давления; б—трубопроводы низкого давления

до требуемых геолого-техническим нарядом норм его параметры находились в пределах: плотность 1,26—1,28 г/см³, условная вязкость 35—45 с, статическое напряжение сдвига через 1/10 мин 0,4—1,0/0,9—1,18 Па, фильтрация 0,5—1,5 см³/30 мин, электростабильность 140 В. На таком растворе пробурен интервал 855—950 м.

Затем был отмечен рост плотности, вязкости, статического напряжения сдвига и снижение электростабильности, что было следствием плохой очистки раствора от выбуренной породы. При забое 1570 м параметры ГЭР стали: плотность 1,36—1,38 г/см³, условная вязкость 120—160 с, статическое напряжение сдвига через 1/10 мин. 2,9—4,4/3,7—6,3 Па, фильтрация 0,5 см³/30 мин, электростабильность 30—50 В. На некоторых этапах бурения в интервале 960—1570 м отмечалось даже частичное фазовое обращение, что сопровождалось резким снижением вязкости. Контроль водосодержания на приборе Дина и Старка показал, что в системе содержится 50% воды без учета ее минерализации. Так как поправка на минерализацию и твердую фазу не была проведена, такое водосодержание принималось как соответствующее рецептуре, и бурение велось без дополнительных обработок раствора. При забое 1600 м произошло полное обращение фаз. При внесении всех необходимых поправок оказалось, что водосодержание на

14% превышало требование рецептуры и составляло 64% по отношению к углеводородной фазе.

Условия бурения скважин в БССР характеризуются значениями забойных температур, не превышающих 85°C, поэтому к применяемым в этих районах рецептурам ГЭР не предъявлялось требование обеспечения высокой термостойкости.

Опыт применения термостойких ГЭР

Во многих районах страны при бурении глубоких скважин приходится сталкиваться с высокими забойными температурами. Как правило, в этих случаях применяют системы на основе ИБР с низким содержанием водной фазы. Однако за последние годы накоплен опыт использования в этих условиях ГЭР на основе дизельного топлива. Впервые такая система испытана в 1976 г. в Крыму при вскрытии перспективных отложений нижнего мела на скв. 1 Соколинской площади, где на глубине 3500 м забойная температура достигала 130°C. После спуска промежуточной колонны диаметром 245 мм на глубину 2591 м и перекрытия верхнемеловых отложений глинистый раствор в скважине был заменен водой.

В освобожденных приемных емкостях был приготовлен насыщенный водный раствор хлористого натрия и откачан в емкости хранения. После этого приступили к приготовлению углеводородной фазы. В приемные емкости закачали 70 м³ дизельного топлива, в котором при интенсивном перемешивании растворили 6т ИКБ-2. При циркуляции через устье скважины в углеводородную фазу ввели 76 м³ водной фазы и после эмульгирования раствор утяжелили мелом до плотности 1,12 г/см³. В процессе приготовления ГЭР успешно применяли ультразвуковой диспергатор. После приготовления 160 м³ ГЭР в скважину спустили долото, турбобур, УБТ, осуществили смену воды на ГЭР и приступили к бурению. Изменение параметра раствора в процессе бурения представлено в табл. 36, из которой видно, что свойства ГЭР оставались без существенных изменений в течение 3 мес. При этом агрегативная стабильность эмульсии достигала высоких значений.

ГЭР в условиях повышенных забойных температур применяли

Таблица 36
Изменение параметров ГЭР на скв. 1 Соколинская

Интервал бурения, м	Параметры ГЭР				
	Плотность, г/см³	Условная вязкость, с	Статическое напряжение сдвига, Па через 1/10 мин	Фильтрация, см³/30 мин	Электростабильность, В
2600—2845	1,08—1,12	65—150	0—0,5/0,3—0,9	2	160—180
2845—3029	1,16	100—120	0,4—0,6/0,8—1,18	2	190—200
3029—3171	1,16	80—90	0,6/1,16—1,47	2	210—220
3171—3500	1,18	80—90	0,8—1,0/1,18—1,17	2	220
					60—61

на скв. 10 Журавской площади (Украина). Согласно проекту, при бурении в интервале залегания девонских солей (1250—5000 м) и перспективных отложений верхнего девона (5000—6000 м) предусматривалось применение безводного известково-битумного раствора. Девонские отложения на этой площади представлены каменной солью с прослоями аргиллитов, известняков, песчаников, брекчий. Некоторые терригенные пропластки склонны к течению. Забойная температура на проектной глубине ожидалась в пределах 150—160°C. Было принято решение вместо ИБР применить ГЭР, стабилизированный украрином. Рецепт раствора в пересчете на 1 м³: дизельное топливо 0,45 м³, украрин 40 кг, вода, насыщенная хлористым кальцием, 0,5 м³, мел 100 кг/м³, барит — до требуемой плотности. В кровлю девонской соли на глубину 1600 м спустили промежуточную колонну диаметром 351 мм и приступили к приготовлению раствора.

Использование ГЭР позволило отказаться от строительства узла по приготовлению ИБР и ограничиться установкой гидромешалки и емкостей для химических реагентов. Перед началом приготовления ГЭР глинистый раствор в скважине был заменен водой. Приготовление велось в гидромешалке с использованием гидродинамического излучателя. В гидромешалку закачивали 10—12 м³ дизельного топлива, 2 т украрина и после растворения последнего 26—27 м³ раствора хлористого кальция плотностью 1,30 г/см³. После интенсивного перемешивания и достижения постоянства электростабильности в раствор вводили 4 т извести. Таким образом за 24 ч было приготовлено 200 м³ ГЭР со следующими параметрами: плотность 1,08—1,10 г/см³, условная вязкость 50—60 с, статическое напряжение сдвига за 1 мин 0,1—0,2 Па, за 10 мин — 0,3—0,4 Па, фильтрация 1—2 см³/30 мин, электростабильность 150—220 В. С использованием этого раствора интервал 1608—2662 м был пробурен за 7 сут. В связи с тем, что скважина расположена в соляном штоке с крутым залеганием пород, а нагрузка на долото 21Д320СГ достигала 150—180 кН, бурение на форсированном режиме привело к сильному искривлению ствола. Поэтому после установки цементного моста ствол скважины в интервале 1900—2662 м был перебурен. При этом нагрузка на долото была снижена до 30—50 кН. Такая нагрузка поддерживалась в процессе всего бурения.

Обобщенные результаты работы долот приведены в табл. 37. Плотность ГЭР с углублением скважины повышалась (табл. 38), однако из-за недостатка баритового утяжелителя была значительно ниже запланированной геолого-техническим нарядом (табл. 39), вследствие чего в процессе бурения постоянно приходилось прорабатывать ствол в интервалах пластичных пропластков (рис. 63). В среднем по пробуренному интервалу время наработку составило 0,12 ч/м, в то время как по сопоставимой скв. 8 Журавская при значительно более высокой плотности глинистого раствора (при забое 3563 м — 1,50 г/см³, а при забое 4367 м — 1,60 г/см³) время проработки составило 0,15 ч/м.

