

UDK 622.27
Б 82

МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО СПЕЦИАЛЬНОГО
ОБРАЗОВАНИЯ СССР

МОСКОВСКИЙ ОРДЕНА ОКТЯБРЬСКОЙ РЕВОЛЮЦИИ
И ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ
ИНСТИТУТ НЕФТЕХИМИЧЕСКОЙ И ГАЗОВОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ
ИМ. И.М. ГУБКИНА

Л.В. БОРИСЕНКО

РЕГУЛИРОВАНИЕ СВОЙСТВ ГЛИНИСТЫХ РАСТВОРОВ

МОСКВА - 1981

МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО СПЕЦИАЛЬНОГО
ОБРАЗОВАНИЯ СССР

МОСКОВСКИЙ ОРДЕНА ОКТЯБРЬСКОЙ РЕВОЛЮЦИИ И
ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ ИНСТИТУТ
НЕФТЕХИМИЧЕСКОЙ И ГАЗОВОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ
им. И. М. Губкина

Кафедра технологии и исследования буровых процессов

Л. В. БОРИСЕНКО

РЕГУЛИРОВАНИЕ СВОЙСТВ ГЛИНИСТЫХ РАСТВОРОВ

Конспект лекций по курсу "Промывка скважин
и промывочные жидкости" для студентов спе-
циальности 0211 - бурение нефтяных и газо-
вых скважин



Москва - 1981

Основные требования к свойствам промывочной жидкости
для бурения скважин

Промывочная жидкость, применяемая при бурении какого-либо интервала, должна обеспечивать, во-первых, бурение ствола скважины в данных геологических условиях при полном отсутствии или минимуме осложнений и, во-вторых, достижение высоких скоростей проходки и минимальной стоимости бурения данного интервала.

Учитывая роль различных технологических свойств промывочной жидкости, можно в общих чертах сформулировать требования к ее свойствам. Промывочная жидкость должна:

- иметь минимально необходимую для предотвращения газонефтеводопроявлений плотность;
- обладать хорошей подвижностью;
- быть способной к структурообразованию, минимально необходимому для удержания во взвешенном состоянии утяжелителя и обломков породы, и иметь достаточные для бурения без больших осложнений фильтрационные и коркообразующие свойства при максимально допустимой для данных геологических условий водоотдаче раствора;
- обладать наименьшей необходимой концентрацией твердых частиц, особенно абразивных;
- сохранять в течение неопределенно долгого времени седиментационную устойчивость.

Буровой раствор на водной основе должен иметь щелочную реакцию, а его водородный показатель рекомендуется поддерживать в пределах, обеспечивающих наибольшую эффективность химических реагентов и исключающих интенсивную коррозию оборудования.

Конкретные численные значения плотности, водоотдачи, пластической вязкости, динамического и статического напряжения сдвига, условной вязкости и других параметров промывочной жидкости не могут быть рекомендованы, так как их выбор зависит от конкретных условий бурения: величин коэффициента аномальности пластических давлений и индекса давления поглощения, проницаемости пород, их устойчивости, минералогического состава, химического состава, газонефтеводонасыщенности, физического состояния и других факторов.

Необходимость регулирования свойств

глинистых растворов

Глинистые растворы из бентонитовых глинопорошков, растворы, приготовленные из местных комовых глин или полученные самозамесом при бурении глинистых пород, не всегда имеют свойства, отвечающие перечисленным требованиям. Причинами этого могут быть низкое качество глин, высокая минерализация воды, используемой для приготовления глинистого раствора, недостаточная плотность глинистого раствора из порошкообразного бентонита. Из-за неудовлетворительного качества глинистого раствора возникает потребность в улучшении его фильтрационных и структурно-механических свойств.

Регулирование свойств глинистого раствора необходимо при изменении геологических условий бурения, например, при вскрытии неустойчивых глинистых пород, при входе в зону аномально высоких давлений, при вскрытии пластов с пониженным давлением и т.п.

Глинистый раствор с оптимальным составом и свойствами для данного интервала подвергается при бурении воздействию ряда факторов, в результате чего свойства раствора изменяются, и возникает

ет необходимость их восстановления. Такими факторами, влияющими на свойства глинистого раствора, являются:

- увеличение концентрации твердой фазы и дополнительное ее диспергирование;
- попадание посторонних электролитов в глинистый раствор;
- нагрев раствора до высоких температур.

Изменение свойств глинистого раствора

при бурении

Увеличение содержания твердой фазы, особенно глины, и дополнительное ее диспергирование отражаются прежде всего на подвижности глинистого раствора. Из-за роста объемной концентрации твердой фазы и увеличения суммарной поверхности глинистых частиц при диспергировании усиливается трение между частицами при течении глинистого раствора. Вследствие роста внутреннего трения в глинистой суспензии повышается пластическая вязкость глинистого раствора. Увеличение концентрации глинистых частиц ведет к усилению взаимодействия между ними и росту динамического напряжения сдвига. В результате ухудшается подвижность глинистого раствора и увеличивается его условная вязкость.

Повышение концентрации глинистых частиц способствует более интенсивному структурообразованию, увеличению прочности структуры, росту статического напряжения сдвига.

При увеличении концентрации твердой фазы в глинистом растворе становится толще фильтрационная корка. Изменение водоотдачи зависит от степени коллоидальности глины, присутствующей в растворе и поступающей в него при бурении. Если в исходном растворе имеется достаточное количество коллоидных частиц, то увеличение концентрации глины не отразится на проницаемости фильтрационной

корки и водоотдача не изменится. При недостатке в исходном растворе коллоидной фракции глины и обогащении его коллоидными частицами в процессе диспергирования выбуренной глины водоотдача глинистого раствора может слегка уменьшиться.

При увеличении концентрации твердой фазы повышается плотность глинистого раствора.

Загрязнение глинистого раствора электролитами происходит при разбуривании растворимых хемогенных пород: галита, карналлита, бишофита, гипса, ангидрита, а также цементного камня. Электролиты могут попадать в глинистый раствор и вместе с минерализованными пластовыми водами. Растворение электролитов приводит к понижению агрегативной устойчивости глинистой суспензии вследствие сжатия диффузного слоя, уменьшения гидратной оболочки глинистых частиц, ухудшения растворимости органических реагентов, образующих защитные сольватные оболочки на частицах, и неблагоприятного изменения пространственной формы молекул этих реагентов. В результате происходит коагуляция глинистой суспензии, сопровождающаяся коагуляционным загустеванием или разжижением глинистого раствора и ростом его водоотдачи.

При бурении промывочная жидкость нагревается за счет тепла, отдаваемого горными породами, которые в глубоких скважинах могут иметь температуру более 200°C . Особенно интенсивному нагреву подвергается тот объем бурового раствора, который заполняет нижнюю часть ствола во время остановок. В результате нагрева в глинистом растворе происходят многочисленные процессы: уменьшается вязкость дисперсионной среды, теряются гидратные оболочки глинистых частиц, усиливается диспергирование твердой фазы и структурообразование, ускоряются химические реакции и термоокислительное разложение химических реагентов, используемых для обработки глинистых растворов.

Комплексное действие этих факторов приводит к ухудшению фильтрационных свойств, образованию более проницаемой глинистой корки и росту водоотдачи. При нагреве обычно наблюдается ухудшение подвижности глинистого раствора, хотя у некоторых растворов действие высоких температур вызывает разжижение.

Таким образом, под влиянием увеличения концентрации твердой фазы, растворения электролитов в глинистом растворе и нагрева его до высоких температур происходит ухудшение фильтрационных, структурных и реологических свойств раствора. Поэтому при использовании глинистых растворов в качестве промывочной жидкости приходится регулировать эти свойства. Кроме того, обычно в практике бурения регулируют плотность, смазочные свойства, содержание и состав твердой фазы.

ПРИНЦИПЫ РЕГУЛИРОВАНИЯ СВОЙСТВ ГЛИНИСТЫХ РАСТВОРОВ

Регулирование свойств глинистых растворов базируется на двух основных принципах. Это изменение, во-первых, физико-химического состояния дисперсной системы, свойств поверхности раздела твердой и жидкой фаз и, во-вторых, состава и концентрации дисперсной фазы.

Изменение состояния дисперсной системы достигается вводом в глинистый раствор специальных химических реагентов.

Регулирование состава и концентрации дисперсной фазы осуществляют разбавлением водой, механическим удалением части твердой фазы, вводом специальных добавок, не оказывающих существенного влияния на физико-химическое состояние дисперсной системы.

ХИМИЧЕСКИЕ РЕАГЕНТЫ И ИХ ДЕЙСТВИЕ НА ГЛИНИСТЫЙ РАСТВОР

Для регулирования состояния и свойств глинистых растворов применяют разнообразие химические реагенты. По химической природе реагенты подразделяют на две большие группы: неорганические реагенты - электролиты; органические реагенты - защитные коллоиды.

Неорганические реагенты - электролиты

Для обработки глинистых растворов применяют два вида химических соединений: гидроксиды щелочных и щелочноземельных металлов и их соли - карбонаты, фосфаты, силикаты, хлориды, хроматы, сульфаты.

Общие закономерности действия электролитов на глинистые суспензии

Агрегативная устойчивость глинистых суспензий обусловлена наличием у глинистых частиц двойного электрического слоя и гидратной оболочки. В глинистом растворе, не подвергнутом химической обработке, оба эти фактора не обеспечивают полной агрегативной устойчивости. Частицы глины сцепляются друг с другом своими краями, где действие защитных факторов проявляется всего слабее, и образуют пространственную структуру. Таким образом, необработанный глинистый раствор обязательно в какой-то мере коагулирован.

Для нормального хода процесса бурения требуется глинистый раствор, находящийся в некоторой оптимальной степени коагуляции, так чтобы образующаяся на этой стадии структура обеспечивала удержание во взвешенном состоянии утяжелителя и выбуренной породы во время остановок.

Изменение двойного электрического слоя и гидратной оболочки глинистых частиц влияет на агрегативную устойчивость глинистой

суспензии и степень ее коагуляции. Увеличение толщины диффузного слоя катионов, окружающего глинистую частицу, повышает агрегативную устойчивость суспензии и, следовательно, понижает степень коагуляции; уменьшение толщины диффузного слоя, наоборот, понижает агрегативную устойчивость и увеличивает степень коагуляции.

Ввод электролитов в глинистый раствор изменяет двойной электрический слой глинистых частиц и, следовательно, степень коагуляции. Катионы электролита вызывают сжатие диффузного слоя, понижают энергетический барьер и способствуют коагуляции глинистой суспензии. Анионы, которые активно взаимодействуют с кристаллической решеткой глинистых частиц или с катионами обменного комплекса, могут при небольшой концентрации электролита в глинистом растворе задержать коагуляцию и даже способствовать повышению агрегативной устойчивости глинистой суспензии. Тем не менее любой электролит, введенный намеренно или попавший в глинистый раствор при бурении, способен при достижении определенной концентрации вызвать сжатие диффузного слоя катионов, уменьшение толщины гидратной оболочки и коагуляцию глинистого раствора. Эта особенность электролитов заставляет с осторожностью относиться к подбору оптимальной концентрации реагентов этой группы при разработке рецептуры химической обработки.

Реагенты - электролиты для регулирования свойств глинистых растворов

В практике бурения наиболее широкое применение нашли следующие реагенты-электролиты:

1. Гидроксид натрия (каустическая сода) - NaOH .
2. Гидроксид кальция (гашеная известь) - Ca(OH)_2 .

3. Карбонат натрия (кальцинированная сода) - Na_2CO_3 .
4. Гидрокарбонат натрия - NaHCO_3 .
5. Карбонат бария - BaCO_3 .
6. Гексаметафосфат натрия - $(\text{NaPO}_3)_6$.
7. Триполифосфат натрия - $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$.
8. Силикат натрия - $\text{Na}_2\text{O} \cdot n \text{SiO}_2$.
9. Бихроматы натрия и калия - $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7, \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7, \text{Na}_2\text{CrO}_4, \text{K}_2\text{CrO}_4$.
10. Хлорид натрия - NaCl .
11. Хлорид калия - KCl .
12. Хлорид кальция - CaCl_2 .
13. Сульфат кальция - CaSO_4 .
14. Карбонат калия (поташ) - K_2CO_3 .
15. Гидроксид калия - KOH .

Кальцинированная сода (карбонат натрия) - Na_2CO_3

Кальцинированная сода является одним из наиболее широко распространенных в практике бурения химических реагентов. Она представляет собой белый порошок, плотность 2530 кг/м^3 , достаточно хорошо растворимый в воде. Растворимость карбоната натрия при 20°C составляет 215 кг/м^3 . Водный раствор кальцинированной соды концентрации 1% имеет $\text{pH} = 11,0$. Реагент поставляется в бумажных мешках. При обработке глинистого раствора кальцинированную соду обычно предварительно растворяют в воде, но возможен ввод реагента в твердом состоянии.

Назначение кальцинированной соды заключается в следующем:

- связывании двухвалентных катионов, попадающих в глинистый раствор при бурении гипса, ангидрита, разбурировании цемента или вместе с пластовой минерализованной водой;

- улучшении свойств глинистых растворов, приготовленных из местных глин невысокого качества;

- повышении качества глинопоорошков из суббентонитовых и небентонитовых глин со смешанным составом обменных катионов, увеличении выхода глинистого раствора на 1 т глинопоорошка;

- повышении щелочности глинистого раствора.

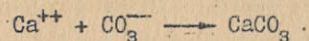
Действие кальцинированной соды на глинистый раствор

Кальцинированная сода является электролитом, содержащим активный анион. Подробное рассмотрение действия этого реагента на глинистые растворы и тех изменений, которые происходят в них под влиянием этого электролита, даст возможность уяснить механизм действия электролитов и изменения технологических свойств глинистого раствора.

Рассмотрим действие кальцинированной соды на раствор, приготовленный из глины, в составе которой преобладают поглощенные катионы кальция.

В суспензиях кальциевых глин глинистые частицы имеют слабо-развитые диффузный слой и гидратную оболочку, поскольку в состав диффузного слоя входят, главным образом, катионы кальция. Вследствие плохой диспергируемости кальциевых глин в суспензии мало частиц коллоидных размеров, поэтому для глинистых растворов из таких глин при нормальной вязкости характерны высокая объемная концентрация глины, большая водоотдача и относительно высокая плотность.