Таблица 37

Работа долот при бурении в хемогенных отложениях на Журавской площади

Интервал бурения, м	Тип долота	Проходка на долото, м	Время работы долота, ч	Механическая скорость, м/ч	Режим бурения			Проработка на 1 м, ч	Плотность раствора, г/см³
					нагрузка, кН	давление, МПа	подача на-соса, л/с		
Скв. 10 (ГЭР)									
1608—2646	216320 СГ	148,3	18,4	8,06	150	8,8—9,8	40	0,004	1,08—1,12
2646—3022	Б 269 СГ	75,2	19,35	3,38	30	6,9—11,8	70	0,05	1,13—1,20
3022—3530	216320 СГ	56,2	15,19	3,71	30—50	7,8—13,7	70	0,022	1,22—1,26
3530—4155	21 Д320 СГ	21,6	10,85	1,99	С навеса				
	7 АН269 СГ	59,42	37,78	1,57	40	5,9—9,8	60—70	0,43	1,39—1,52
Среднее		48,73	20,60	3,74				0,12	
Скв. 8 (глинистый раствор)									
2840—3563	Б 269 С, IV - 269 СГ	45,2	10,78	4,20	50—170	2,0—6,9	30—60	0,16	1,14—1,38
3381—3563	Б 269 С	48,3	16,25	2,97	70—100	6,9—12,7	25—50	0,08	1,48—1,50
Бурение II стволом									
3563—4367	75 К- 214 СГ	89,33	23,5	3,80	80	12,7—9,8	25	0,09	1,48—1,52
4367—4601	2В 190 СЭГ	39,0	14,62	2,66	60—90	7,8—17,6	25	0,33	1,60—1,64
Среднее		56,8	15,21	3,73				0,15	

Таблица 38

Изменение параметров ГЭР в процессе бурения скв. 10 Журавская

Интервал бурения, м	Параметры						
	Плотность, г/см ³	Условная вязкость, с	Статическое напряжение сдвига, Па через 1/10 мин	Фильтрация, см ³ /30 мин	Электростабильность, В	Водосодержание, %	Температура ГЭР на устье скважины, °С
I ствол							
1608—2662	1,08—1,22	60—80	0,1—0,4/0,4—1	2	120—290	58	40—48
1900—2662	1,18—1,22	70—120	0,2—0,6/0,6—1,2	0—2	120—240	50	40—48
II ствол							
2662—3022	1,15—1,22	45—80	0,3—0,6/0,6—1,2	0—2	120—170	48	52—56
3022—3530	1,22—1,27	60—150	0,9—1,2/1,8—2,4	0—2	120—150	42	55—66
3530—3625	1,34—1,42	75—100	1,2—1,5/1,5—2,6	0—1	80—120	40	58—62
3625—4155	1,42—1,52	100—180	7,1—17,0/9,3—17,0	0—2	20—90	40	62—68

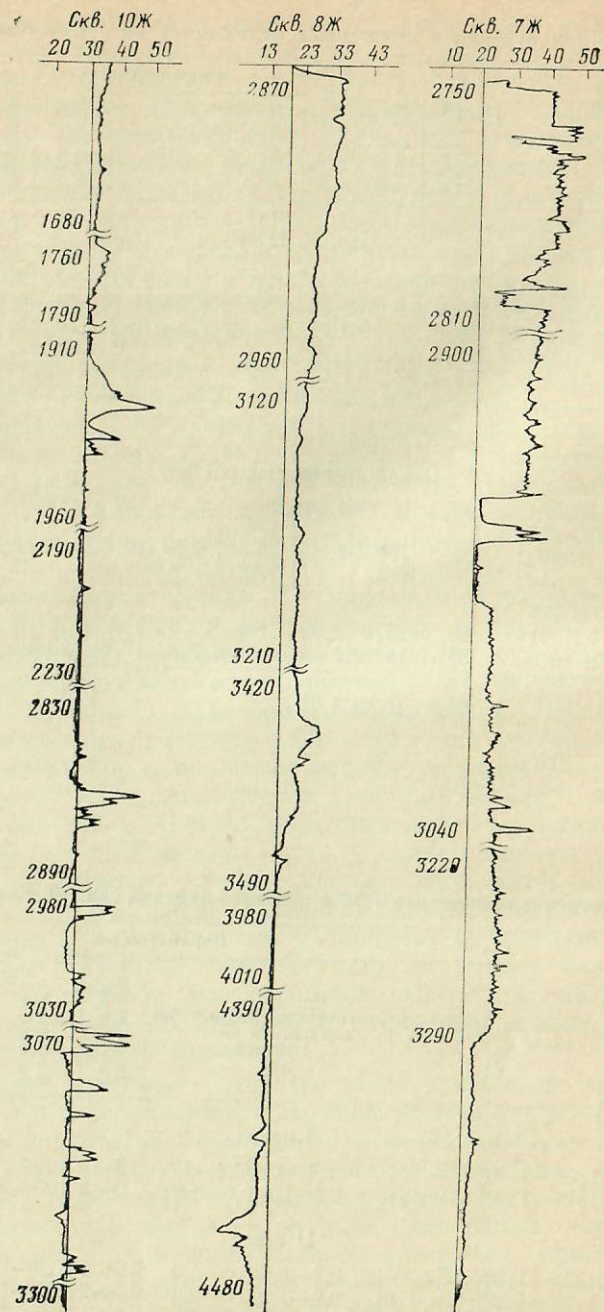


Рис. 63. Кавернограммы при бурении скважин на Журавской площади, пробуренных с применением в качестве бурового раствора ГЭР (скв. 10) и минерализованного глинистого раствора (скв. 7, 8)

Таблица 39

Значение плотностей ГЭР на скв. 10 Журавская

Интервал бурения, м	Плотность ГЭР, г/см ³	
	по ГТН	фактически
1608—3000	1,34—1,36	1,10—1,23
3000—4155	1,58—1,60	1,20—1,52

Термокаротаж показал, что на глубине 4155 м забойная температура достигла 120°C. Несмотря на это на протяжении 8 мес. бурения система сохраняла свои технологические свойства даже после длительных простоев. Периодический контроль термостабильности отобранных проб (рис. 64) показывал способность

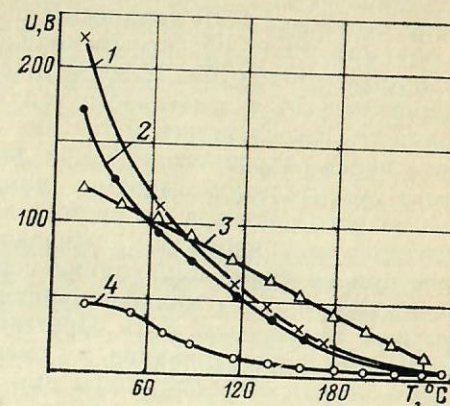


Рис. 64. График изменения термостойкости ГЭР на скв. 10 Журавской площади:

1 — начальное состояние раствора; 2 — через 20 дней бурения; 3 — через 2,5 мес. бурения; 4 — через 9 мес. бурения

В связи с тем, что имеющимися на буровой техническими средствами охладить выходящий со скважины раствор не представилось возможным, а установка дополнительного специального холодильного устройства требовала перемонтажа оборудования и длительной остановки буровой, дальнейшее применение ГЭР на скв. 10 Журавская было прекращено. Тем не менее более чем восьмимесячный опыт бурения глубокой высокотемпературной скважины показал, что ГЭР на основе дизельного топлива и укрaмина может успешно конкурировать с безводными ИБР.

В Ставрополье на скв. 19 Лесная и скв. 42 и 76 Ачикулакская проводились испытания ГЭР (ТИЭР), рецептура которого разработана во ВНИИБТ совместно с филиалом СевкавНИПИнефть [16, 29]. На скв. 19 Лесная этот раствор использовали при буре-

Параметры ТИЭР по скв. 19 Лесная, 42 и 76 Ачикулак

Номер сква- жины	Интервал бу- рения, м	Параметры ТИЭР				
		Плотность, г/см ³	Условная вязкость, с	Статическое напря- жение сдвига, Па через 1/10 мин	Электро- стабиль- ность, В	Фильтра- ция при 150°С, см ³
19	2705—3000	1,17—1,2	87—125	6—15/7,5—15,9	250—540	2,8—4,4
42	1000—2434	1,18—1,2	100—110	0,8—1,4/1,6—2,2	240	2,5
76	500—2433	1,18—1,2	110—120	1,3—3,0/2,7—4,5	280	2,2

нии в интервалах 2705—3000 м при забойной температуре в пределах 125—145°С. В качестве углеводородной фазы применяли дизельное топливо (40%), а водной — раствор хлористого кальция плотностью 1,20 г/см³ (60%). Эмульгирование и частичная стабилизация осуществлялись кальциевыми мылами, образуемыми в процессе приготовления ГЭР при взаимодействии СМАД-1 (50 кг/м³) с негашеной известью (30 кг/м³). Дополнительная стабилизация производилась бентонитовым глинопорозом (50 кг/м³) и модифицированным АБДМ (10 кг/м³). Водная фаза заполнялась водой в количестве 8 м³. Далее с помощью шламового насоса осуществлялась замкнутая циркуляция по схеме насос—ФСМ—емкость—насос. Одновременно транспортером подавался на ФСМ хлористый кальций. Готовый рассол откачивался в одну из емкостей.

Приготовление ГЭР началось с заполнения смесительной емкости объемом 40 м³ расчетным количеством дизельного топлива. Для приготовления 37—38 м³ эмульсии в смесительную емкость закачивалось 14 м³ дизельного топлива и 1,4 м³ СМАД-1. Эти компоненты смешивались в течение 5 мин с помощью бурового насоса через гидропистолеты при давлении 3,4—3,9 МПа. После этого в смесительную емкость шламовым насосом подавался 21 м³ водного раствора хлористого кальция. Расход жидких компонентов регистрировался расходомерами поплавкового типа. Затем при круговой циркуляции через ФСМ в раствор ввели 680 кг извести, 1,7 т модифицированного бентонита и 0,35 м³ четвертичной аммониевой соли. Приготовленный раствор через 1,5 ч тщательного перемешивания в смесительной емкости буровым насосом через гидропистолеты при давлении 3,4—3,9 МПа имел следующие параметры: плотность 1,10 г/см³, условная вязкость 40 с, эффективная вязкость 18,0 Па·с, статическое напряжение сдвига через 1/10 мин 3,14/3,82 Па, электростабильность 160 В, фильтрация на ПФП-200 при температуре 150°С 2,5 см³/30 мин.

После замены в скважине раствора на водной основе эмульсия при круговой циркуляции была утяжелена солярово-баритовой пульпой с плотностью 2,2—2,3 г/см³ и приобрела параметры: плотность 1,2 г/см³, пластическая вязкость 11 Па·с, СНС через 1/10 мин 10,5/12,0 Па, электростабильность более 250 В, фильтрация при 150°С 3 см³/30 мин. С применением этого раствора был успешно пробурен интервал 2705—3000 м.

Аналогично готовился раствор и осуществлялась проводка скв. 42 и 76 Ачикулак, забойные температуры в которых также превышали 120°С. На скв. 42 вместо АБДМ был использован нейтрализованный кубовый остаток (НКО) в количестве 20 кг/м³. Пределы изменений параметров ГЭР по этим скважинам приведены в табл. 40.

Представляет интерес практика применения ГЭР для бурения в прибортовой зоне Прикаспийской впадины, где хемогенная толща в интервале 1800—2100 м имеет прослой калийно-магне-

вых солей мощностью 10—40 м, чередующихся с высокопластичными глинами [25]. Применение в этом разрезе различных типов буровых растворов на водной основе приводит к образованию каверн в калийно-магневых толщах, что является основной причиной слома бурильного инструмента, смятия или изгиба колонн бурильных труб. В подсолевых отложениях ствол скважины сужается, в результате чего возникают затяжки и прихваты бурильного инструмента.

Использование для промывки скважины раствора хлористого магния или гидрогеля на его основе не предотвращает кавернообразования и осложнений.

Для устранения этих осложнений по рекомендации ВНИИБТ и ВолгоградНИПИнефть на скв. 12 Наримановской площади был испытан ГЭР, водная фаза которого представлена насыщенным раствором хлористого магния. В качестве эмульгатора использовали эмультал, а для повышения термостабильности в состав эмульсии ввели 2% высокоокисленного битума. Эмульсию готовили в гидромешалке. Вначале готовили углеводородный компонент, а затем вводили бентонит. В качестве водной фазы применяли раствор хлористого магния (пластовая рапа 40%-ной концентрации) в соотношении 1:1 по отношению к углеводородному компоненту. Водная фаза вводилась в углеводородную циркуляцию. После 1,5 ч диспергирования был получен раствор со следующими параметрами: плотность 1,13 г/см³, условная вязкость 70 с, статическое напряжение сдвига через 1/10 мин 1,6/1,8 Па, фильтрация 0,5 см³/30 мин.

Глинистый раствор в скважине заменяли с использованием в качестве буферной жидкости дизельного топлива. В процессе бурения параметры эмульсии регулировали периодически вводом дизельного топлива, эмультала и СМАД-1. Объем эмульсии пополнялся последовательным вводом дизельного топлива и раствора хлористого магния. По техническим соображениям с глубины 2380 м раствор был утяжелен. Несмотря на слабо выраженные тиксотропные свойства и высокую влажность барита, при утяжелении получены стабильные технологические параметры системы: плотность 1,23 г/см³, условная вязкость 370 с, статическое напряжение сдвига через 1/10 мин 3,0/4,9 Па, фильтрация 0,5 см³/30 мин. Повы-

шенные значения вязкости при оптимальных значениях статического напряжения сдвига были характерны для этого раствора. Гидравлическое сопротивление при промывке было на 10—15% ниже, чем для растворов на водной основе. Никаких осложнений в процессе бурения не наблюдалось (рис. 65). Ствол скважины близок к номинальному диаметру долота.

Аналогичные данные получены и на скв. 12 Тингутинской площади при бурении на безводном ИБР. Проведенные на этой сква-

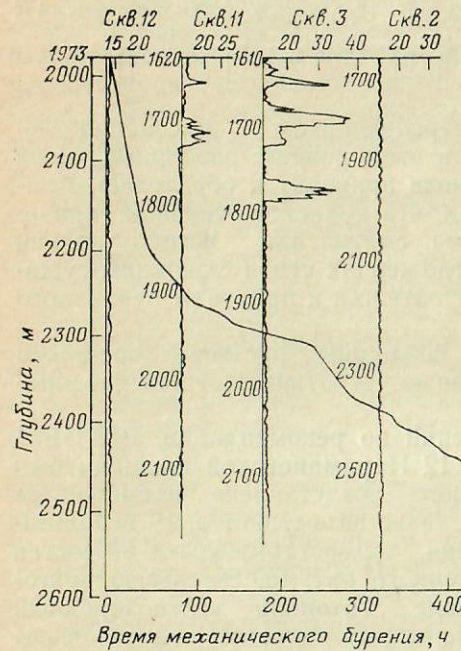


Рис. 65. График проводки скв. 12 Наримановской площади

жине испытания подтвердили возможность одновременного вскрытия хемогенных и подсолевых отложений без осложнений, связанных с кавернообразованием в калийно-магниевых солях и в проницаемых подсолевых отложениях. Существенно улучшены показатели работ долот.