При вводе кальцинированной соды в раствор из кальциевой глины анионы CO_3^{--} взаимодействуют с катионами Ca^{++} , которые образуют диффузный слой глинистых частиц. В результате этого взаимодействия образуется практически нерастворимый карбонат кальция:



Вместо катионов кальция на поверхности глинистых частиц адсорбируются катионы натрия. Происходит обмен катионов, которому способствуют анионы CO_3^{--} . Глина из кальциевой превращается в натриевую:



При этом увеличивается толщина диффузного слоя катионов, улучшается гидратация глин, повышается "энергетический барьер", улучшается агрегативная устойчивость глинистой суспензии.

Повышение агрегативной устойчивости влечет за собой уменьшение интенсивности структурообразования и статического напряжения сдвига. Вследствие ослабления сил взаимодействия между частицами наблюдается уменьшение динамического напряжения сдвига. Дополнительное диспергирование глины при механическом перемешивании после обработки и увеличение толщины гидратных оболочек глинистых частиц обуславливают усиление внутреннего трения, а следовательно, и пластической вязкости. Изменение общей консистенции глинистого раствора, характеризуемой величиной условной вязкости, зависит от степени изменения двух факторов: если преобладает уменьшение интенсивности структурообразования над увеличением внутреннего трения, то раствор разжижается; если диспергирование и увеличение внутреннего трения - глинистый раствор загустевает.

В таком случае для разжижения раствора до нормальной вязкости его необходимо разбавить водой, что понижает концентрацию глины в растворе и, следовательно, увеличивает выход глинистого раствора на единицу веса глины. Такое действие кальцинированной соды используют в производстве глинопорошков для их модификации.

Добавка Na_2CO_3 в процессе помола глины обеспечивает увеличение выхода раствора на тонну глинопорошка и улучшение свойств глинистого раствора.

Дополнительное диспергирование глины в результате механического перемешивания в процессе и после обработки кальцинированной содой увеличивает концентрацию коллоидной фракции глины в суспензии. Глинистый раствор при этом образует менее проницаемую, более плотную фильтрационную корку. Водоотдача его понижается.

Увеличение концентрации кальцинированной соды в глинистом растворе повышает и концентрацию катионов натрия в дисперсионной среде. При этом "посторонние" катионы внедряются в диффузный слой глинистых частиц и часть катионов диффузного слоя переходит в неподвижный слой. Отрицательный заряд поверхности частицы нейтрализуется близлежащими катионами. Уменьшается толщина диффузного слоя катионов, удерживаемых частицей, и одновременно - толщина гидратной оболочки. Ослабление этих двух факторов, обеспечивающих агрегативную устойчивость глинистой суспензии, способствует ее коагуляции.

Уменьшение толщины диффузного слоя катионов и гидратной оболочки сказывается прежде всего на краях глинистых частиц, которые, сцепляясь, образуют прочную структуру. Увеличиваются статическое и динамическое напряжение сдвига. В силу потери частицами части гидратных оболочек и соответствующего увеличения доли свободной воды уменьшается внутреннее трение и, следовательно, пластическая вязкость. Условная вязкость увеличивается за счет интенсификации структурообразования. Происходит так называемое коагуляционное загустевание глинистого раствора. В результате слипания некоторых частиц и образования крупных агрегатов глинистая корка становится более проницаемой. Водоотдача глинистого

раствора возрастает.

В неподвижном состоянии глинистого раствора свободная вода, составляющая его дисперсионную среду, остается в порах структуры. Разделения дисперсионной среды и дисперсионной фазы не происходит, поэтому такую коагуляцию называют гидрофильной.

Гидрофильная коагуляция наблюдается в определенном диапазоне концентраций кальцинированной соды в глинистом растворе. Дальнейшее увеличение концентрации реагента вызывает еще более сильное уменьшение толщины диффузного слоя катионов и почти полную потерю частицами гидратных оболочек. При этом частицы, получая возможность слипаться не только краями, но и гранями, образуют крупные агрегаты, выпадающие в осадок. Происходит разделение дисперсионной среды и дисперсионной фазы с выделением свободной воды, то есть гидрофобная коагуляция.

Вследствие ухудшения способности структурообразования понижается статическое напряжение сдвига и динамическое напряжение сдвига. Из-за уменьшения суммарной поверхности твердой фазы, увеличения количества свободной воды уменьшается внутреннее трение и пластическая вязкость. Условная вязкость раствора понижается. Происходит коагуляционное разжижение глинистого раствора.

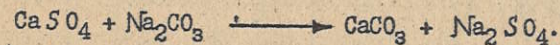
Слипшиеся в крупные агрегаты глинистые частицы образуют при фильтрации рыхлую проницаемую глинистую корку. Водоотдача глинистого раствора очень сильно увеличивается.

Таким образом, при обработке кальцинированной содой растворов из кальциевых глин или глин смешанного типа при малых концентрациях реагент повышает агрегативную устойчивость глинистой суспензии и улучшает свойства раствора. Увеличение концентрации реагента вызывает гидрофильную коагуляцию и коагуляционное загущение. Ввод еще большего количества кальцинированной соды ведет

к гидрофобной коагуляции, которая при невысокой концентрации твердой фазы сопровождается коагуляционным разжижением. На рис.1 выделяются три области концентрации кальцинированной соды: 1 - область повышения агрегативной устойчивости глинистой суспензии, 2 - область гидрофильной коагуляции, 3 - область гидрофобной коагуляции.

Обработка даже небольшим количеством кальцинированной соды раствора из натриевой глины вызывает его гидрофильную коагуляцию, поскольку увеличивается концентрация катионов, уже находящихся в ионной атмосфере глинистых частиц. При увеличении концентрации кальцинированной соды глинистый раствор сначала проходит стадию гидрофильной коагуляции, а затем и стадию гидрофобной коагуляции. На графике изменения свойств глинистого раствора при увеличении концентрации реагента отсутствует область, соответствующая повышению агрегативной устойчивости. Следовательно, при обработке кальцинированной содой растворов из кальциевых глин имеет место улучшение свойств раствора; этого не происходит при обработке растворов из натриевых глин.

При обработке кальцинированной содой глинистого раствора, загрязненного сульфатом кальция, анионы CO_3^{--} связывают агрессивные катионы кальция по реакции:



Продуктами реакции являются карбонат кальция, практически нерастворимый и не влияющий на свойства глинистого раствора, и хорошо растворимый сульфат натрия. Обработка кальцинированной содой эффективна только при бурении тонких пропластков гипса и ангидрида. При бурении мощных пластов этих пород постоянная обработка кальцинированной содой нецелесообразна, поскольку она приводит

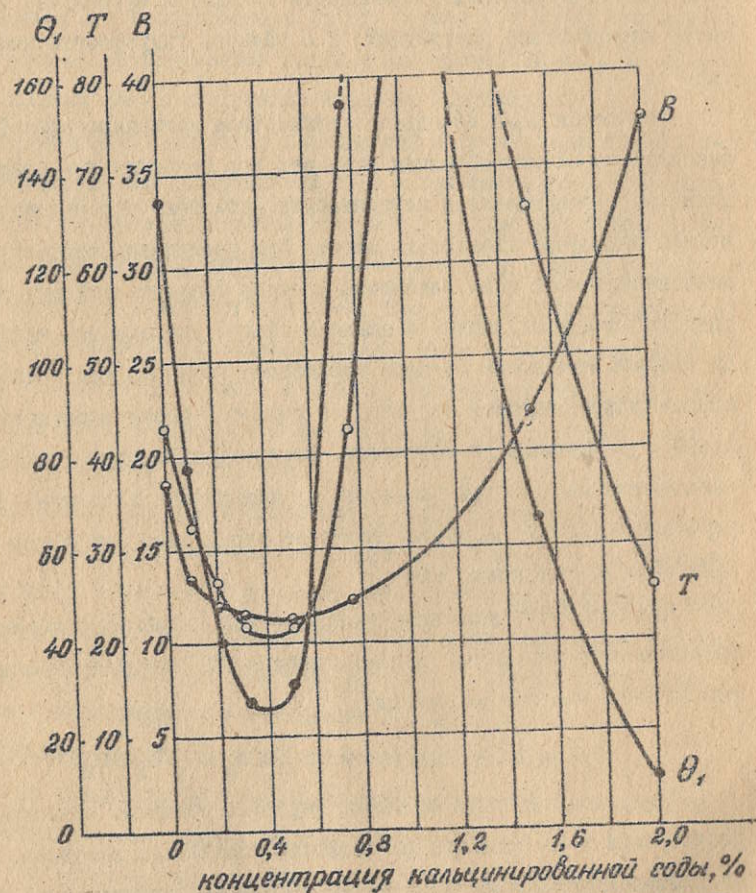


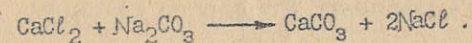
Рис. 1. Изменение свойств глинистого раствора из глины "нибель" под влиянием кальцинированной соды

к накоплению сульфата натрия в глинистом растворе и его коагуляционному загущению.

При разбуривании цемента в глинистый раствор попадает гидроксид кальция. Катионы кальция вызывают коагуляцию раствора и соответствующее ухудшение его свойств. Обработка глинистого раствора кальцинированной содой приводит к удалению агрессивных катионов кальция по реакции:



Аналогичен рассмотренному и механизм действия кальцинированной соды в случае попадания в глинистый раствор хлоридов кальция и магния вместе с пластовыми водами или с минерализованной водой, взятой для приготовления раствора. Связывание агрессивных катионов идет по реакции:



"Нейтрализация" больших количеств хлоридов кальция или магния вызывает также коагуляционное загущение глинистого раствора вследствие накопления в нем хлорида натрия, но при отсутствии двухвалентных катионов становится легче поддерживать свойства раствора органическими защитными коллоидами, многие из которых в присутствии двухвалентных катионов недостаточно эффективны.

Кальцинированная сода является солью сильного основания и слабой кислоты. Водные растворы ее имеют щелочную реакцию, и поэтому обработка кальцинированной содой приводит к повышению pH глинистого раствора.

Вдыхание пыли кальцинированной соды может вызвать раздражение дыхательных путей и кожи, конъюнктивит, а иногда и желудочно-кишечные заболевания.

Каустическая сода (гидроксид натрия) - NaOH

Каустическая сода применяется для обработки почти всех видов промывочных жидкостей на водной основе. Реагент представляет собой твердое вещество белого цвета, легко растворимое в воде с выделением тепла. Растворимость NaOH в воде при 20°C - 1070 кг/м³. Плотность твердого гидроксида натрия - 2130 кг/м³. Водородный показатель однопроцентного раствора NaOH составляет pH = 13,0. Твердый гидроксид натрия поглощает из воздуха водяные пары и CO₂. На буровые предприятия каустическая сода поставляется в твердом виде в металлических барабанах массой 200 кг или в виде 45 - 50-процентного раствора.

Назначение каустической соды состоит в следующем:

- повышении щелочности глинистого раствора;
- обеспечении растворения органических реагентов;
- связывании двухвалентных катионов путем образования слаборастворимых соединений;
- нейтрализации сероводорода, попадающего при бурении в глинистый раствор.

Каустическая сода - сильный электролит с активным по отношению к глине анионом. При вводе NaOH в глинистый раствор происходит адсорбция анионов OH⁻ на поверхности глинистых частиц, в результате чего увеличивается отрицательный заряд частиц и, следовательно, растёт толщина диффузного слоя катионов. Связывание двухвалентных катионов, входящих в диффузный слой, и замещение их катионами натрия способствует превращению глины в натриевую, усилению ее гидратации, что, в свою очередь, облегчает диспергирование глины при перемешивании и циркуляции раствора. Таким образом, при вводе небольших количеств каустической соды происходит повышение агрегативной устойчивости глинистой суспензии, сопро-

вождающееся соответствующим изменением свойств глинистого раствора. Однако при превышении критической концентрации реагент вызывает коагуляцию глинистой суспензии и интенсивное загустевание глинистого раствора.

Поскольку на практике трудно поддерживать в глинистом растворе концентрацию каустической соды, необходимую для повышения агрегативной устойчивости, этот реагент не применяется с такой целью при обработке глинистых растворов. Каустическая сода используется в комбинации с органическими реагентами для повышения pH глинистого раствора до уровня, обеспечивающего наиболее эффективное действие реагентов, а также для растворения органических реагентов, нерастворимых в воде. Каустическая сода входит в состав некоторых органических реагентов, в которых она, взаимодействуя с органическими кислотами, образует натриевые соли этих кислот, являющиеся активными компонентами таких реагентов.

При попадании в глинистый раствор солей кальция и магния вместе с пластовой водой, с минерализованной водой, взятой для приготовления глинистого раствора, или при разбуривании хемогенных пород происходит реакция этих солей с гидроксидом натрия:



В результате реакции хорошо растворимый хлорид двухвалентного металла превращается в слабо растворимый гидроксид. Концентрация агрессивных двухвалентных катионов в глинистом растворе понижается.

Если в глинистый раствор при бурении поступает сероводород, то гидроксид натрия связывает его по реакции:



превращая очень токсичный газ в относительно безвредный сульфид натрия.

Каустическая сода требует осторожного обращения, так как попадание твердого NaOH или его раствора на кожу и слизистую оболочку вызывает ожоги, а попадание даже самых незначительных количеств гидроксида натрия в глаза - поражение роговицы, радужной оболочки глаза и даже слепоту.

Гидроксид калия - KOH

Гидроксид калия начали применять для обработки глинистых растворов лишь в последние годы в связи с распространением так называемых "калиевых" растворов, в которых он поддерживает pH раствора в щелочной области.

Гидроксид калия представляет собой белое кристаллическое вещество, плотностью 2014 кг/м^3 , хорошо растворимое в воде. Растворимость гидроксида калия при 0°C составляет 953 кг/м^3 . Так же, как и гидроксид натрия, KOH может вызвать поражение кожи, слизистых оболочек, глаз и поэтому требует особенно осторожного обращения.

Гидроксид кальция (гашеная известь) - Ca(OH)_2

Гашеная известь достаточно широко используется для регулирования свойств глинистых растворов. Назначение ее состоит в следующем:

- вводе в глинистый раствор катионов кальция и поддержании необходимой их концентрации в дисперсионной среде глинистого раствора;
- повышении щелочности глинистых растворов;
- загущении глинистых растворов посредством гидрофильной коагуляции и интенсификации структурообразования.