Анализ технико-экономических показателей проводки скважин с применением различных типов буровых растворов показывает существенные преимущества применения ГЭР практически по всем показателям (табл. 41).

На скв. 80 Восточно-Сусловской площади объединения Саратовнефтегаз проводились испытания ГЭР, стабилизированного железными мылами окисленного петролатума, разработанного МИНХ и ГПИ им. И. М. Губкина [45]. В соответствии с лабораторными проработками рецептура раствора включала (в мас. %):

дизельное топливо — 31—35, окисленный петролатум — 0,8—2,5, вода — 34—52, соль, регулирующая активность водной фазы ($MgCl_2$, $CaCl_2$), — 12—28, соль железа $FeCl_3$, $FeSO_4$ — 0,15—2,5, известь — 0,5—1. Параметры ГЭР: плотность 0,98—1,13 г/см³, условная вязкость 45—75 с, фильтрация 0,5—2,0 см³/30 мин, статическое напряжение сдвига через 1/10 мин — 0,1—1,78/0,2—4,4 Па, электроустойчивость более 250 В, термостойкость 170°C.

По сравнению с безбитумным ГЭР [23] для стабилизации этой системы расходуется в 3—4 раза меньше окисленного петролатума, не требуется синтетических жирных кислот. При этом раствор отличается более высокой термостойкостью и меньшей вязкостью. Эффект надежной стабилизации ГЭР можно объяснить образова-

Таблица 41
Технико-экономические показатели бурения скважин на Прикаспийской впадине при использовании буровых растворов различного типа

Номер скважины	Тип раствора	Параметры раствора			Интервал бурения в кустурских отложениях, м	Мощность, м	Время бурения, ч	Число рейсов	Механическая скорость, м/ч	Проходка на доло, м
3	НГРЭ (I ствол)	Плотность, г/см ³	Условная вязкость, с	Фильтрация, см ³ /30 мин	1520—2136	616	174,0	9,0	3,51	67,8
	Раствор на основе $MgCl_2$ (II ствол)	1,34	28	20	1604—2134	440	188,0	7,0	2,34	62,8
11	Гидрогель (III ствол)	1,34	40	0,5	1530—2144	614	263,0	10,0	2,33	61,4
	НГРЭ	1,30	75	30	1519—1956	437	147,3	8,0	2,96	54,7
12	ГЭР	1,14—1,22	80	0	1973—2202	229	51,2	1,5	4,50	152,2
21	ИБР	1,23	50	0	1700—2293	593	311,0	10,0	1,91	59,3
					2136—2274	138	276	17,0	0,50	8,10
					2134—2201	67	105	16,0	0,63	11,10
					2144—2242	98	225	12,0	0,40	8,10
					1956—2279	323	526	31,1	0,60	10,40
					2202—2509	295	381	17,5	0,77	16,85
					2293—2473	180	708	22,0	0,255	8,20

НГРЭ — нефтемulsionный глинистый раствор.

нием твердой коллоидной фазы — гидроокиси $\text{Fe}(\text{OH})_3$ в глобулах эмульгированной воды после введения в эмульсию извести. Твердые частицы $\text{Fe}(\text{OH})_3$ обеспечивают бронирование глобул с внутренней стороны. При промышленных испытаниях рецептура ГЭР была следующей (в мас. %): дизельное топливо — 35,5, СМАД — 3,6, вода — 39,0, бишофит — 19,1, $\text{FeCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ — 1,3, известь — 1,5. Цель испытания — вскрытие продуктивного воробьевского пласта D_2 в интервале 1770—1900 м. После приготовления 150 м³ раствора он был утяжелен баритом до плотности 1,10—1,11 г/см³. При этом остальные параметры находились в пределах: условная вязкость 34—44 с, статическое напряжение сдвига через 1/10 мин 1,8—4,4/3,8—6,9 Па, фильтрация 1—1,5 см³/30 мин, электростабильность 240 В. Регулирование его свойств не вызывало затруднений. Скважина бурилась турбинным способом (турбобур 2ТСШ168) трехшарошечными долотами 2К-190ТКЗ. По сравнению с аналогичными скважинами, пробуренными с применением глинистого раствора, расход долот в сопоставимых интервалах снизился в 3,7 раза, проходка на долото возросла в 3,7 раза при практически равной механической скорости бурения (3,5 м/ч).

Большой опыт работы с ГЭР накоплен и в других районах страны. Высокая эффективность их применения при вскрытии продуктивных пластов подтверждена опытом их использования на Самотлорском, Западно-Сургутском, Салымском и других месторождениях Западной Сибири [26], на Узеньском и других месторождениях. За последние годы эти системы стали широко применять и при капитальном ремонте скважин. Их используют на Украине и в Татарии для глушения скважин [32], в Белоруссии — для изоляции водопритоков.

Интересный эксперимент по оценке влияния ГЭР (ВИЭР) на проницаемость призабойной зоны и продуктивность скважины проведен на скв. 9077 Абдрахмановской площади [7]. Основным эксплуатационным объектом на этой скважине является пласт D_1 , представляющий собой нефтенасыщенные песчаники средней пористостью 23,8%, проницаемостью 0,75 мД. Пластовая нефть — маловязкая парафинистая с плотностью 0,803 г/см³ и вязкостью 0,34 сПа·с. Этот пласт вскрывали с использованием в качестве промывочной жидкости ВИЭР, при испытании которого в лабораторных условиях отмечалось практически полное сохранение коллекторских свойств пласта.

После вскрытия пласта скважина была освоена и проведен полный комплекс гидродинамических исследований. По окончании исследования и восстановления пластового давления скважину промыли пластовой водой хлоридо-натриевого типа с высоким содержанием кальция и с незначительным — сульфатов и гидрокарбонатов (плотность 1,181—1,194 г/см³). В призабойную зону закачали 20 м³ этой воды из расчета на средний радиус проникновения 1,5—2,0 м, и скважину оставили в покое на 3 сут. Затем скважина была освоена и пущена в эксплуатацию с последующим проведением первоначального комплекса исследований. На освоение скважины за-

трачено 15 сут. при общей продолжительности работы компрессора свыше 36 ч, в то время как после промывки ГЭР на освоение потребовалось 4 ч. Результаты первоначальных и повторных исследований приведены в табл. 42.

Таблица 42

Результаты гидродинамических исследований по скв. 9077
Абдрахмановской площади

Параметры пласта	Тип раствора	
	ГЭР	пластовая вода
Продуктивность, т/сут·МПа	87	37
Удельная продуктивность, т/сут·(МПа·м)	0,96	0,41
Гидропроводность, 10 ⁻¹³ м ³ /Па·с	156	66,6
Проницаемость удаленной части пласта, мД	0,589	0,575
Проницаемость призабойной зоны, мД	0,571	0,13
Среднее значение проницаемости, мД	0,578	0,252
Коэффициент призабойной закупорки	1,07	2,54
Средний коэффициент восстановления проницаемости по всей глубине проникновения фильтра, %	97,0	22,6

§ 4. ЗАРУБЕЖНЫЙ ОПЫТ ПРИМЕНЕНИЯ ГЭР

В зарубежной практике широко используют различные рецептуры ГЭР для бурения основного ствола и вскрытия продуктивных пластов. Наиболее интересные примеры применения таких систем обобщены в настоящем разделе. К ним относится опыт бурения глубокой скважины (7320 м) в Южном Техасе [39]. С глубины 6400 м раствор на водной основе был замещен ГЭР с водосодержанием 8%. Для сохранения стабильности при забойных температурах 249—260°C раствор обрабатывался органоглиной. Свойства этого раствора приведены в табл. 43. В процессе бурения никаких осложнений не наблюдалось. Отмечено, что щелочно-мыльный эмульгатор, имеющий низкую температуру плавления, хорошо работал при температуре, в 2 раза превышающей температуру плавления. Спуско-подъемные операции проходили без каких-либо осложнений даже при длительной остановке циркуляции, а ее восстановление трудностей не вызывало.