Гашеная известь - порошкообразное вещество белого цвета, плотностью 2240 кг/м^3 , слабо растворимое в воде. Растворимость извести при 20°C составляет $1,56 \text{ кг/м}^3$. Водный раствор гидроксида кальция имеет щелочную реакцию.

При вводе извести в глинистый раствор происходит обмен катионов на поверхности глинистых частиц. Двухвалентные катионы кальция вытесняют катионы натрия и занимают их место. Глина натриевая или глина смешанного типа превращается в кальциевую глину. Уменьшается толщина диффузного слоя катионов и гидратная оболочка глинистых частиц. Ухудшается агрегативная устойчивость глинистой суспензии, усиливается ее коагуляция, интенсифицируется структурообразование, происходит коагуляционное загущение глинистого раствора, сопровождаемое изменением его свойств, характерным для области гидрофильной коагуляции.

Если обработка известью не преследует цели загущения глинистого раствора, то для сохранения его хорошей подвижности в раствор вводят органические реагенты-защитные коллоиды.

Катионы кальция, присутствующие в дисперсионной среде, придают глинистому раствору ингибирующие свойства, то есть подавляют гидратацию, диспергирование и переход в глинистый раствор разбуhrиваемой глины.

Вследствие присутствия ионов OH^- известь повышает pH глинистого раствора.

В глинистый раствор известь вводится в виде известкового молока - насыщенного раствора Ca(OH)_2 , содержащего во взвешенном состоянии нерастворенный гидроксид кальция.

Известь в виде пыли или капель взвеси раздражает слизистую оболочку, поражает кожные покровы. Особенно опасно попадание извести в глаза.

Карбонат калия (поташ) - K_2CO_3

Поташ сравнительно недавно вошел в практику бурения скважин в связи с применением "калиевых" растворов. Назначение карбоната калия заключается в связывании двухвалентных катионов и вводе в раствор катионов калия.

Поташ - порошкообразный материал белого цвета, плотностью 2430 кг/м^3 , хорошо растворимый в воде. Растворимость K_2CO_3 в воде при 20°C составляет 1110 кг/м^3 . В буровой раствор поташ вводится в виде водного раствора или в твердом состоянии.

Токсические свойства карбоната калия и меры предосторожности при работе с ним такие же, как и для кальцинированной соды.

Гидрокарбонат натрия (пищевая соль) - $NaHCO_3$

Гидрокарбонат натрия может быть использован для связывания катионов кальция при разбуривании цемента. Реакция между гидрокарбонатом натрия и гидроксидом кальция, присутствующим в цементе, идет по уравнению:



Обработка гидрокарбонатом натрия эффективна только при pH, равном или большем 8,3. В этом случае обработка приводит к осаждению Ca^{++} и снижению pH глинистого раствора.

Гидрокарбонат натрия представляет собой белый порошок, плотностью 2200 кг/м^3 . Растворимость его в воде составляет 96 кг/м^3 . В глинистый раствор реагент вводится в виде водного раствора или в твердом состоянии. Реагент нетоксичен.

Карбонат бария - $BaCO_3$

Карбонат бария также используется для связывания катионов кальция при бурении гипсов и ангидритов. Реагент связывает кальций по реакции:



В результате получаются два практически нерастворимые соединения, не влияющие на свойства глинистого раствора.

Фосфаты натрия

Фосфаты натрия ранее широко использовались для регулирования свойств глинистых растворов. Хотя применение фосфатов сократилось, эти реагенты не потеряли своего значения и в настоящее время.

Назначением фосфатов является разжижение глинистых растворов. Фосфаты натрия - соли метафосфорной и полифосфорных кислот - представляют собой неорганические полимеры линейного (полифосфаты) или циклического строения (метафосфаты). Из реагентов этой группы в отечественной практике бурения получили распространение гексаметафосфат натрия - $(NaPO_3)_6$ и триполифосфат натрия - $Na_5P_3O_{10}$.

За рубежом в качестве разжижителей применяют: кислый пирофосфат натрия - $Na_2H_2P_2O_7$, четырехзамещенный пирофосфат натрия - $Na_4P_2O_7$, тетраполифосфат натрия - $Na_6P_4O_{13}$.

Триполифосфат натрия представляет собой порошкообразное вещество белого цвета, сравнительно хорошо растворимое в воде.

Гексаметафосфат натрия поставляется в виде стекловидных кусков голубоватого цвета. Плотность реагента - 2484 кг/м^3 , растворимость - более 500 кг/м^3 .

При вводе фосфатов натрия в глинистый раствор происходит

адсорбция фосфат-ионов на поверхности глинистых частиц. Адсорбированные анионы насыщают на краях частиц валентные связи, которые создают силы взаимного притяжения между частицами и вызывают их сцепление и образование структуры. Обработка фосфатами способствует обмену катионов на поверхности глинистых частиц: фосфат-ионы связывают катионы кальция обменного комплекса, а катионы натрия занимают их место. Глина превращается в натриевую. При этом увеличивается толщина диффузного слоя катионов, усиливается гидратация частиц. Таким образом, реагент повышает агрегативную устойчивость глинистой суспензии и препятствует структурообразованию. Ослабление процессов структурообразования приводит к резкому снижению статического и динамического напряжения сдвига и разжижению глинистого раствора.

Превращение глины в натриевую облегчает ее диспергирование. В глинистом растворе увеличивается содержание коллоидных частиц, что способствует уменьшению проницаемости фильтрационной корки и понижению водоотдачи.

Эффективное разжижающее действие фосфатов натрия на пресные глинистые растворы проявляется при весьма малых концентрациях этих реагентов. Потеря способности к структурообразованию может быть почти полной, статическое напряжение сдвига — понизиться до нуля, и в этом случае возникает опасность выпадения из раствора выбуренной породы, утяжелителя.

При концентрациях фосфатов, превышающих оптимальную, они, как и всякий электролит, могут вызвать гидрофильную коагуляцию и загущение глинистого раствора.

Разжижающий эффект фосфатов кратковремен вследствие адсорбции их на обломках выбуренной породы и на стенках скважины и рас-

хода реагентов на связывание катионов кальция. Эта особенность служит причиной ограниченного применения фосфатов. Обработка фосфатами натрия в настоящее время используется главным образом для разжижения глинистого раствора перед геофизическими исследованиями в скважине и спуском обсадных колонн.

При температуре выше 80°C происходит переход поли- и метафосфатов в ортофосфаты и потеря разжижающей способности. Неэффективны фосфаты в минерализованных растворах. Они неприменимы в кальциевых глинистых растворах вследствие способности к осаждению катионов кальция.

Силикат натрия (жидкое стекло) — $\text{Na}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_2$

Назначение этого реагента заключается в следующем:

- загущении и разжижении глинистого раствора;
- повышении термостойкости глинистых растворов, обработанных карбоксиметилцеллюлозой;
- модификации глинистых пород, повышении их прочности и улучшении стенок скважины;
- повышении щелочности глинистых растворов.

Жидкое стекло представляет собой водорастворимый силикат натрия, в котором кремнеземистый модуль $m = \frac{\text{SiO}_2}{\text{Na}_2\text{O}}$ находится в пределах 2 — 4,5, но чаще всего составляет 2,6 — 2,8. Реагент поставляется в виде вязкого водного раствора с плотностью 1320–1500 кг/м³ и концентрацией активного вещества 30–50% или в виде твердого стекловидного труднорастворимого продукта — силиката глины. Водный раствор силиката натрия имеет щелочную реакцию и характеризуется величиной pH = 11 — 12.

При добавлении в глинистый раствор небольших количеств жидкого стекла наблюдается повышение агрегативной устойчивости

глинистой суспензии, обусловленное адсорбцией силикат-ионов на поверхности глинистых частиц и замещением кальция натрием с соответствующим увеличением толщины диффузного слоя катионов и гидратной оболочки глинистых частиц. При этом способность глинистой суспензии к структурообразованию резко ослабевает, понижается статическое и динамическое напряжение сдвига, глинистый раствор разжижается.

Увеличение концентрации жидкого стекла приводит к коагуляции глинистой суспензии, усилению структурообразования и загущению глинистого раствора.

Добавление 2 - 7% жидкого стекла в глинистый раствор, обработанный карбоксиметилцеллюлозой, повышает термостойкость этого реагента. Присутствие силиката натрия в глинистом растворе придает ему крепящие свойства при бурении в глинистых породах. Повышение устойчивости стенок скважины обусловлено взаимодействием силиката натрия с глиной, которое приводит к необратимым изменениям глины: уменьшению содержания адсорбционной воды, уменьшению обменной емкости, образованию силикатов, отличающихся меньшей гидрофильностью.

Жидкое стекло имеет сильно щелочную реакцию, и ввод его повышает pH глинистого раствора.

Реагент требует осторожного обращения, так как в виде мелких брызг жидкое стекло раздражает слизистую оболочку верхних дыхательных путей, а при попадании в глаза вызывает ожог.

Хроматы и бихроматы натрия и калия

Применение этих реагентов связано, главным образом, с бурением скважин с повышенными забойными температурами. Назначение хроматов - предотвращение загустевания глинистых растворов, подвергающихся высокотемпературному нагреву.

При температуре более 80°C хроматы и бихроматы проявляют сильную окислительную способность. При восстановлении шестивалентного хрома до трехвалентного ионы хрома образуют с органическими реагентами комплексные соединения, которые прочно связываются с поверхностью глинистых частиц. Ионы хрома участвуют в реакции обмена катионов, закрепляются на кристаллической решетке глинистых частиц и связывают органические молекулы. Тем самым они способствуют образованию защитных оболочек, которые при высоких температурах обеспечивают агрегативную устойчивость глинистой суспензии и предотвращают загустевание глинистого раствора.

Избыток хроматов в глинистом растворе нежелателен, потому что это может вызвать загущение глинистого раствора вследствие окисления органических реагентов и коагуляции.

Наиболее распространенным реагентом группы хроматов является бихромат натрия $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Бихромат натрия представляет собой оранжево-красный кристаллический порошок, плотностью 2350 кг/м³. Растворимость в воде составляет 1630 кг/м³ безводного вещества при 0°C. Реагент вводится в глинистый раствор в виде 5 - 10%-ного водного раствора.

Хроматы и бихроматы ядовиты. При вдыхании пыли они раздражают слизистые оболочки и могут вызвать омертвление отдельных участков этих оболочек. Попадание на кожу вызывает изъязвление, а попадание внутрь организма - отравление. Вследствие токсичности хроматов обращение с ними требует особой осторожности.

Хлорид натрия (поваренная соль) - NaCl

Хлорид натрия используется при обработке глинистых растворов для усиления структурообразования в пресных растворах и

для насыщения раствора по NaCl при бурении соленосных отложений, в целях предотвращения растворения породы и образования каверн.

Поскольку анион хлора не является активным по отношению к глине, даже небольшие количества хлорида натрия вызывают коагуляцию глинистой суспензии, усиление структурообразования и загустевание глинистого раствора. Ввод больших количеств соли приводит к гидрофобной коагуляции и коагуляционному разжижению глинистого раствора.

Усиление структурообразования в пресных глинистых растворах, обработанных органическими реагентами, обусловлено частичным высаливанием реагентов под влиянием хлористого натрия, уменьшением толщины защитных оболочек глинистых частиц, в результате чего создаются условия, благоприятные для структурообразования.

Хлористый натрий, попадающий в глинистый раствор, вызывает понижение pH последнего вследствие вытеснения катионами натрия ионов H^+ с поверхности глинистых частиц.

При вводе NaCl растет водоотдача глинистого раствора и тем сильнее, чем выше концентрация реагента.

Хлорид калия - KCl

Хлорид калия сравнительно недавно вошел в практику обработки промывочных жидкостей в связи с распространением так называемых "калиевых" растворов.

Хлорид калия - кристаллическое вещество, плотность 1990 кг/м^3 , хорошо растворимое в воде. Растворимость KCl при температуре 20°C составляет 342 кг/м^3 .

Подобно хлориду натрия, KCl коагулирует глинистую суспензию. Изменение свойств глинистого раствора зависит от концентрации реагента и глубины процесса коагуляции. Небольшие концентрации реагента вызывают коагуляционное загущение раствора, а при вводе

больших количеств хлорида калия наступает коагуляционное разжижение, сопровождающееся сильным ростом водоотдачи. Ввиду коагулирующего действия KCl для поддержания необходимых технологических свойств калиевых растворов в них обязательно вводят органические реагенты - защитные коллоиды.

V Хлорид кальция - CaCl_2

Хлорид кальция применяют в составе хлоркальциевых глинистых растворов. Назначение реагента - ввод в глинистый раствор катионов кальция и поддержание концентрации этих катионов в фильтрате глинистого раствора на заданном уровне.

Хлорид кальция - весьма гигроскопичный кристаллический материал, плотностью 2500 кг/м^3 . Растворимость CaCl_2 в воде - 745 кг/м^3 при 20°C .

Высокая растворимость хлорида кальция позволяет создать очень большую концентрацию ионов Ca^{++} в дисперсионной среде глинистого раствора. Присутствие кальция в фильтрате подавляет гидратацию и диспергирование глин, что благоприятно сказывается на устойчивости стенок скважины.

Ввод CaCl_2 вызывает коагуляцию глинистой суспензии, степень которой зависит от концентрации реагента. Для предотвращения ухудшения свойств глинистого раствора при обработке хлоридом кальция в раствор вводят органические реагенты - защитные коллоиды. CaCl_2 понижает pH глинистого раствора вследствие вытеснения катионов H^+ с поверхности глинистых частиц.

На буровые предприятия хлорид кальция поступает в виде порошка или аморфной массы в стальных барабанах или в виде водного раствора с концентрацией около 30% по массе.

Сульфат кальция (гипс) - CaSO_4

Сульфат кальция используют при разработке рецептов так называемых "гипсовых" глинистых растворов. Назначение реагента - ввод в глинистый раствор катионов кальция и поддержание их концентрации в фильтрате на заданном уровне.

Сульфат кальция применяется в виде строительного алебастера, который представляет собой порошок светло-серого цвета, плотностью 2700 кг/м^3 . Растворимость $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ при 20°C может достигать 10 кг/м^3 .

При вводе сульфата кальция в глинистый раствор происходит коагуляция последнего. Глинистый раствор загустевает, водоотдача его повышается. Вследствие обмена катионов и вытеснения ионов водорода с поверхности глины pH глинистого раствора понижается.

Для предотвращения ухудшения свойств глинистого раствора при обработке сульфатом кальция раствор одновременно обрабатывают органическими реагентами - защитными коллоидами.

ОРГАНИЧЕСКИЕ РЕАГЕНТЫ - ЗАЩИТНЫЕ КОЛЛОИДЫ

Органические реагенты - это основная группа химических реагентов, входящих в состав всех видов буровых растворов на водной основе.

Общие закономерности действия органических защитных коллоидов на глинистые суспензии

Гидратные оболочки, окружающие глинистые частицы, являются одним из факторов, обеспечивающих агрегативную устойчивость глинистой суспензии. Но, так как гидратные оболочки имеют меньшую толщину на краях частиц, они не препятствуют анизотропному структурообразованию, когда глинистые частицы сцепляются своими

краями при наличии ненасыщенных валентных связей разных знаков.

Гидратная оболочка, как и диффузный слой катионов, подвержена влиянию электролитов. Если при бурении в глинистый раствор попадают хлориды натрия, кальция, магния или сульфат кальция, то катионы этих электролитов вызывают сжатие диффузного слоя катионов и гидратной оболочки глинистых частиц. Происходит коагуляция глинистой суспензии, сопровождающаяся незначительными изменениями свойств глинистого раствора.

Таким образом, естественные факторы не в состоянии обеспечить необходимую агрегативную устойчивость глинистой суспензии, и необходимы дополнительные средства для предотвращения коагуляции глинистого раствора и сохранения его свойств. Таким средством служат реагенты - защитные коллоиды.

При вводе органических реагентов в глинистый раствор их молекулы адсорбируются на поверхности глинистых частиц и образуют оболочки, которые значительно более эффективно защищают частицы от взаимного слипания. Таким образом, органические реагенты существенно повышают агрегативную устойчивость глинистых суспензий. Они подавляют способность глинистого раствора к структурообразованию. Изменение общей консистенции глинистого раствора при этом зависит от относительной молекулярной массы реагента, строения его молекул и их конформации в глинистом растворе.

Органические реагенты с относительно небольшой молекулярной массой разжижают глинистый раствор вследствие резкого уменьшения интенсивности структурообразования. Высокомолекулярные реагенты загущают пресные глинистые растворы, увеличивая в них внутреннее трение. Загущению способствует участие молекул в образовании структуры при достаточно высокой концентрации высо-

комолекулярных реагентов в растворе.

Высокомолекулярные реагенты с линейным строением молекул способны разжижать минерализованные глинистые растворы, так как, адсорбируясь на поверхности глинистых частиц, они подавляют структурообразование. Кроме того, при высокой минерализации молекулы реагента принимают свернутую, глобулизированную конформацию, при которой они в меньшей степени влияют на внутреннее трение в растворе.

Реагенты с разветвленными молекулами не разжижают даже минерализованные глинистые растворы вследствие сохраняющегося взаимодействия между молекулами реагента.

Таким образом, основной особенностью органических реагентов является способность повышать агрегативную устойчивость глинистых суспензий посредством образования на глинистых частицах защитных оболочек.

На рис. 2 приведены кривые, показывающие изменение основных свойств глинистого раствора под влиянием феррохромлигносульфоната - органического реагента, который применяется для разжижения глинистых растворов. На рис. 3 показаны кривые изменения свойств пресного глинистого раствора при обработке высокомолекулярным реагентом - карбоксиметилцеллюлозой.

Виды органических реагентов

Из огромного количества органических соединений, природных или синтетических, для химической обработки глинистых растворов наиболее широко применяют весьма ограниченный круг реагентов: лигносульфонаты, окисленный гидролизный лигнин, гуматы, таннины и другие полифенольные реагенты, полисахариды, водорастворимые эфиры целлюлозы, акриловые полимеры, поверхностно-актив-

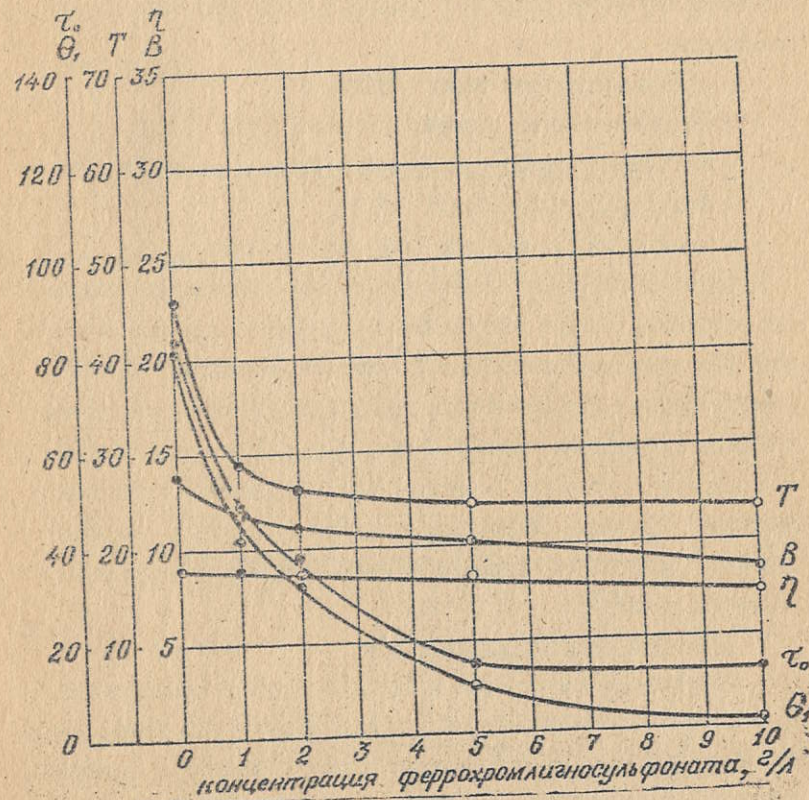


Рис. 2. Изменения свойств пресного глинистого раствора из саргисского бентонита под влиянием феррохромлигносульфоната

ные вещества.

Лигносульфаты

В отечественной практике бурения в качестве реагентов для обработки глинистых растворов распространены следующие лигно-сульфонаты:

- сульфит-спиртовая барда - ССБ,
- конденсированная сульфит-спиртовая барда - КССБ,
- окисленный замещенный лигносульфонат - оксил,
- феррохромлигносульфонат - ФХЛС,
- окисленная сульфит-спиртовая барда - ОССБ.

Основное назначение лигносульфонатов - разжижение глинистых растворов. Помимо разжижения, эти реагенты понижают водоотдачу растворов, так как способствуют дополнительному диспергированию глины и повышению концентрации коллоидной фракции твердой фазы в глинистом растворе. Понижение водоотдачи раствора обеспечивают и молекулы реагента, адсорбированные глинистыми частицами. Частицы, окруженные защитными оболочками, образуют при фильтрации менее проницаемую глинистую корку, затрудняющую отделение фильтрата.

Сульфит-спиртовая барда - ССБ

Сульфит-спиртовая барда - побочный продукт производства целлюлозы из древесины. По химическому составу ССБ представляет собой смесь различных органических веществ, в которой преобладают соли лигносульфоновых кислот: лигносульфонаты кальция, натрия, аммония. Лигносудфонаты являются полиэлектролитами с молекулярной массой до 250000. Молекулы лигносульфонатов - непорядоченные ветвистые спирали.

ССБ достаточно хорошо растворяется в воде, образуя полидисперсный коллоидный раствор, имеющий слабокислую реакцию.

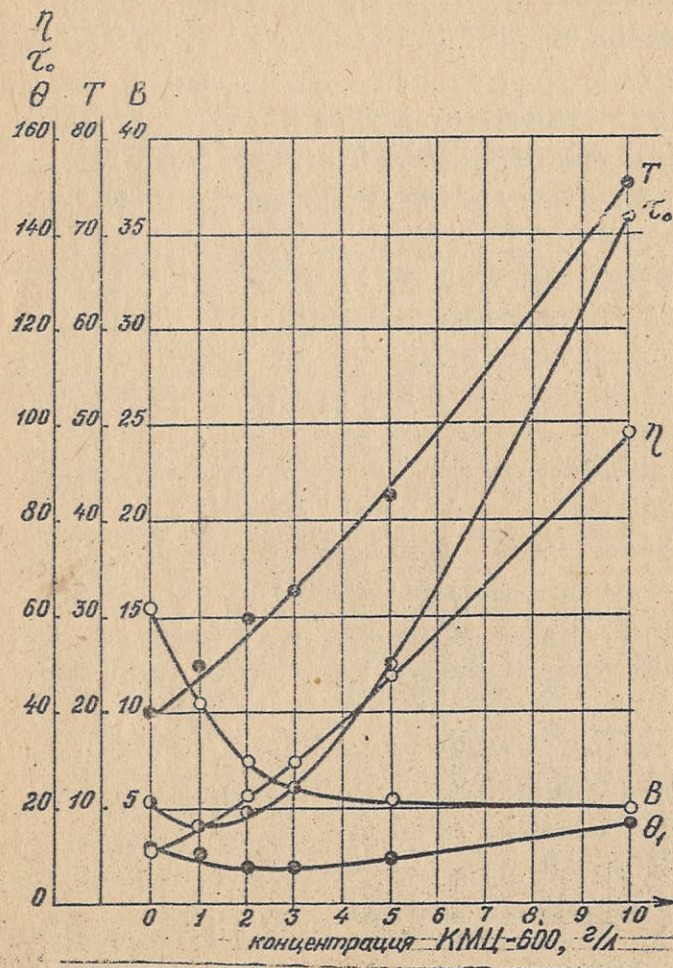


Рис. 3. Изменение свойств свежего глинистого раствора из саригжского бентонита под влиянием КМЦ-600

На буровые предприятия ССБ поставляется в виде 40-50-процентного водного раствора, в виде твердой вароподобной аморфной массы, затаренной в бумажные мешки, или в виде порошкообразного продукта.

Основное назначение ССБ — разжижение кальциевых глинистых растворов. ССБ не разжижает глинистые растворы из натриевых глин, поскольку катионы кальция, присутствующие в реагенте, вызывают коагуляцию таких растворов. Действие ССБ на фильтрационные свойства кальциевых и пресных глинистых растворов весьма слабое: обработка приводит к незначительному понижению водоотдачи, а в пресных растворах — даже к ее повышению. В минерализованных растворах ССБ понижает водоотдачу вследствие того, что лигносульфонаты, высаливаемые из раствора, сами образуют новую тонкодисперсную твердую фазу, которая принимает участие в формировании корки и делает ее менее проницаемой.

Разжижающее действие ССБ проявляется в щелочной среде, и поэтому ее используют совместно с каустической содой. Вводить ССБ и щелочь в глинистый раствор можно либо отдельно либо совместно в виде щелочного раствора, содержащего 30 весовых частей ССБ и 5 весовых частей NaOH . При разработке рецептов известковых глинистых растворов готовят смесь ССБ, каустической соды и известки, которую затем вводят в глинистый раствор. ССБ эффективна в комбинации с другими органическими реагентами, например, с гуматами. Сульфит-спиртовая барда имеет ограниченную солестойкость и сохраняет эффективность при температурах до 150°C .

Особенностью лигносульфонатов и, в частности, ССБ является их склонность к вспениванию глинистых растворов. Для устранения пенообразования в глинистый раствор добавляют

реагенты-пеногасители.

Неудобен товарный вид реагента: жидкий реагент в зимнее время загустевает и требует подогрева. Твердый реагент при хранении склонен к пластической деформации, и при повреждении бумажных мешков весь штабель может превратиться в ком, из которого чрезвычайно трудно извлечь реагент. Удобна порошкообразная ССБ, но она выпускается в недостаточном количестве.

Конденсированная сульфит-спиртовая барда — КССБ

КССБ представляет собой модификацию сульфит-спиртовой барды, получаемую при нагревании смеси ССБ, формалина и серной кислоты. В результате реакции поликонденсации образуются лигносульфонаты с более высокой молекулярной массой и новые соединения, которые придают реагенту свойства, отличные от исходной ССБ, меняют характер его действия на глинистые растворы.

Выпускаются три разновидности конденсированной сульфит-спиртовой барды: КССБ-1, КССБ-2 и КССБ-4.

Основное назначение КССБ-1 — понижение водоотдачи пресных глинистых растворов при температурах до 120°C . Разжижающая способность КССБ хуже, чем у других лигносульфонатов, но реагент достаточно эффективно понижает вязкость кальциевых растворов.

КССБ-2, при производстве которой в реакционную смесь добавляется фенол, отличается от КССБ-1 повышенной стойкостью к минеральной агрессии. Этот реагент способен понижать водоотдачу глинистых растворов при минерализации до 100 г/л хлорида натрия в присутствии солей кальция и температуре до 150°C .

КССБ-4 получают при добавлении в реакционную смесь хроматов, и поэтому реагент отличается повышенной термостойкостью. Она применяется для понижения водоотдачи пресных и минерализованных глинистых растворов. В пресных растворах реагент эффек-

тивен при температурах до 185 - 200°C, в минерализованных растворах его термостойкость понижается.

Конденсированная сульфит-спиртовая барда может использоваться без каустической соды. Растворы, обработанные КССБ, имеют относительно невысокий pH и ограниченную способность к гидратации и диспергированию выбуренной глины. КССБ прекрасно совмещается с другими органическими реагентами, и комбинированные обработки нашли широкое распространение в практике бурения. Конденсированная сульфит-спиртовая барда способствует пенообразованию и требует применения реагентов-пеногасителей.

Буровые предприятия получают жидкую и порошкообразную КССБ. Последняя хорошо растворяется в воде и может быть введена в глинистый раствор в твердом состоянии.

Окзил

Окисленный замещенный лигносульфонат представляет собой реагент, в составе которого преобладают лигносульфонаты хрома. Окзил получают при обработке сульфит-спиртовой барды серной кислотой и хромпиком. При этом происходит образование хромлигносульфонатов, сопровождающееся укрупнением молекул и повышением эффективности реагента.

Основное назначение окзила - разжижение глинистых растворов, причем благодаря наличию хроморганических соединений окзил способен разжижать любые глинистые растворы независимо от степени их минерализации. Наряду с разжижающим действием, окзил обладает способностью понижать водоотдачу глинистых растворов.