На другой скважине [3] в Южном Техасе с применением раствора на водной основе бурили до глубины 3750 м. После спуска 273-мм обсадной колонны раствор на водной основе заменили на ГЭР следующей рецептуры (в расчете на 1 м³): дизельное топливо 0,8 м³, вода 0,19 м³, анионный эмульгатор 9 кг, катионный эмульгатор 1,8 кг, регулятор фильтрации 7,2 кг, хлористый кальций 6,9 кг и барит до плотности раствора 1,94 г/см³. В интервале залегания газоносных пластов на глубине 4170 м раствор утяжелили до плотности 2,1 г/см³. После достижения глубины 4500 м, где забойная температура превышала 177°C, перед проведением каротажных работ раствор обработали катионным и анионным эмульга-

Таблица 43

Свойства ГЭР при бурении скважины глубиной 7320 м в Южном Техасе

Параметры	Температура испытания, °C	
	77	238
Температура на выходе из скважин при глубине 7170 м, °C	77	—
Время термостатирования, ч	—	18
Плотность, г/см ³	2,1	2,1
Условная вязкость, с	112	—
Пластическая вязкость, сПа·с	8,5	7,6
Предельное напряжение сдвига, Па	19,5	20
Статическое напряжение сдвига за 10 мин, Па	9,1	14,4
Статическое напряжение сдвига за 1 мин, Па	2,85	7,1
Электростабильность, В	480	480
Фильтрация при 3,4 МПа и температуре 210°C, см ³ : нефтяная основа	2,4	—
водная фаза	0	—
Содержание нефти, об. %	50	—
Содержание воды, об. %	8	—
Содержание твердой фазы, об. %	42	—
Отношение нефти к воде	86 : 14	—
Структура раствора к концу термостатирования	—	Гель
Оседание твердой фазы	—	Нет

торами из расчета 14,2 кг эмульгатора на 1 м³ раствора. Фильтрация раствора при температуре 210°C и давлении 3,5 МПа составила 8—10 мл/30 мин.

Хвостовик диаметром 194 мм был спущен до 5925 м и зацементирован без осложнений. В интервале 5933,1—5962,5 м отбирали керн, который был поднят полностью. В процессе дальнейшего бурения плотность раствора была постепенно снижена до 1,59 г/см³. Температура на забое скважины, замеренная в интервале 7157,1—7166,2 м, составила 263°C, а температура выходящего раствора при этом достигала 77°C. Поэтому выходящий из скважины раствор пропускали через специальный теплообменник, что позволяло снизить температуру ГЭР до 40°C и облегчить условия работы буровой бригады.

Интересные данные об эффективности применения ГЭР при проводке скважин получены фирмой «Бароид» [50]. В качестве ГЭР использовали систему, состоящую на 85% из дизельного топлива и на 15% из раствора CaCl₂ 35%-ной концентрации. Раствор стабилизировался комплексом ПАВ, в состав которых входили эмульгаторы, стабилизаторы и структурообразователи. Параметры использованных при бурении ГЭР представлены ниже.

Плотность, г/см ³	0,96	1,2	1,32	1,44	1,92
Условная вязкость, с	42	45	48	50	50
Пластическая вяз-					
кость, Па·с	0,015	0,016	0,018	0,02	0,026

Статическое напря-					
жение сдвига, Па					
через 1/10 мин	1/1,9	1,4/2,4	3,8/5,7	3,8/5,7	1,9/5,7
Фильтрация АНИ, см ³					
(углеводородная					
фаза)	25	23	23	20	15
Электростабильность,					
В	500	700	800	1000	1000

По всем скважинам, в которых использовали ГЭР, получены высокие технико-экономические показатели (табл. 44). Это позволило фирме получить экономический эффект от 150 до 250 тыс. долл. на каждой скважине.

Результаты применения ГЭР фирмы «Бароид»

Таблица 44

Площадь	Номер скважины	Тип раствора	Показатели				
			Общая проходка, м	Максимальная плотность раствора, г/см ³	Механическая скорость, м/ч	Число долот	Проходка на долото, м
Барстоу	1	ГЭР	1425	1,62	1,68	6	237,5
	2	»	1400	1,64	1,93	4	350
	3	Водный	1420	1,84	1,3	11	129,1
Саут	4	ГЭР	2020	1,52	2,71	7	188,6
	5	Водный	1980	1,83	1,22	14	141,4
	6	»	2000	1,76	2,04	10	200,0
Комес	7	»	1340	1,47	2,28	6	223,3
	8	ГЭР	1240	1,56	1,89	4	310,0
	9	Водный	1400	1,87	0,97	19	73,7
	10	»	1430	1,77	0,88	18	79,4
Эветс	11	»	1450	1,91	1,28	13	111,5
	12	»	1399	1,97	1,55	9	155,4
	13	»	1280	2,0	1,1	12	106,7
	14	»	1460	1,88	0,85	18	81,1
Ист кито	15	ГЭР	1090	1,5	1,78	7	155,7
	16	Водный	626	1,8	0,55	10	62,6
	17	»	1080	1,91	1,26	9	120,0
	18	»	1170	2,0	1,15	12	97,5
	19	»	720	1,85	1,38	6	120,0
	20	ГЭР	1172	1,62	1,56	4	293,0
Уинклер	21	»	1850	1,2	1,26	9	205,6
	22	Водный	1570	1,62	1,18	18	87,2
Каунти	23	»	1135	1,81	1,26	13	87,3
	24	»	1440	1,86	1,53	6	240,0
	25	»	940	1,79	1,0	15	62,7

Анализ зарубежного опыта применения ГЭР свидетельствует о том, что повсеместно наблюдается тенденция к уменьшению величины водосодержания этих систем. Причем водосодержание тем ниже, чем жестче условия бурения. Оптимальное водосодержание большинства рецептур находится в интервале 10—15%. За по-

следние годы заметна также тенденция к уменьшению содержания коллоидной дисперсной фазы [49]. Характерные особенности этих систем — низкая вязкость дисперсионной среды, небольшое водосодержание (до 15%), высокая минерализация водной фазы (30—40% CaCl_2). В качестве эмульгаторов используют мыла и аминокислоты, а стабилизатором служит олеофильный бентонит. Фильтрация этих систем сопоставима по величине с водоотдачей глинистых растворов и находится в пределах 0,8—15 см³. Низкая вязкость раствора позволяет создать оптимальные условия для разрушения забоя и получения высоких механических скоростей, не уступающих водным системам (табл. 45). Параметры низкоколлоидных ГЭР по сравнению с другими растворами представлены в табл. 46.