Наибольший разжижающий эффект при обработке оксидом достигается при значениях водородного показателя глинистого раствора, равных pH = 9 - 10, которые обеспечиваются вводом в него каустической соды. Окзил способствует вспениванию глинистого раствора

и требует применения пеногасителей. Реагент сохраняет эффективность при температуре до 200°C в пресных растворах и до 160 - 170°C в минерализованных растворах. На буровые предприятия окзил поставляется в виде водного раствора с концентрацией около 25%.

Феррохромлигносульфонат - ФХЛС

Этот реагент содержит в своем составе лигносульфонаты железа и хрома. Замещение кальция в лигносульфонатах трехвалентными катионами железа и хрома повышает эффективность реагента. Основным назначением ФХЛС является разжижение глинистых растворов. Реагент понижает вязкость пресных и минерализованных глинистых растворов при любом характере и степени минерализации и обладает способностью уменьшать водоотдачу глинистых растворов. Водный раствор феррохромлигносульфоната имеет кислую реакцию, и поэтому для поддержания pH глинистого раствора на уровне, обеспечивающем максимальную эффективность реагента, ФХЛС применяют вместе с каустической содой, которую вводят как совместно, так и отдельно. ФХЛС вызывает вспенивание, и поэтому требуется применение пеногасителя. В пресных глинистых растворах феррохромлигносульфонат эффективен при температурах до 200°C, а в минерализованных - до 160 - 170°C.

Окисленная сульфит-спиртовая барда - ОССБ

Этот реагент представляет собой хромлигносульфонат,готавливаемый непосредственно на буровой путем смешения сульфит-спиртовой барды с хромпиком и выдерживания в течение 14 - 18 ч. При этом происходит окисление лигносульфонатов и частичное превращение лигносульфонатов кальция в хромлигносульфонаты. Для нейтрализации кислоты в смесь добавляют каустическую соду, после чего реагент готов к употреблению. Благодаря присутствию в ОССБ хромлигносульфонатов реагент способен разжижать глинистые раст-

воры, содержащие в фильтрате более 200 мг/л катионов Ca^{++} , при высоких температурах. Способность понижать водоотдачу у реагента невелика.

Химические реагенты - лигносульфонаты приготавливаются из не дефицитного, недорогого сырья. Модифицированные лигносульфонаты являются весьма эффективными разжижителями и обладают способностью улучшать фильтрационные свойства глинистых растворов. Эти особенности лигносульфонатов и обуславливают их широкое применение в практике бурения.

Нитролигнин

Гидролизный лигнин представляет собой нерастворимый, химически инертный отход гидролизной переработки растительных материалов. Нитролигнин как химический реагент для обработки глинистых растворов получают в результате окисления гидролизного лигнина смесью азотной и серной кислот и последующей нейтрализации, в результате чего он приобретает определенную химическую активность и способность изменять свойства глинистых растворов.

Назначение нитролигнина - разжижение пресных и слабоминерализованных глинистых растворов, содержащих не более 30 г/л хлорида натрия и не более 1 г/л хлорида кальция.

Нитролигнин - порошок красно-коричневого цвета, не растворяющийся в воде, но хорошо растворяющийся в 2-3-процентном растворе каустической соды. В силу этой особенности нитролигнин необходимо предварительно растворить, взяв реагент, щелочь, воду в соотношении от 10:2:80 до 10:5:85 весовых частей. Наибольшая эффективность реагента наблюдается при водородном показателе глинистого раствора, равном $\text{pH} = 9,5 - 10$. В присутствии растворимых солей способность нитролигнина улучшать свойства глинистого раствора ослабевает. Особенно неблагоприятно сказывается присут-

ствие в нем растворимых соединений кальция. Чтобы обеспечить разжижение глинистого раствора в таких условиях, необходимо предварительно связать катионы кальция вводом кальцинированной соды.

Нитролигнин имеет ограниченную термостойкость, и его применяют при температуре не выше 130°C .

Игетан

Игетан - модификация нитролигнина, получаемая при обработке нитролигнина кальцинированной содой в заводских условиях. Реагент представляет собой порошок темного, почти черного цвета. Игетан растворим в воде и поэтому может быть введен в глинистый раствор в твердом состоянии без предварительного растворения.

Назначением игетана является разжижение пресных и слабоминерализованных глинистых растворов. Так же, как и нитролигнин, игетан понижает водоотдачу таких растворов.

Гуматы

Гуматы - старейший вид органических реагентов для обработки глинистых растворов. Наиболее распространенным в отечественной практике бурения представителем этой группы является углекислотный реагент.

Углекислотный реагент - УЛР

Углекислотный реагент - это щелочная вытяжка из бурого угля. Он содержит в своем составе гуминовые кислоты - соединения сложного строения с относительно высокой молекулярной массой, имеющие разнообразие функциональные группы: карбоксильные, фенольные, карбонильные и другие. Гуминовые кислоты нерастворимы в воде, но растворяются в щелочных растворах.

При взаимодействии бурого угля и гидроксида натрия получают гуматы натрия - натриевые соли гуминовых кислот. Водный раствор гуматов натрия представляет собой полукolloидную систему, в которой часть молекул ассоциирована и образует мицеллы, а наиболее низкомолекулярные гуматы остаются в молекулярно дисперсном состоянии.

При вводе углекислотного реагента в глинистый раствор гуматы адсорбируются на глинистых частицах, образуются защитные оболочки и повышается агрегативная устойчивость глинистой суспензии. Ослабление способности к структурообразованию обуславливает разжижение глинистого раствора.

Реагент способствует ослаблению связей между частицами глины, вследствие чего при перемешивании раствора и его циркуляции происходит дополнительное диспергирование глины. Увеличивается концентрация коллоидной фазы твердой фазы в глинистом растворе. При бурении в глинистых породах гуматы натрия взаимодействуют с выбуренной глиной, способствуют ее гидратации и диспергированию, вследствие чего в буровом растворе быстро увеличивается концентрация глины. Разжижающее действие реагента при этом проявляется либо кратковременно, либо прекращается совсем.

Увеличение концентрации коллоидных частиц в результате обработки углекислотным реагентом приводит к уменьшению проницаемости глинистой корки и водоотдачи. При вводе достаточно больших количеств реагента можно получить раствор с водоотдачей менее $5 \text{ см}^3/30 \text{ мин.}$

Характерные особенности углекислотного реагента позволяют рассматривать его как реагент универсального действия - как разжижитель, так и понизитель водоотдачи глинистых растворов.

В практике бурения используют порошкообразный углекислотный

реагент - ПУЩР и жидкий УЩР. Порошкообразный реагент выпускается специализированными заводами и поставляется на буровые предприятия в бумажных мешках. В глинистый раствор ПУЩР вводят в твердом состоянии или после предварительного смешения с водой в соотношении: 10 - 15 весовых частей реагента на 90 - 85 частей воды. Жидкий реагент может быть приготовлен непосредственно на буровой или на централизованной установке. Бурный уголь, каустическую соду и воду при приготовлении реагента берут в соотношениях: $(10-15):(2-3):(88-92)$ по весу. В мешалку наливают половину необходимого количества воды и растворяют в ней каустическую соду. Затем вводят бурный уголь, перемешивают в течение 1 ч, добавляют остальное количество воды и сливают реагент в емкость для отстоя. Образование гуматов натрия - процесс, требующий времени. Свежеприготовленный реагент содержит слишком мало гуматов натрия, и эффективность его низка. При нормальной температуре его необходимо выдерживать в течение не менее 24 ч для образования такого количества гуматов, которое обеспечивает эффективное разжижение глинистого раствора и понижение его водоотдачи.

Контролировать качество приготовленного УЩР можно по плотности жидкой части реагента и ее водоотдаче. У реагента, содержащего достаточное количество гуматов, плотность жидкой фазы должна быть не ниже $1040 - 1050 \text{ кг/м}^3$, а водоотдача - не более $2 - 3 \text{ см}^3/30 \text{ мин.}$

Назначение углекислотного реагента - разжижение и понижение водоотдачи пресных и слабоминерализованных глинистых растворов. Присутствие электролитов вызывает коагуляцию, высаливание гуматов, вследствие чего реагент теряет эффективность. УЩР разжижает пресные и слабоминерализованные глинистые растворы при температурах до 100°C , но при более высоких температурах теряет свою разжижа-

ную способность. Ввод хроматов повышает термостойкость углекислотного реагента до 200°C.

Углекислотный реагент способствует гидратации и диспергированию обломков выбуренной породы при бурении в глинах и повышению концентрации глины в растворе. Это делает УЩР малоприменимым для обработки утяжеленных глинистых растворов при наличии в разрезе мощных глинистых пластов. Взаимодействуя с глинистыми породами на стенках скважины, фильтрат глинистого раствора, содержащий щелочь и гуматы натрия, вызывает разрушение породы и потерю устойчивости стенок скважины.

При высокой концентрации УЩР глинистый раствор образует на стенках скважины липкую глинистую корку. Наличие обломков выбуренной породы на стенках скважины, покрытие такой коркой вызывает образование сальников, сужение ствола, затяжки и прихваты буровой колонны, повышенные гидродинамические давления, газонефтеводопроявления и поглощения.

В отдельных случаях при большой концентрации УЩР в глинистом растворе реагент может полностью подавить его способность к структурообразованию. При этом глинистый раствор теряет способность удерживать во взвешенном состоянии утяжелитель и обломки выбуренной породы во время остановок насосов.

Модифицированные гуматы

В зарубежной практике бурения нашли применение модифицированные гуматные реагенты. Модифицирование заключается в том, что в молекулы гуматов вводят сульфогруппы (реагент резинекс) или окисляют их хроматами. Окисление гуматов хромом, приводящее к появлению в молекулах новых функциональных групп, придает реагенту полезные свойства и, в первую очередь, повышает стойкость реагента к действию электродитов, улучшает его разжижающую способность при

повышенных температурах.

Создание таких реагентов и их промышленное производство в стране является насущной задачей ученых и производственников, поскольку высокоэффективные реагенты могут быть получены из дешевого не дефицитного сырья. Пока же действие на глинистый раствор, характерное для обработки хромгуматными реагентами, обеспечивается на практике раздельной обработкой углекислотным реагентом и хроматами.

Полифенольные реагенты

К этой группе относятся химические реагенты растительного происхождения и синтетические продукты.

Растительные танины

Растительные танины применяются в кожевенной промышленности для дубления кожи, и поэтому получили название "дубильные экстракты". Растительные танины оказались также эффективными реагентами для обработки глинистых растворов. Назначение растительных танинов заключается в разжижении пресных и слабоминерализованных растворов.

В мировой практике бурения применяли дубильные экстракты из различных пород кустарников и деревьев. Но распространение получил экстракт квебрахо из древесины дерева того же названия, произрастающего в Южной Америке. В отечественной практике бурения были исследованы дубовый, ивовый, еловый и другие дубильные экстракты. Они оказались достаточно эффективными разжижителями, но ограниченные ресурсы дубильных экстрактов и использование их для нужд кожевенной промышленности не позволили применять их для химической обработки глинистых растворов.

Полифенольный лесохимический реагент - ПФЛХ

Этот реагент вырабатывают из водорастворимой смолы, которая является отходом сухой перегонки древесины. ПФЛХ изготавливают путем конденсации и последующего сульфитирования простых фенолов, содержащихся в смоле. В результате получают водорастворимые полифенолы с достаточно высокой молекулярной массой.

ПФЛХ выпускается в виде твердого продукта. Реагент растворим в воде. Водные растворы ПФЛХ имеют кислую реакцию, и поэтому реагент применяют совместно с каустической содой. При обработке глинистых растворов обычно готовят щелочной раствор ПФЛХ. Соотношение ПФЛХ, гидроксида натрия и воды в таком растворе может быть в пределах 10:1:89 - 10:5:85. Наилучшее разжижающее действие при обработке полифенольным лесохимическим реагентом достигается при $\text{pH} = 9,6 - 10$.

Основным назначением ПФЛХ является разжижение пресных и слабоминерализованных растворов. Помимо разжижения, реагент обладает способностью понижать водоотдачу таких растворов. ПФЛХ весьма чувствителен к действию электролитов и теряет эффективность даже при невысокой минерализации глинистого раствора. Реагент обладает ограниченной термостойкостью и может быть использован при температурах до $120 - 140^\circ\text{C}$. Некоторого повышения термостойкости добиваются вводом в глинистый раствор хроматов.

Реагенты полисахариды

Природным водорастворимым полисахаридом, нашедшим применение в качестве химического реагента для обработки глинистых растворов, является крахмал.

Крахмал

Крахмал представляет собой смесь полисахаридов, имеющих общую формулу $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n$. Основное сырье для производства крахмала

- кукурузное зерно и клубни картофеля. По виду исходного сырья различают кукурузный (маисовый) крахмал и картофельный крахмал. В состав крахмала входят, в основном, два компонента: амилоза и амилопектин. Амилоза - линейный полимер, спиралевидные молекулы которого состоят из 200 - 6000 звеньев $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$. Относительная молекулярная масса амилозы находится в пределах $(32-160) \times 10^3$. Амилопектин - разветвленный полимер с относительной молекулярной массой $10^5 - 10^6$ и более.

Крахмал нерастворим в холодной воде и, следовательно, не может быть использован без предварительной обработки для регулирования свойств глинистых растворов. Для того чтобы крахмал приобрел способность оказывать защитное действие на глинистые суспензии, необходимо растворить его в воде, то есть приготовить крахмальный клейстер. Процесс образования крахмального клейстера называют клейстеризацией крахмала. Существует несколько методов клейстеризации. Наиболее известный метод - растворение в горячей воде - неприменим в условиях буровой. Клейстеризация достигается также при обработке крахмала раствором щелочи. Щелочная клейстеризация используется при приготовлении крахмального реагента на буровой. Обычно готовят реагент с концентрацией крахмала $50 - 100 \text{ кг/м}^3$, для этого берут раствор каустической соды с концентрацией $10 - 20 \text{ кг/м}^3$. Щелочная клейстеризация крахмала является весьма трудоемким процессом. При обработке глинистого раствора щелочным крахмальным реагентом вместе с крахмалом в раствор вводится довольно значительное количество воды. При обработке утяжеленных глинистых растворов это неизбежно приводит к понижению плотности раствора и вызывает необходимость дополнительного утяжеления. Поэтому способностью к клейстериза-

пии крахмал должен обладать непосредственно в глинистом растворе, что обеспечивается специальной обработкой крахмала в заводских условиях. Крахмал, подвергнутый предварительной обработке на заводе и способный клейстеризоваться в холодной воде, называется модифицированным.

Промышленность выпускает и поставляет для нужд бурения модифицированный крахмал марки МК-I. Модифицирование крахмала осуществляется нагревом крахмальной суспензии до 160°C в присутствии аллюмокалиевых квасцов - $KAl(SO_4)_2 \cdot 12 H_2O$. Реагент представляет собой белый порошок с влажностью 10 - 12%. МК-I поставляется в мешках. Реагент можно вводить в глинистый раствор в твердом состоянии. Постепенное растворение модифицированного крахмала происходит при циркуляции глинистого раствора.

Основным назначением крахмала является понижение водоотдачи сильноминерализованных глинистых растворов, особенно растворов, содержащих соединения кальция и магния. Понижая водоотдачу глинистых растворов, крахмал одновременно загущает их.

Наряду с высокой стойкостью к минеральной агрессии, крахмал имеет очень низкую термостойкость. Термоокислительное разложение крахмала начинается при температуре 100°C. Поэтому верхней границей применения крахмала считается температура 120 - 130°C.

Крахмал служит питательной средой для микроорганизмов, присутствующих в глинистом растворе. В результате жизнедеятельности бактерий крахмал разлагается и теряет способность выполнять функции защитного коллоида. Разложение (ферментацию) крахмала можно предотвратить одним из трех способов:

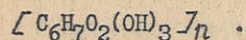
- повышением водородного показателя глинистого раствора до $pH = 11 - 12$;
- засолением глинистого раствора с доведением концентрации

хлорида натрия до уровня не ниже 250 кг/м³;

- вводом в глинистый раствор специальных реагентов-антиферментаторов: формалина, фенола, катапина.

Водорастворимые эфиры целлюлозы

Целлюлоза представляет собой нерастворимый в воде полисахарид, химический состав которого описывается формулой



Замещение водорода в гидроксильных группах радикалами предельных углеводородов или кислотными радикалами приводит соответственно к образованию простых или сложных эфиров целлюлозы. К настоящему времени синтезирован и опробован в лабораторных и промышленных условиях ряд водорастворимых эфиров целлюлозы, пригодных для регулирования свойств глинистых растворов. Однако из всего ассортимента эфиров целлюлозы наибольшее распространение при обработке глинистых растворов получила карбоксиметилцеллюлоза.

Карбоксиметилцеллюлоза - КМЦ

КМЦ - это растворимое в воде высокомолекулярное соединение (полимер), получаемое из целлюлозы при обработке ее едким натром и монохлоруксусным натрием. Химический состав КМЦ описывается общей формулой $[C_6H_7O_2(OH)_{3-x}(OCH_2COONa)_x]_n$.

Разновидности КМЦ отличаются степенью замещения и полимеризации. Степень замещения (СЗ) показывает количество групп OH в 100 звеньях молекулы карбоксиметилцеллюлозы, в которых водород замещен группой OCH_2COONa . КМЦ, предназначенная для обработки буровых растворов, имеет среднюю степень замещения $СЗ = 85$. Степень полимеризации (СП) характеризует число звеньев в макромолекуле реагента.

Промышленность производит для нужд бурения различные марки

КМЦ, отличающиеся степенью полимеризации. Согласно МРТУ 6-05-1098-67 и ГОСТ 5588-70 выпускаются следующие марки карбоксиметилцеллюлозы: КМЦ-250, КМЦ-350, КМЦ-500 и КМЦ-600. Цифры в обозначении марки реагента характеризуют среднюю степень полимеризации.

При увеличении степени полимеризации увеличивается и вязкость водных растворов реагента, и поэтому иногда в литературе можно встретить термины "низковязкая", "средневязкая" и "высоковязкая" КМЦ. К категории высоковязкой относят КМЦ-500 и КМЦ-600.

Основным назначением карбоксиметилцеллюлозы является понижение водоотдачи минерализованных и пресных глинистых растворов. Действие КМЦ на текучесть глинистого раствора зависит от состава раствора, степени полимеризации реагента и концентрации его в глинистом растворе. КМЦ загущает пресные глинистые растворы, поскольку вызывает сильное увеличение внутреннего трения и существенный рост пластической вязкости (рис.3). Минерализованные растворы под влиянием КМЦ разжижаются, так как реагент, образуя на глинистых частицах защитные оболочки, подавляет структурообразование и устраняет основную причину загустевания. Кроме того, при высокой минерализации молекулы реагента принимают более глобулизированную конформацию (свертываются в клубки) и влияние их на внутреннее трение в растворе уменьшается.

Способность КМЦ понижать водоотдачу минерализованных глинистых растворов усиливается при повышении степени полимеризации реагента. Так, КМЦ-250 эффективна в глинистых растворах, содержащих до 70 кг/м^3 хлорида натрия при отсутствии солей двухвалентных металлов. КМЦ-350 сохраняет эффективность в присутствии $150 \text{ кг/м}^3 \text{ NaCl}$ и $2 - 3 \text{ кг/м}^3 \text{ CaCl}_2$. КМЦ-500 и КМЦ-600 отличаются особо высокой солейстойкостью и применяются для обработ-

ки насыщенных солевых растворов при содержании хлоридов двухвалентных металлов до 10 кг/м^3 .

Карбоксиметилцеллюлоза весьма чувствительна к присутствию двухвалентных катионов в глинистом растворе и теряет свою эффективность уже при их сравнительно небольших концентрациях в растворе. КМЦ способна понижать водоотдачу и при более высоком (по сравнению с вышеприведенными цифрами) содержании электролитов, но расход реагента сильно увеличивается, и обработка становится слишком дорогой.

При повышении температуры происходит термоокислительное разложение (деструкция) карбоксиметилцеллюлозы, при которой макромолекула реагента распадается на части, имеющие меньшую молекулярную массу. Эффективность реагента при этом понижается. Термостойкость КМЦ зависит от степени полимеризации. КМЦ-250 можно применять при температуре до 100°C , КМЦ-350 - до 130°C . КМЦ-500 в минерализованных растворах сохраняет эффективность при температурах $140 - 160^\circ\text{C}$, а КМЦ-600 - при температурах $150 - 160^\circ\text{C}$, а в пресных растворах - при 180°C .

Способность реагента понижать водоотдачу глинистых растворов существенно зависит от величины водородного показателя. Наиболее эффективно КМЦ понижает водоотдачу, если водородный показатель глинистого раствора находится в пределах $\text{pH} = 8,5 - 11$. При меньших значениях pH уменьшается адсорбция реагента на глинистых частицах, а при $\text{pH} > 11$ возможен щелочной гидролиз КМЦ, особенно при высоких температурах.

КМЦ обладает достаточной стойкостью к действию микроорганизмов и не требует специальных мер для предупреждения бактериального разложения.

Реагент представляет собой хлопьевидный материал или тонкозернистый порошок белого или кремового цвета с влажностью до 10%.

Порошкообразный реагент хорошо растворяется в воде, и его целесообразно вводить в глинистый раствор в твердом состоянии, а хлопьевидный реагент - предварительно растворить в воде и применять в виде раствора с концентрацией 50 - 100 кг/м³.

Водорастворимые эфиры целлюлозы, обладающие повышенной стойкостью к агрессии двухвалентных катионов

Карбоксиметилцеллюлоза с высокой степенью полимеризации способна придавать заданные фильтрационные свойства глинистым растворам, насыщенным хлоридом натрия. Однако двухвалентные катионы существенно понижают эффективность реагента.

Карбоксиметилцеллюлоза является полиэлектролитом и в водной среде диссоциирует с образованием органического макроаниона и многочисленных катионов натрия. В присутствии двухвалентных катионов происходит замещение катионов натрия двухвалентными катионами Ca^{++} и Mg^{++} и образование нерастворимой разновидности КМЦ, которая не способна эффективно понижать водоотдачу глинистого раствора. Необходимость создания реагентов, стойких к агрессии двухвалентных катионов, обусловила синтез эфиров целлюлозы, отличающихся по химическому составу от КМЦ. Это сернокислые эфиры целлюлозы (СЭЦ), имеющие химический состав $[\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2(\text{OH})_{3-x}(\text{OSO}_3\text{Na})_x]_n$ и степень полимеризации не ниже $\text{СП} = 250$. Лабораторные испытания СЭЦ показали, что реагент способен сохранять агрегативную устойчивость глинистой суспензии и эффективно понижать водоотдачу минерализованного глинистого раствора, содержащего 300 кг/м³ хлорида натрия и 50 кг/м³ хлорида кальция. Высокая стойкость СЭЦ объясняется тем, что в присутствии ионов Ca^{++} и Mg^{++} не происходит перехода реагента в нерастворимую форму.

Высокой устойчивостью к действию солей кальция и магния обладает оксигетилцеллюлоза $[\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2(\text{OH})_{3-x}(\text{OC}_2\text{H}_4\text{OH})_x]_n$. Стойкость

этого высокомолекулярного соединения к агрессии двухвалентных катионов обусловлена тем, что ОЭЦ не является полиэлектролитом и не подвергается осаждающему действию таких катионов. В процессе испытаний ОЭЦ обеспечивала сохранение агрегативной устойчивости и низкой водоотдачи глинистого раствора, содержащего 260 кг/м³ NaCl и 50 кг/м³ CaCl_2 .

Метилкарбоксиметилцеллюлоза (МКМЦ) - это смешанный эфир целлюлозы. Ее состав характеризуется формулой $[\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2(\text{OH})_{3-x-y}(\text{OCH}_3)_x(\text{OCH}_2\text{COONa})_y]_n$. Реагент содержит немоногенные группы OCH_3 , благодаря чему он обладает повышенной стойкостью к агрессии двухвалентных катионов. МКМЦ оказалась способной сохранять агрегативную устойчивость и понижать водоотдачу глинистого раствора, насыщенного хлоридом натрия и содержащего 40 кг/м³ CaCl_2 и MgCl_2 .

Рассмотренные водорастворимые эфиры целлюлозы, обладающие повышенной стойкостью к солям двухвалентных катионов, пока еще не вышли из стадии промышленного эксперимента, но со временем предполагается наладить производство таких реагентов в количествах, обеспечивающих потребности буровых предприятий.

Водорастворимые термостойкие реагенты, синтезированные на основе карбоксиметилцеллюлозы

Нагрев до высоких температур глинистых растворов, обработанных КМЦ, приводит к термоокислительной деструкции реагента, то есть к разрыву связей между отдельными звеньями полимера, распадения молекул на части, образованию низкомолекулярных соединений. В результате термоокислительной деструкции КМЦ теряет способность защищать глинистую суспензию от коагуляции электролитами и понижать водоотдачу глинистого раствора.

Исследования показали, что процесс термоокислительной деструкции КМЦ замедляется в присутствии некоторых химических соединений, например, фенолов, анилина, этаноламинов, жидкого стекла. Такие вещества названы ингибиторами термоокислительной деструкции или антиоксидантами.

Замедление термоокислительной деструкции и сохранение эффективности КМЦ при высоких температурах может быть достигнуто при раздельном вводе КМЦ и антиоксидантов в глинистый раствор. Однако раздельный ввод ингибиторов термоокислительной деструкции сопряжен с определенными неудобствами вследствие токсичности некоторых из них и увеличения расхода антиоксидантов. Поэтому на базе карбоксиметилцеллюлозы созданы реагенты, в которые ингибиторы термоокислительной деструкции вводятся в процессе синтеза. Такими реагентами являются карбофен, карбаминол и карбанил.

Карбофен получают в процессе синтеза КМЦ, добавляя на одной из стадий процесса в реакционную смесь кристаллический фенол или фенолы эстонских сланцев. Реагент представляет собой порошок светло-коричневого цвета, хорошо растворимый в воде.

Карбаминол синтезируют, вводя в реакционную смесь моно- или триэтаноламин.

Карбанил содержит в своем составе анилин, выполняющий роль антиоксиданта.

Все эти реагенты имеют степень полимеризации, примерно соответствующую степени полимеризации КМЦ-500. Лабораторные эксперименты и промышленные испытания карбофена, карбаминола и карбанила показали, что ввод антиоксидантов в состав реагента позволил повысить термостойкость реагентов до 180 - 200°C. При обработке минерализованных глинистых растворов расход термостойких реаген-

тов оказался меньше расхода КМЦ-500.

Термостойкие реагенты на основе карбоксиметилцеллюлозы выпускаются промышленностью в ограниченных количествах и применяются при бурении скважин с высокими забойными температурами на Северном Кавказе, в Казахстане и в Западной Украине. Предполагается в ближайшем будущем увеличить выпуск этих реагентов до уровня, обеспечивающего потребности буровых предприятий.

Химические реагенты биополимеры

Биополимеры, применяемые в качестве химических реагентов для регулирования свойств буровых растворов, получают из простых сахаридов (глюкозы, сахарозы и т.п.) посредством микробиологического синтеза. За рубежом разработаны биополимеры, для синтеза которых используются различные культуры бактерий. Наибольшее распространение имеют биополимеры, полученные с помощью бактерий *xantomonas campestris*. Эти реагенты выпускаются под различными фирменными названиями: "ХС-полимер", "дуовис", "ксантан", "кедцан" и др.

Биополимеры имеют очень сложное химическое строение. Характерной особенностью водных растворов биополимеров является их ярко выраженная псевдопластичность. При больших скоростях сдвига, характерных для течения в призабойной зоне, растворы биополимеров имеют невысокую эффективную вязкость, близкую к вязкости воды. Это способствует хорошей очистке забоя. При небольших скоростях сдвига, характерных для течения раствора в затрубном пространстве, растворы, содержащие биополимер, имеют высокую эффективную вязкость и, следовательно, хорошую несущую способность. Биополимеры обладают способностью образовывать текстоупную структуру и обеспечивают удержание утяжелителя во взвешенном состоянии.

Основным назначением биополимеров является загущение буровых растворов с малой концентрацией активной твердой фазы (глины) и безглинистых промывочных жидкостей. Биополимеры придают таким растворам необходимые несущую и удерживающую способности. Помимо загущающего действия, биополимеры способны в определенной степени улучшать фильтрационные свойства буровых растворов.

По литературным данным, биополимеры достаточно солейстойки, но при высокой минерализации ухудшаются растворимость реагента, способность к тиксотропному структурообразованию и понижению водоотдачи.