Таблица 45

Технико-экономические показатели применения различных типов буровых растворов при бурении в бассейне Винд Ривер, штата Вайоминг

Тип бурового раствора	Максимальная плотность, г/см ³	Проходка, м	Число долот	Проходка на долото, м	Механическая скорость, м/ч	Примерная стоимость 1 м проходки, долл.
Глинистый	1,67	4014	44	91,2	1,35	246,6
Лигносульфонатный	1,67	4035	26	155,2	1,46	226,7
Калиевый	1,2	4020	29	138,6	1,2	273,3
ГЭР с низким содержанием коллоидной фазы	1,26	4083	18	226,8	1,89	176,7
ГЭР с низким содержанием коллоидной фазы	1,08	4050	22	184,1	1,76	190,0
То же	1,12	3933	27	145,7	1,3	253,3
Безводный битумный раствор	1,13	3720	48	77,5	1,06	313,3

Таблица 46

Свойства буровых растворов различных типов

Параметры	Тип раствора		
	На водной основе	ГЭР	ГЭР с малым содержанием коллоидной фазы
Плотность, г/см ³	1,44	1,44	1,44
Пластическая вязкость, сПа·с	2,1	5,0	2,9
Предельное напряжение сдвига, Па	3	10	9
Фильтрация по АНИ, см ³	1,4	0	0,8
Фильтрация при 205°C, см ³	13,2	13,2	41,6
Вязкость фильтрата, сПа·с	0,13	0,56	0,38
Электростабильность, В	—	1460	1460
Отношение углеводородной и водной фаз	0/100	80/20	93/7

Практика применения ГЭР при бурении скважин в Западной Оклахоме, Техасе, Луизиане и Вайоминг подтвердила целесообразность их использования не только для вскрытия пластов, но и для бурения неустойчивых глиносодержащих пород и в условиях аномально высоких температур и давлений.

Таким образом, опыт применения ГЭР в отечественной и зарубежной практике свидетельствует, что их использование позволяет повысить технико-экономические показатели бурения и качество вскрытия продуктивных пластов. При этом эффективность применения ГЭР зависит от правильного выбора рецептуры для конкретных условий бурения. По мере усложнения условий бурения и вскрытия продуктивных горизонтов необходимо снижать водосодержание ГЭР, причем водная фаза должна быть представлена минерализованными растворами строго определенной активности. ГЭР целесообразно шире использовать при капитальном ремонте скважин, для обработки призабойной зоны с целью улучшения степени совершенства вскрытия и для изоляции водопритоков.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Андерсон Д. Б., Эдвардс С. Д. Буровой раствор для проходки интервалов, сложенных осыпавшимися и обваливающимися сланцами. Инженер-нефтяник, 1977, № 9, с. 48—57.
2. Буровые растворы для проводки скважин в условиях Нижнего Поволжья / А. Н. Ананьев, А. В. Ферштер, В. С. Новиков и др. — РНТС «Бурение», 1976, № 10, с. 27—30.
3. Буровые растворы на основе эмульсий. Обзор зарубежной литературы. М., ВНИИОЭНГ, 1971.
4. Влияние активности водной фазы растворов на углеводородной основе на устойчивость глинистых пород / А. Е. Долгих, В. С. Новиков, А. Н. Ананьев и др. — Нефтяное хозяйство, 1977, № 1, с. 18—21.
5. Влияние буровых растворов на деформацию искусственных образцов бишофита / Л. К. Мухин, В. М. Соловьев, А. И. Леонидова и др. — Нефтяное хозяйство, 1975, № 7, с. 20—22.
6. Влияние величины противодавления на пласт при бурении и цементировании на качество вскрытия продуктивных горизонтов / И. Б. Хейфец, В. И. Токунов, И. М. Клименко и др. — РНТС «Бурение», 1975, № 4, с. 16—19.
7. Касьянов Н. М., Пустовойт П. С., Штырлин В. Ф. Влияние инвертного эмульсионного раствора и пластовой воды на проницаемость призабойной зоны и продуктивность скважины. — РНТС «Бурение», 1973, № 11, с. 20—22.
8. Кистер Э. Г. Химическая обработка буровых растворов. М., Недра, 1972.
9. Корецкий А. Ф., Кругляков П. М. Структурно-механический барьер и устойчивость эмульсий, стабилизированных твердыми эмульгаторами. ДАН СССР, 1976, т. 226, № 6, с. 1357—1359.
10. Материалы и оборудование для приготовления буровых растворов. Обзор зарубежной литературы. М., ВНИИОЭНГ, 1977.
11. Методика определения содержания фаз в обратных эмульсиях / И. Ш. Кувандыков, А. В. Казьмин, Г. Н. Карманова и др. — НТС «Проблемы нефти и газа Тюмени», 1974, № 21, с. 23—24.
12. Мухин Л. К., Розенгафт А. Г. К вопросу оценки агрегативной устойчивости гидрофобных эмульсий. — Нефтяное хозяйство, 1975, № 5, с. 25—26.
13. Новое в области буровых растворов и технологии их использования за рубежом. Обзор зарубежной литературы. М., ВНИИОЭНГ, 1975.
14. Оголихин Э. А. Новый тип тампонажной смеси для цементирования скважин. Экспресс-информация ВНИИЭГазпрома, № 18 (340), М., 1973.
15. Опыт применения обратной эмульсии при бурении скважины № 3-Сергеевской в Майкопском УБР / Л. К. Мухин, Н. В. Дудыкина, А. Я. Бражников и др. — РНТС «Бурение», 1977, № 3, с. 25—26.
16. Опыт применения термостойкой инвертной эмульсии при разбуривании глин майкопской свиты на площадях Ставрополя / М. И. Липкес, Ю. В. Барановский, Л. П. Денисова и др. — РНТС «Бурение», 1979, № 3, с. 21—23.
17. О стабилизации ГЭР твердыми наполнителями / И. Б. Хейфец, В. И. Токунов, Э. М. Воронова и др. — В кн.: Разведка и бурение на нефть и газ. 1979, с. 95—101 (Тр. Укрнефтегаз, вып. 24).
18. Особенности бурения скважин с промывкой растворами на углеводородной основе в районе Прикаспийской впадины / В. Г. Литвишко, А. В. Ферштер, А. И. Шахманцев и др. — РНТС «Бурение», 1978, № 9, с. 8—10.
19. Оценка электрической стабильности растворов на углеводородной основе / В. И. Токунов, И. Б. Хейфец, Э. С. Сенкевич и др. — Нефтяное хозяйство, 1973, № 4, с. 24—26.
20. Первый опыт применения гидрофобных эмульсионных растворов / К. Л. Минхайров, В. П. Наумов, Г. П. Бочкарев и др. — В кн.: Технология бурения нефтяных скважин, 1970, с. 177—182. (Тр. УфНИИ, вып. 26).
21. Получение и использование аминсодержащих ПАВ в гидрофобных эмульсиях / В. В. Токунова, В. И. Токунов, И. Б. Хейфец и др. — В кн.: Разведка и бурение на нефть и газ, 1979, с. 78—82 (Тр. Укрнефтегаз, вып. 24).
22. Преобразование глинистого раствора в инвертную эмульсию / Г. А. Ильин, И. И. Мельников, Б. Н. Сизов и др. — Геология, бурение и разработка газовых месторождений. Экспресс-информация ВНИИЭГазпром, № 16, М., 1977, с. 19—22.
23. Применение безбитумной гидрофобной эмульсии на основе окисленного петролатума при бурении глинисто-песчаных отложений / Л. К. Мухин, А. Г. Розенгафт, Н. Х. Титаренко и др. — РНТС «Бурение», 1973, № 12, с. 19—21.
24. Применение инвертно-эмульсионных буровых растворов при проводке глубоких скважин в Белоруссии / А. В. Мнацаканов, И. С. Арнопольский, В. И. Токунов и др. М., ВНИИОЭНГ, 1978.
25. Применение инвертных эмульсионных растворов для совместного вскрытия солевых и подсоелевых отложений / И. С. Нестеренко, А. Н. Ананьев, М. И. Липкес и др. — РНТС «Бурение», 1977, № 6, с. 29—32.
26. Промышленное внедрение инвертных эмульсионных растворов на месторождениях Среднего Приобья / А. В. Казьмин, Ю. Ф. Логвинов, А. А. Сидоров и др. — РНТС «Бурение», 1977, № 7, с. 20—26.
27. Промышленные испытания инвертных эмульсионных буровых растворов с высоким содержанием воды / Н. М. Касьянов, Е. П. Шумилова, И. З. Файнштейн — РНТС «Бурение», 1973, № 9, с. 23—26.
28. Промышленные испытания инвертной эмульсии с высоким содержанием воды при бурении в неустойчивых породах / Н. М. Касьянов, Р. К. Рахматуллин, Е. Н. Шумилова и др. — РНТС «Бурение», 1975, № 3, с. 18—20.
29. Промышленные испытания термостойкой инвертной эмульсии при бурении скважин в объединении Ставропольнефтегаз / М. И. Липкес, Ю. В. Барановский, Б. К. Челомбиев и др. — РНТС «Бурение», 1978, № 9, с. 17—20.
30. Растворы на углеводородной основе для бурения скважин и вскрытия продуктивных пластов / В. И. Токунов, И. Б. Хейфец, Э. С. Сенкевич и др. — В кн.: Бурение нефтяных и газовых скважин, 1976, с. 15—21 (Тр. Укрнефтегаз, вып. 20).
31. Ребиндер П. А. Структурообразование и самопроизвольное диспергирование в суспензиях. Тр. III Всесоюзной конференции по коллоидной химии. М., Химия, 1977, с. 7—18.
32. Результаты применения технологии глушения скважин эмульсионными растворами на нефтяной основе / Н. И. Рылов, Г. А. Орлов, Р. А. Хабибуллин и др. — Труды ТатНИПИнефть, вып. 39, 1978, с. 18—20.
33. Сомов Б. А., Долгов А. П. Профессиональные заболевания кожи в ведущих отраслях народного хозяйства. М., Медицина, 1976.
34. Тампонирующая смесь на основе обращенных эмульсий и синтетических смол / Н. И. Рылов, Р. А. Хабибуллин, Г. А. Захарова и др. — В кн.: Нефтепромысловое хозяйство месторождений Татарии, 1977, с. 63—69 (Тр. ТатНИПИнефть, вып. 35).
35. Таубман А. Б., Корецкий А. Ф. Стабилизация эмульсий твердыми эмульгаторами и коагуляционное структурообразование. — Успехи коллоидной химии, М., 1973, с. 255—262.
36. Термостабильность гидрофобно-эмульсионных растворов / В. И. Токунов, И. Б. Хейфец, А. В. Мнацаканов и др. — РНТС «Бурение», 1978, № 2, с. 22—25.
37. Токунов В. И., Хейфец И. Б., Клименко И. М. Техничко-экономические результаты применения гидрофобных эмульсий на Глинско-Розышевской площади ДДв. — В кн.: Бурение нефтяных и газовых скважин, 1974, с. 111—115 (Тр. Укрнефтегаз, вып. 16).
38. Токунов В. И., Хейфец И. Б., Мнацаканов А. В. Стенд для испытания гидрофобно-эмульсионных растворов на термостабильность — НПС «Нефтяная и газовая промышленность», 1979, № 1, с. 25—26.
39. Уейнтрип Дж. Стабилизированный промывочный раствор на нефтяной

основе для бурения глубоких скважин при высокой забойной температуре. — Инженер-нефтяник, 1966, № 3, с. 33—38.

40. Хейфец И. Б., Токунов В. И. Контроль водосодержания гидрофобно-эмульсионных растворов. — Нефтяное хозяйство, 1980, № 8, с. 64—66.

41. Хейфец И. Б., Токунов В. И. Об оптимальном соотношении фаз в гидрофобно-эмульсионных растворах. — НПС «Нефтяная и газовая промышленность», 1976, № 4, с. 19—22.

42. Хейфец И. Б., Токунов В. И. Электрические свойства гидрофобных эмульсий. В кн.: Разведка и бурение на нефть и газ, 1978, с. 69—73 (Тр. Укрпипрониннефть, вып. 22).

43. Чирли Н. К. Цементирование в промысловом растворе на нефтяной основе. — Инженер-нефтяник, 1975, с. 68—71.

44. Эмульсии. Под ред. Ф. Шермана, М., Химия, 1972.

45. Ягодин Г. Д., Мухин Л. К. Обратная эмульсия, стабилизированная железными мылами окисленного петролатума. — Нефтяное хозяйство, 1978, № 9, с. 20—22.

46. Chenevert M. E. Oil base mud ballansend activity of water face for the drilling of caving schaler. — J. of Petrol Techn. 1970, № 10, p. 1309—1316.

47. Guide to Drilling, weokover and completion fluids. — World Oil, 1980, vol. 190, No 7, p. 57, 59—64, 66, 68, 70, 72; 75—77; 79—80; 82; 86; 91—92; 94; 96; 98, 101, 102, 104, 106, 108, 110, 114.

48. Sinha B. K. A New Technique to Determine the Eguivalent Viscosity of Drilling Fluids. Under High Temperatures and Pressures. — Society of Petroleum Engineers, vol. 1980, 10, No 1, p: 33—40.

49. Simpson I. P. A New Approach to Oil-Base Muds for Lower-Cost Drilling. Journal of Petroleum Technology. 1979, vol. 31, may. p. 643—650. Low-colloid oil mud cut drilling costs. — World Oil, 1979, vol. 188, april, p. 167—170.

50. Smit B. New Oil base mud system cuts drilling costs. — World Oil, 1978, vol. 186, № 4, p. 75—76, 85.

51. Guide to Drilling Fluids. — Oil Week, 1980, vol 31, No 44 (appendix).

ПРИНЦИПИАЛЬНАЯ СХЕМА РЕГУЛИРОВАНИЯ
ОСНОВНЫХ СВОЙСТВ ГЭР

Цель обработки	Причины изменения свойств ГЭР	Вводимые компоненты					
		Углеродородная фаза	Водная фаза	ПАВ	Твердый активный наполнитель	Утяжелитель	Соль
Увеличение плотности	Снижение плотности вследствие: нефтепроявления водопроявления выпадения утяжелителя Увеличение плотности перед вскрытием пласта с высоким давлением; для создания противодавления на неустойчивые пласты разреза	+	+	+	+	+	
Уменьшение плотности	Уменьшение плотности перед вскрытием пласта с низким давлением вследствие сильной зашламленности раствора	+	+	+	+		
Уменьшение вязкости и СНС	Повышение вязкости и СНС вследствие увеличения водосодержания; насыщения твердой фазой	+	+	+	+		
Увеличение вязкости и СНС	Уменьшение вязкости и СНС в результате уменьшения водосодержания		+	+	+		
Уменьшение фильтрации	Повышение фильтрации вследствие изменения соотношения фаз, повышения температуры и др.		+	+	+		
Увеличение электростабильности	Снижение электростабильности из-за изменения соотношения фаз, повышения температуры и др.	+		+	+		
Увеличение седиментационной стабильности	Снижение седиментационной стабильности вследствие изменения соотношения фаз, уменьшения концентрации ПАВ и др.		+	+	+		