Биополимеры имеют ограниченную термостойкость. Они эффективны при температурах не выше 120°C . Эти реагенты подвержены ферментативному разложению и требуют применения реагентов бактерицидов.

В Советском Союзе биополимеры для обработки буровых растворов пока не выпускаются. Сотрудники ВНИИТ разработали технологию синтеза биополимера с использованием бактерий *Xanthomonas campestris*. Полученные образцы биополимера испытаны в лабораторных условиях. Результаты экспериментов показали, что синтезированный биополимер по своим свойствам не уступает зарубежным аналогам.

Акриловые полимеры

Важнейшими синтетическими высокомолекулярными реагентами для обработки глинистых растворов являются полимеры, получаемые на основе акриловой и метакриловой кислот и их производных. В отечественной практике бурения применяются гипан, метас, полимер М-14, реагент К-4, полиакриламид (ПАА) и гидролизированный полиакриламид (ГПАА).

Гипан — гидролизированный полиакрилонитрил

Гипан представляет собой полимер линейного строения, получаемый в результате щелочного гидролиза полиакрилонитрила (полинака), который, в свою очередь, является продуктом полимеризации нитрила акриловой кислоты. Химическое строение гипана выражается формулой $(\text{CH}_2\text{CHCOONa})_x(\text{CH}_2\text{CHCONH}_2)_y(\text{CH}_2\text{CHCN})_z$. Как видно из формулы, реагент представляет собой сополимер акрилата натрия, акриламида и акрилонитрила, соотношение которых в молекуле регулируется подбором количеств полинака и щелочи, используемых в процессе гидролиза.

Промышленность производит две разновидности реагента: гипан-І и гипан-0,7. Цифра в названии реагента показывает соотношение числа молей полинака и NaOH при гидролизе. Уменьшение количества щелочи, участвующей в реакции, обуславливает некоторое увеличение числа амидных (CONH_2) и нитрильных (CN) групп в молекуле полимера и соответствующее уменьшение числа карбоксильных групп (COONa).

Реагент имеет относительную молекулярную массу в пределах 40000 — 70000. Гипан выпускается и поставляется на буровые предприятия в виде водного раствора, содержащего 8 — 10% твердого вещества. Раствор имеет высокую вязкость и заметный запах аммиака. Срок хранения гипана ограничен тремя месяцами, поскольку при хранении в реагенте продолжается процесс гидролиза. Реагент, потерявший запах аммиака, непригоден для обработки глинистых растворов.

Основным назначением гипана является понижение водоотдачи и сохранение агрегативной устойчивости глинистых растворов, минерализованных хлоридом натрия. Реагент эффективен и в пресных растворах, но одновременно с понижением водоотдачи под влиянием гипа-

на происходит сильное загустевание таких растворов. Гипан обладает высокой стойкостью к действию хлорида натрия и может быть использован для обработки насыщенных соленых растворов. Вместе с тем реагент очень чувствителен к поливалентным катионам. Присутствие даже очень незначительных количеств катионов Ca^{++} и Mg^{++} вызывает неблагоприятные изменения в структуре реагента, потере растворимости, в результате чего гипан чрезмерно загущает глинистый раствор и становится неспособным понижать водоотдачу.

При обработке соленых глинистых растворов адсорбция реагента повышает агрегативную устойчивость глинистой суспензии и ослабляет процесс структурообразования. Поэтому гипан разжижает соленые растворы.

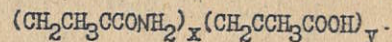
Эффективность гипана как понизителя водоотдачи зависит от щелочности раствора и достигает максимума при $\text{pH} = 10 - 12$.

Благодаря прочности связей $-\text{C}-\text{C}-$ в молекулах полимера гипан и другие полиакрилаты обладают высокой термостойкостью. Гипан успешно понижает водоотдачу пресных глинистых растворов при забойных температурах до 220°C . В минерализованных растворах благодаря комбинированному неблагоприятному действию нагрева и минерализации термостойкость гипана понижается до $150-180^\circ\text{C}$.

Гипан вводится в глинистый раствор в товарном виде.

Метас - метакриловый сополимер

Метас - сополимер метакриловой кислоты и метакриламида. Его химический состав характеризуется формулой:



Реагент представляет собой гранулированный материал, нерастворимый в воде, но растворимый в щелочных средах.

Назначение метаса - понижение водоотдачи и обеспечение агрегативной устойчивости соленых глинистых растворов при высоких забойных температурах. Подобно гипану, метас загущает пресные и разжижает высокоминерализованные глинистые растворы. Эффективность реагента в пресных растворах сохраняется при температурах до 220°C , а в соленых - при температурах до 180°C . Реагент теряет эффективность в присутствии растворимых соединений кальция и магния.

В глинистый раствор метас вводят в виде водного раствора, содержащего 5 - 10 весовых частей метаса, 3,5 - 5 частей NaOH и 91,5 - 85 частей воды. Срок хранения метаса ограничен 6 месяцами. При длительном хранении реагент теряет эффективность вследствие продолжающегося процесса гидролиза.

Способность метаса понижать водоотдачу глинистых растворов зависит от щелочности среды. Оптимальным является диапазон $\text{pH} = 9,5 - 10,5$.

Метакриловый сополимер М-14

Реагент М-14 представляет собой сополимер метакриловой кислоты и метилметакрилата, имеющий химический состав, который характеризуется формулой $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CCOONH}_2)_x(\text{CH}_2\text{CCH}_3\text{COOH})_y$. Реагент выпускается в виде мелкогранулированного порошка, растворимого в щелочных средах.

Назначением реагента М-14 является обеспечение агрегативной устойчивости и понижение водоотдачи минерализованных глинистых растворов в условиях высоких забойных температур. Характер изменения свойств глинистых растворов при обработке реагентом М-14 аналогичен изменениям, происходящим при обработке гипаном и метасом.

Технология ввода реагента в глинистый раствор зависит от

величины водородного показателя раствора. При $\text{pH} < 10$ реагент необходимо предварительно растворить. Обычно готовят раствор реагента, содержащий 5 весовых частей полимера, 1,5 части NaOH и 93,5 частей воды. Если глинистый раствор имеет $\text{pH} \geq 10$, то полимер можно вводить в твердом состоянии. Щелочность раствора в таком случае достаточна для растворения полимера в процессе циркуляции. Установлено, что более эффективное понижение водоотдачи достигается при одновременном вводе в глинистый раствор водного раствора полимера и порошка М-14. Соотношение растворенного и твердого полимера при этом должно быть 1:0,2.

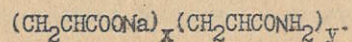
Реагент М-14 отличается более высокой термостойкостью по сравнению с гипаном и метасом. Оптимальный диапазон водородного показателя для полимера М-14 находится в пределах $\text{pH} = 8,5-11$.

Полиакриламид — ПАА

Полиакриламид, имеющий химический состав $(\text{CH}_2\text{CHCONH}_2)_x$, выпускается в виде водного раствора с концентрацией активного вещества 8%, имеющего студнеобразную консистенцию. Разбавленные водные растворы ПАА отличаются высокой вязкостью. Поэтому полиакриламид применяют в качестве загустителя в буровых растворах с малым содержанием активной твердой фазы. ПАА является энергичным флокулятором, и в силу этой особенности его применяют для флокуляции тонкодисперсной фракции выбуренной породы при промывке водой или растворами с малым содержанием твердой фазы.

Гидролизированный полиакриламид — ГПАА

Этот реагент — продукт гидролиза полиакриламида — представляет собой линейный сополимер акрилата натрия и акриламида. Химический состав реагента выражается формулой:



В концентрациях, составляющих доли процента, ГПАА используют как загуститель и флокулятор растворов с малым содержанием твердой фазы. В больших концентрациях ГПАА повышает агрегативную устойчивость и понижает водоотдачу глинистых растворов.

Одну из разновидностей гидролизованного полиакриламида, называемую реагентом РС-2, получают непосредственно на буровых, перемешивая в глиномешалке смесь полиакриламида, триполифосфата натрия и каустической соды. Для приготовления реагента берут 10 весовых частей полиакриламида, 1 часть триполифосфата натрия, 1 часть каустической соды и 55 частей воды. Смесь перемешивают до получения однородного вязкого раствора. Реагент РС-2 применяют для понижения водоотдачи минерализованных глинистых растворов в условиях высоких забойных температур. Одновременно с понижением водоотдачи РС-2 загущает глинистые растворы.

Поверхностно-активные вещества (ПАВ)

Поверхностно-активными называют такие вещества, молекулы которых в растворах концентрируются на поверхности раздела фаз и понижают межфазное поверхностное натяжение.

Характерной особенностью строения молекул многих поверхностно-активных веществ является их амфифильность. Амфифильные молекулы состоят из полярной и неполярной частей. Хорошо гидратирующаяся полярная часть молекул обеспечивает средство ПАВ с водой. Неполярная часть молекул обуславливает ограниченную растворимость этих веществ в воде.

В глинистых растворах адсорбция ПАВ на границе раздела фаз используется для регулирования свойств этого вида промывочных жидкостей.

Основное назначение ПАВ в глинистых растворах состоит в эмульгировании углеводородного компонента дисперсной фазы в

эмульсионных глинистых растворах и разрушении газовых пузырьков (пеногашение).

Классификация поверхностно-активных веществ

В соответствии с особенностями строения молекул ПАВ подразделяются на три группы: анионные (анионоактивные), катионные (катионоактивные), неионогенные.

Анионные ПАВ - это соединения, которые в водных растворах диссоциируют, образуя сложный органический анион и простой катион. Поверхностно-активными свойствами обладают анионы таких веществ, которые, адсорбируясь на поверхности раздела фаз, придают этой поверхности отрицательный заряд.

К этому классу ПАВ принадлежат соли жирных кислот (мыла), имеющих 10 - 22 атомов углерода в углеводородной цепи. Состав таких соединений отвечает общей формуле $C_n H_{2n+1} COOM$ или $C_n H_{2n-1} COOM$, где M - катион натрия, калия, аммония, кальция, магния, железа и т.п.

Анионными ПАВ являются алкилсульфонаты - соли высокомолекулярных сульфокислот, имеющие формулу $C_n H_{2n+1} SO_3M$. Углеводородная цепь алкилсульфонатов содержит 12-14 атомов углерода. M - одновалентный катион (обычно Na^+).

К анионным ПАВ относятся алкиларилсульфонаты, имеющие общую формулу $C_n H_{2n} C_6 H_4 SO_3M$. Представителями ПАВ этого типа являются сульфонолы.

Катионные поверхностно-активные вещества - это соединения, которые при растворении в воде диссоциируют на сложный органический поверхностно-активный катион и простой анион. На поверхности раздела фаз адсорбируются катионы, вследствие чего она приобретает положительный заряд.

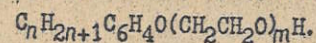
К классу катионных ПАВ принадлежат первичные жирные амины,

четвертичные аммониевые и пиридиновые соединения. Катионные ПАВ не применяются для обработки глинистых растворов, поскольку адсорбция поверхностно-активных катионов на отрицательно заряженной поверхности глинистых частиц приводит к потере частицами заряда и нарушению агрегативной устойчивости глинистой суспензии. Невозможно и одновременное присутствие в водных растворах анионных и катионных ПАВ, так как при взаимодействии сложного аниона и сложного катиона образуются высокомолекулярные соединения, практически нерастворимые в воде.

Неионогенные ПАВ при растворении в воде не диссоциируют, но молекулы их имеют полярную и неполярную части. Неполярная (гидрофобная) часть молекулы представляет собой остаток молекулы жирного спирта, кислоты, фенола, амина или других углеводородов. Полярная (гидрофильная) часть молекулы состоит из нескольких звеньев молекулы окиси этилена или окиси пропилена.

Достоинствами неионогенных ПАВ являются: возможность регулирования их гидрофильности в процессе синтеза, хорошая растворимость в жесткой воде, устойчивость к действию электролитов, термостойкость и совместимость с ионогенными ПАВ.

Широко распространены как представители неионогенных поверхностно-активных веществ полиоксиэтилированные алкилфенолы, химический состав которых характеризуется формулой



В зависимости от числа молекул окиси этилена $(CH_2 CH_2 O)$ этим ПАВ присвоены наименования ОП-4, ОП-7 и т.д.

Неионогенными поверхностно-активными веществами являются оксиэтилированные фенолы с общей формулой $C_6 H_5 O (CH_2 CH_2 O)_m H$.

Кроме того, к классу неионогенных ПАВ принадлежат оксиэтилированные спирты, оксиэтилированные амиды и другие вещества.

По состоянию в водных растворах поверхностно-активные вещества подразделяются на две группы: полукolloидные ПАВ и ПАВ, образующие истинные растворы.

Полукolloидные поверхностно-активные вещества при концентрации их в растворе, превышающей критическую концентрацию мицеллообразования, способны образовывать коллоидные растворы. Эти ПАВ обладают моющими свойствами. К ним относятся мыла и мылоподобные синтетические вещества, принадлежащие к анионным, катионным и неионогенным ПАВ. Некоторые из этих веществ могут образовывать структурированные пленки на поверхности раздела фаз и служить стабилизаторами эмульсий (эмульгаторами) и стабилизаторами пен (пенообразователями).

К поверхностно-активным веществам, образующим истинные растворы, относятся спирты, жирные кислоты, амины. Эти ПАВ не способны образовывать защитные пленки на поверхности раздела фаз. Если на данной границе раздела фаз эти ПАВ обладают более высокой поверхностной активностью, то они способны вытеснять менее активные поверхностно-активные вещества, образующие защитные пленки, и понижать устойчивость эмульсий и пен. Такие ПАВ используются в качестве деэмульгаторов и пеногасителей.

Конкретные поверхностно-активные вещества, применяемые в качестве эмульгаторов и пеногасителей в составе глинистых растворов, будут рассмотрены в соответствующих разделах.

СПОСОБЫ РЕГУЛИРОВАНИЯ ФИЛЬТРАЦИОННЫХ СВОЙСТВ

ГЛИНИСТЫХ РАСТВОРОВ

Для улучшения коркообразующей способности глинистых растворов и понижения их водоотдачи применяются:

- улучшение фракционного состава дисперсной фазы посредством ввода высококоллоидальной бентонитовой глины;

- обработка химическими реагентами-защитными коллоидами;
- ввод углеводородной жидкости.