Цель обработки	Причины изменения свойств ГЭР	Вводимые компоненты					
		Углеродод- ная фаза	Водная фаза	ПАВ	Твердый ак- тивный на- полнитель	Утяжелитель	Соль
Увеличе- ние термо- стойкости	Снижение термостойко- сти в результате измене- ния соотношения фаз, уменьшения concentra- ции ПАВ, повышения температуры и др.	+		+	+		
Увеличе- ние темпера- туры вспыш- ки	Повышение темпера- туры выходящего раство- ра		+	+	+		
Увеличение водосодер- жания	Снижение содержания водной фазы из-за нефте- проявления		+	+	+		
Уменьше- ние водосо- держания	Повышение водосодер- жания вследствие водо- проявления, атмосфер- ных осадков и др.	+		+	+		
Уменьше- ние активно- сти водной фазы	Повышение активности водной фазы в результа- те попадания в раствор посторонней воды (ат- мосферные осадки, водо- проявления и др.)						+
Увеличе- ние глино- емкости	Снижение глиноемо- кости вследствие уменьше- ния концентрации ПАВ, повышения водосодер- жания, плохой очистки ГЭР и др.	+		+			

ПРИЛОЖЕНИЕ 2
ПЛОТНОСТЬ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ НЕКОТОРЫХ
ХИМИЧЕСКИХ РЕАГЕНТОВ (ПРИ 20°C)

Содержание			Содержание		
кг/м³	мас. % (г/100 г)	Плотность, г/см³	кг/м³	мас. % (г/100 г)	Плотность, г/см³
Едкий натр NaOH					
110,9	10	1,109	483,95	35	1,380
174,7	15	1,164	572,0	40	1,430
243,8	20	1,219	665,15	45	1,478
318,6	25	1,274	762,7	50	1,525
398,4	30	1,328			

Содержание			Содержание		
кг/м³	мас. % (г/100 г)	Плотность, г/см³	кг/м³	мас. % (г/100 г)	Плотность, г/см³
Известковое молоко Ca(OH) ₂			Хлористый калий KCl		
105,86	~ 10	1,061	106,3	10	1,063
163,58	15	1,094	164,65	15	1,093
224,90	20	1,126	226,4	20	1,132
290,16	25	1,162	278,9	24	1,162
359,76	30	1,20			
396,46	32,51	1,22			
Хлористый алюминий AlCl ₃ при 18°C			Сернокислый магний MgSO ₄		
106,27	10	1,09	106,66	10	1,103
			165,49	15	1,161
			228,52	20	1,219
Хлористый кальций CaCl ₂			Хлористый натрий NaCl		
109,29	10	1,083	105,69	10	1,071
170,56	15	1,130	163,17	15	1,109
236,22	20	1,177	230,0	20	1,147
305,75	25	1,229	297,0	25,0	1,189
387,22	30	1,281	318,0	26,4	1,20
466,73	35	1,338			
560,0	40	1,395			
Хлористый барий BaCl ₂			Сернокислый цинк ZnCl ₂		
108,05	10	1,092	107,02	10	1,089
168,86	15	1,148	166,39	15	1,138
234,99	20	1,203	230,76	20	1,186
			299,08	25	1,239
			373,55	30	1,292
			454,37	35	1,355
			542,37	40	1,417
			638,66	45	1,493
			744,27	50	1,568
Хлорное железо FeCl ₃			Хлористый магний MgCl ₂ (при 15°C)		
107,01	10	1,085	51,0	5	1,040
166,35	15	1,134	107,99	10	1,085
230,15	20	1,182	108,37	15	1,130
298,94	25	1,237	237,18	20	1,180
373,37	30	1,291	322,0	25	1,228
454,07	35	1,354	384,8	30	1,298
542,01	40	1,417			
638,03	45	1,484			
743,49	50	1,551			
Сернокислое железо FeSO ₄ (при 18°C)			Реагент МИН 1		
104,96	10	1,100	—	5	1,025
161,46	15	1,157	—	10	1,05
220,90	20	1,213	—	15	1,075
			—	20	1,100
			—	25	1,125
			—	30	1,15
			—	35	1,175
Сернокислый алюминий Al ₂ (SO ₄) ₃ (при 19°C)					
106,73	10	1,105			
165,67	15	1,166			
228,89	20	1,226			

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	Стр. 3
Глава I.	
Теоретические основы создания, стабилизации и регулирования свойств ГЭР	
§ 1. Поверхностная энергия и поверхностное натяжение. Явления на границе раздела фаз	6
§ 2. Поверхностно-активные вещества и их свойства	9
§ 3. Эмульгирование	18
§ 4. Стабилизация эмульсий	22
§ 5. Деэмульгирование	35
Глава II.	
Основные свойства ГЭР и особенности их регулирования	
§ 1. Плотность	39
§ 2. Условная вязкость	40
§ 3. Фильтрация	41
§ 4. Реологические свойства ГЭР	43
§ 5. Электростабильность	52
§ 6. Термостойкость	58
§ 7. Водосодержание	59
§ 8. Химический состав водной фазы	61
§ 9. Активность водной фазы	62
§ 10. Глиноемкость	65
§ 11. Содержание и состав твердой фазы	65
§ 12. Седиментационная стабильность	65
§ 13. Температура вспышки ГЭР	66
§ 14. Газосодержание	67
§ 15. Анилиновая точка	67
§ 16. Щелочность	68
Глава III.	
Реагенты для приготовления и обработки ГЭР	
§ 1. Углеводородная фаза	69
§ 2. Поверхностно-активные вещества	72
§ 3. Водная фаза	79
§ 4. Твердая фаза	80
Глава IV.	
Особенности приготовления и применения ГЭР	
§ 1. Методика выбора рецептуры ГЭР	83
§ 2. Методы приготовления	92
§ 3. Организация работ по переводу скважины на бурение с использованием ГЭР	99
§ 4. Влияние ГЭР на процесс проводки скважин	101
§ 5. Цементирование скважин	110

§ 6. Геофизические исследования	Стр. 116
§ 7. Перфорационные работы	118
§ 8. Противопожарные мероприятия и гигиена труда	119
§ 9. Охрана окружающей среды	122

Глава V.

Обобщение опыта применения ГЭР

§ 1. ГЭР на основе загущенных нефтей	123
§ 2. ГЭР на основе известково-битумного раствора	129
§ 3. ГЭР на основе дизельного топлива	131
Обобщение опыта применения ГЭР в объединении Белоруснефть	133
Опыт применения термостойких ГЭР	145
§ 4. Зарубежный опыт применения ГЭР	155
Список литературы	160

Владимир Иванович Токунов, Иосиф Борухович Хейфец

ГИДРОФОБНО-ЭМУЛЬСИОННЫЕ БУРОВЫЕ РАСТВОРЫ

Редактор издательства *С. М. Касикова*
Обложка художника *Ю. В. Новикова*
Художественный редактор *В. В. Шутько*
Технический редактор *А. В. Трофимов*
Корректор *Л. В. Сметанина*
ИБ № 4109

Сдано в набор 22.10.82.	Подписано в печать 25.03.83.	Т-04799
Формат 60×90 ^{1/16}	Бумага тип. № 2	Гарнитура «Литературная»
Усл.-печ. л. 10,5	Усл. кр.-отт. 10,75.	Уч.-изд. л. 12,0.
Заказ 476/8268—5	Цена 60 коп.	Печать высокая Тираж 2400 экз.

Ордена «Знак Почета» издательство «Недра»,
103633, Москва, К-12, Третьяковский проезд, 1/19.

Подольский филиал ПО «Периодика» Союзполиграфпрома
при Государственном комитете СССР по делам издательств, полиграфии и книжной торговли
г. Подольск, ул. Кирова, д. 25