Понижение водоотдачи добавлением бентонита

Глинистые растворы, приготовленные из местных глин или образующиеся при разбуhrивании глинистых пород, могут образовывать рыхлую фильтрационную корку и иметь большую водоотдачу вследствие недостатка коллоидных частиц в дисперсной фазе.

Ввод высококоллоидальной бентонитовой глины восполняет недостаток коллоидных частиц в твердой фазе. При фильтрации глинистый раствор, обогащенный бентонитом, формирует менее проницаемую корку, что и обуславливает понижение водоотдачи. Этот способ понижения водоотдачи весьма эффективен для пресных глинистых растворов, поскольку бентонит хорошо гидратируется и диспергируется только в пресной воде. Возможности способа ограничены. Добавлением бентонита можно понизить водоотдачу до уровня не ниже $10 \text{ см}^3/30 \text{ мин}$. При необходимости иметь более низкие значения водоотдачи приходится прибегать к химической обработке глинистого раствора.

Для того чтобы бентонит был способен улучшать фильтрационные свойства минерализованных глинистых растворов, его нужно предварительно гидратировать в пресной воде и только после этого вводить в глинистый раствор в виде пульпы.

Понижение водоотдачи химическими реагентами

Обработка химическими реагентами-защитными коллоидами - наиболее эффективный способ улучшения коркообразующих и фильтрационных свойств глинистых растворов. Все реагенты-защитные коллоиды обладают способностью понижать водоотдачу, причем высокомолекулярные реагенты - крахмал, КМЦ, полиакрилаты - являются более эффективными понизителями водоотдачи.

Водоотдачу пресных глинистых растворов можно успешно понижать утлещелочным реагентом, нитролигнином, модифицированными лигносульфонатами, полифенольными реагентами, однако концентрация этих реагентов, необходимая для достижения одного и того же уровня водоотдачи, выше, чем концентрация высокомолекулярных реагентов.

В минерализованных глинистых растворах разница в эффективности становится более существенной, и поэтому для регулирования их фильтрационных свойств применяют почти исключительно высокомолекулярные органические реагенты, с помощью которых можно понизить стандартную статическую водоотдачу до $1 - 2 \text{ см}^3/30 \text{ мин.}$

Понижение водоотдачи добавкой нефти

Ввод нефти в глинистый раствор при условии эффективного ее эмульгирования ухудшает свойства фильтрационной корки. Мельчайшие капельки нефти с защитными оболочками попадают в фильтрационную корку и, застревая в ней, закупоривают поры между твердыми частицами. Происходящее при этом уменьшение проницаемости глинистой корки приводит к понижению водоотдачи. Однако в литературе имеются сведения о том, что добавка нефти понижает только статическую, но не уменьшает динамическую водоотдачу.

Необходимым условием улучшения фильтрационных свойств при добавке нефти является образование тонкодисперсной, агрегативно устойчивой эмульсии, возможное лишь при наличии реагентов-эмульгаторов. Роль эмульгаторов выполняют большинство органических защитных коллоидов, используемых для обработки глинистых растворов. Таким образом, заметного улучшения статической водоотдачи можно ожидать при вводе нефти только в химически обработанные глинистые растворы.

СПОСОБЫ РЕГУЛИРОВАНИЯ РЕОЛОГИЧЕСКИХ И СТРУКТУРНЫХ СВОЙСТВ ГЛИНИСТЫХ РАСТВОРОВ

В практике бурения чаще всего возникает необходимость разжижения глинистого раствора, понижения его структурных свойств и лишь в отдельных случаях - потребность в загущении раствора и повышении прочности его коагуляционной структуры.

Способы разжижения глинистых растворов

Для разжижения глинистых растворов можно использовать два принципиально различных способа:

- увеличение содержания жидкой фазы и соответствующее уменьшение концентрации твердой фазы в глинистом растворе, что достигается разбавлением раствора водой и удалением из раствора некоторой части твердой фазы;
- обработка химическими реагентами.

Разбавление глинистых растворов водой

Разбавление водой является широко распространенным и простым способом разжижения глинистых растворов. Добавление воды понижает концентрацию твердой фазы в растворе, что приводит к уменьшению внутреннего трения, прочности структуры и улучшению подвижности глинистого раствора.

Разбавление раствора водой эффективно и экономично при бурении участков разреза, содержащих большое количество глинистых пород, склонных к гидратации, диспергированию и переходу в глинистый раствор.

Если при разбавлении водой в глинистом растворе остается недостаточное количество коллоидных глинистых частиц, необходимых для формирования малопроницаемой фильтрационной корки, и водоотдача раствора становится недопустимо высокой, то этот способ необходимо сочетать с химической обработкой или вводом

бентонита.

При бурении верхних интервалов разреза долотами большого диаметра в случае высокой механической скорости проходки в глинистый раствор иногда переходит такое количество глины, что остро встает задача снабжения водой, необходимой для разбавления. А увеличение общего объема глинистого раствора вследствие разбавления может создать трудности размещения этого объема, особенно при бурении скважин на морских нефтяных и газовых месторождениях.

Совершенно недопустимо систематическое разбавление водой утяжеленных глинистых растворов, приводящее к уменьшению их плотности. Для сохранения необходимой по условиям бурения плотности необходимо одновременно с водой вводить в глинистый раствор утяжелитель. По существу, раствор должен быть разбавлен не водой, а химически обработанной пульпой утяжелителя, имеющей плотность, равную плотности разбавляемого раствора. В результате добавления воды, реагентов и утяжелителя объем глинистого раствора увеличивается. При ограниченной вместимости рабочих и запасных емкостей наземной циркуляционной системы избыточный объем раствора приходится сбрасывать в земляные амбары. Таким образом, при систематическом разбавлении водой утяжеленного глинистого раствора намного увеличивается расход утяжелителя и реагентов, затраты на материалы для глинистого раствора и стоимость метра проходки.

Разжижение глинистых растворов посредством удаления избыточной твердой фазы

Улучшение подвижности глинистого раствора может быть достигнуто удалением из него избыточной твердой фазы посредством механической обработки в гидроциклонах, центрифугах и других уст-

ройствах, предназначенных для этой цели. Этот способ разжижения, а точнее, поддержания заданной вязкости при непрерывном обогащении раствора глиной имеет важное значение при работе с утяжеленными глинистыми растворами.

Разжижение глинистых растворов химической обработкой

Химическая обработка - основной способ разжижения глинистых растворов. Для разжижения пресных и слабоминерализованных глинистых растворов применяют фосфаты натрия, углекислотный реагент, нитроглицин, полифенольный лесохимический реагент, оксил, феррохромлигносульфонат. Разжижение известковых растворов достигается с помощью сульфит-спиртовой барды. Гипсовые растворы разжижают оксидом и феррохромлигносульфонатом. Последние являются универсальными разжижителями, поскольку они способны разжижать практически любые глинистые растворы. Разжижение высокоминерализованных глинистых растворов может быть достигнуто при обработке этих растворов карбоксиметилцеллюлозой.

Разжижение глинистых растворов при обработке химическими реагентами обусловлено адсорбцией молекул реагента на поверхности глинистых частиц. Это явление приводит к ослаблению интенсивности структурообразования в глинистой суспензии, уменьшению взаимодействия между частицами при течении, понижению динамического напряжения сдвига, статического напряжения сдвига и улучшению подвижности глинистого раствора.

Способы загущения глинистых растворов

Для повышения вязкости и структурных свойств глинистых растворов применяются два способа: повышение концентрации дисперсной фазы и химическая обработка.

Загущение глинистых растворов повышением концентрации

дисперсной фазы

Ранее было показано, что увеличение концентрации глины сопровождается повышением эффективной вязкости глинистой суспензии. Загущение происходит тем интенсивнее, чем выше качество глины, чем лучше она гидратирует и диспергируется. Поскольку желательно достичь требуемой степени загущения при минимальном повышении плотности глинистого раствора и при минимальном повышении концентрации твердой фазы в нем, целесообразно использовать высококачественный бентонит.

Загущение бентонитом пресных глинистых растворов осуществляется легко, так как бентонит хорошо гидратирует и диспергируется в пресной воде. Для загущения минерализованных глинистых растворов и улучшения их способности к структурообразованию бентонит необходимо предварительно гидратировать. Для этого готовят высококонцентрированную пульпу на пресной воде. Для улучшения способности к структурообразованию минерализованных растворов используют палыгорскит. Эта глина благодаря игольчатой форме частиц образует структуру как в пресной, так и соленой воде. Той же цели может служить сепиолит и тонкодисперсный асбест. Улучшение способности к структурообразованию и загущение высокоминерализованных и насыщенных соленых глинистых растворов может быть достигнуто введением в глинистый раствор смеси дизельного топлива с окисленным петролатумом.

Загущение глинистых растворов посредством химической обработки

Загущение глинистых растворов производят обработкой реагентами-электролитами. Такие реагенты, как хлорид натрия, жидкое стекло, известь, будучи добавленными в определенной концентрации,

вызывают гидрофильную коагуляцию глинистой суспензии, усиление коагуляционного структурообразования и загущение глинистого раствора.

Недостатком этого метода загущения является повышение водоотдачи глинистого раствора и увеличение толщины глинистой корки при коагуляции раствора. Поэтому загущение электролитами допустимо применять только в тех случаях, когда к коркообразующим и фильтрационным свойствам глинистого раствора не предъявляется жестких требований.

Вязкость глинистых растворов можно повысить обработкой высокомолекулярными органическими реагентами. Полимеры с разветвленными молекулами, такие как крахмал, биополимеры, и некоторые полимеры линейного строения, обладающие большой молекулярной массой, способны загущать как пресные, так и минерализованные глинистые растворы.

Оценка причин загустевания глинистого раствора и выбор метода разжижения

Загущение глинистого раствора может быть обусловлено двумя причинами: увеличением концентрации дисперсной фазы и коагуляцией глинистой суспензии.

Установить причину загустевания глинистого раствора и выбрать способ его разжижения можно по изменению пластической вязкости и динамического напряжения сдвига. Если загустевание сопровождается существенным ростом пластической вязкости и пропорциональным повышением динамического напряжения сдвига, то такое изменение параметров свидетельствует об увеличении концентрации твердой фазы в глинистом растворе. Разжижение раствора в этом случае может быть достигнуто разбавлением его водой. Если же при загустевании глинистого раствора пластическая вязкость ме-

няется мало, остается на прежнем уровне или даже понижается, а динамическое напряжение сдвига сильно увеличивается, то такой характер изменения параметров свидетельствует о коагуляции глинистой суспензии и интенсификации процессов структурообразования. В этом случае для разжижения глинистого раствора необходима его обработка химическими реагентами.

При отсутствии в лаборатории прибора для измерения пластической вязкости и динамического напряжения сдвига оценить причины загустевания глинистого раствора можно по методике С.Ю. Жуховицкого, пользуясь значениями одномоментного статического напряжения сдвига - θ_1 и условной вязкости - T .

Согласно этой методике состояние глинистого раствора оценивается величиной так называемого показателя коагуляционного структурообразования. Этот показатель определяется как отношение одномоментного статического напряжения сдвига к величине условной вязкости:

$$\Pi_k = \frac{\theta_1}{T}, [H/m^2 c].$$

На основе анализа промышленных и лабораторных данных С.Ю. Жуховицкий пришел к выводу, что глинистые растворы, отвечающие предъявляемым к ним технологическим требованиям, имеют одномоментное статическое напряжение сдвига в пределах $\theta_1 = 2,5-6,0 H/m^2$ и условную вязкость $T = 25 - 50 c$. С учетом этих значений для глинистых растворов, вязкость которых соответствует верхнему пределу, величина показателя коагуляционного структурообразования должна быть в пределах $\Pi_k = 0,05 - 0,12 H/m^2 c$.

Если величина Π_k глинистого раствора находится в указанных пределах, а условная вязкость превышает 50 с, то вероятной причиной загустевания раствора является избыточное содержание твердой фазы. Для разжижения такого глинистого раствора его необо-

димо разбавить водой.

Если величина Π_k загустевшего глинистого раствора превышает $0,12 H/m^2 c$, то это означает, что глинистая суспензия коагулирована и в ней интенсивно идут процессы коагуляционного структурообразования. Для улучшения текучести такого раствора его прежде всего обрабатывают химическими реагентами, чтобы повысить агрегативную устойчивость суспензии и ограничить интенсивность коагуляционного структурообразования. Если условная вязкость раствора после обработки составляет менее 50 с, то никаких дальнейших мер по разжижению глинистого раствора не требуется. Если же после обработки показатель коагуляционного структурообразования оказывается в оптимальных пределах, а условная вязкость глинистого раствора все же превышает 50 с, это значит, что загущение обусловлено не только коагуляцией, но и избытком твердой фазы. Следовательно, в дополнение к химической обработке глинистый раствор следует разбавить водой.

Если глинистый раствор загустел настолько, что не вытекает из воронки вискозиметра ВП-5, а при измерении статического напряжения сдвига на приборе СНС-2 с использованием самой жесткой нити угол поворота внутреннего цилиндра превышает 70° , пробу раствора необходимо предварительно разбавить водой, чтобы сделать возможным измерение этих параметров.

Содержание

	Стр.
Основные требования к свойствам промывочной жидкости для бурения скважин	3
Необходимость регулирования свойств глинистых растворов	4
Принципы регулирования свойств глинистых растворов	7
Химические реагенты и их действие на глинистый раствор	8
Неорганические реагенты - электролиты	8
Органические реагенты - защитные коллоиды	30
Поверхностно-активные вещества (ПАВ)	61
Способы регулирования фильтрационных свойств глинистых растворов	64
Способы регулирования реологических и структурных свойств глинистых растворов	67

Л.В. БОРИСЕНКО

"РЕГУЛИРОВАНИЕ СВОЙСТВ ГЛИНИСТЫХ РАСТВОРОВ"

РЕДАКТОР Э.Б. ПАНТЕЛЕЕВА

Л- 105283 ПОДПИСАНО К ПЕЧАТИ 29.06.81 ОБЪЕМ 3,0 П.Л. 3,0 УЧ.-ИЗД.Л.
ТИРАЖ 300 ЭКЗ. ФОРМАТ 60x90 /16 ЗАКАЗ 169 ЦЕНА 21 КОП.

ЛАБОРАТОРИЯ ТИРАЖИРОВАНИЯ И ОФОРМЛЕНИЯ МИНХ И ГП