

Министерство образования и науки Российской Федерации

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования «Тюменский государственный университет»

Институт химии

Кафедра органической и экологической химии

Допущено к защите в ГАК

и проверено на объем заимствования

Заведующий кафедрой

доцент, канд.техн.наук

 Г.Н. Шигабаева

05 июня 2017г.

МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ

**ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ СПИРТОВ И ГЛИКОЛЕЙ СО
СТРУКТУРООБРАЗОВАТЕЛЯМИ БУРОВЫХ РАСТВОРОВ**

Магистерская программа «04.04.01 Химия нефти и экологическая
безопасность»

Выполнила работу
Студентка 2 курса
очной формы обучения



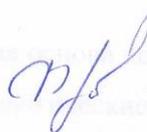
Соколова
Марина
Владимировна

Руководитель работы
канд.хим.наук, доцент



Котова
Татьяна
Петровна

Рецензент
канд.хим.наук, старший научный сотрудник
отдела промывочных жидкостей
филиала ООО "ЛУКОЙЛ-Инжиниринг"
КогалымНИПИнефть в г.Тюмени



Фролов
Вячеслав
Алексеевич

Тюмень 2017

Реферат

с. 84, рис. 16, табл. 9, библи. 52.

Ключевые слова: буровые растворы, структурообразователи, полимеры, фильтрация растворов, фильтрационно-реологические показатели.

Цель работы: оценка возможности создания спиртовой основы для буровых растворов

Задачи работы:

1. Определить возможность растворения наиболее часто используемых структурообразователей буровых растворов в спиртах и водно-спиртовых растворах.
2. Снизить до минимума содержание воды в растворах.
3. Определить фильтрационно-реологические параметры полученных растворов и влияние на параметры полимеров, их концентрации, доли воды в растворе.
4. Оценить ингибирующие глину способности растворов.

Материалы для проведения работы: спирты – этиленгликоль, диэтиленгликоль, глицерин; структурообразователи – полиакриламид, биополимер Beta Хан; кольматант - мраморная крошка; вода.

Методы проведения работы: поиск и анализ литературных данных, эксперимент, наблюдение, вискозиметрический метод анализа, определение технологических параметров исследуемых систем, анализ полученных экспериментальных данных.

Полученные результаты: водно-спиртовая основа подходит для создания буровых растворов, ее фильтрационно-реологические параметры можно регулировать структурообразователями – биополимером и полиакриламидом.

Рекомендации: исследовать влияние на свойства растворов других реагентов, используемых для приготовления буровых растворов; рассмотреть использование диэтиленгликоля для водно-спиртовой основы; изучить влияние на фильтрационно-реологические показатели смеси крахмала и биополимера.

Область применения: создание буровых растворов для бурения нефтяных скважин, в том числе в неустойчивых глинистых разрезах и осложненных горно-геологических условиях.

Оглавление	
Реферат	1
ВВЕДЕНИЕ	5
ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	7
1. Назначение и функции буровых растворов	7
2. Требования к буровым растворам и их свойства	14
3. Виды буровых растворов	20
4. Условия использования буровых растворов и возможные осложнения при бурении	25
5. Химические реагенты для обработки буровых растворов	31
6. Растворение полимеров и свойства растворов полимеров.....	35
6.4 Свойства растворов полимеров.....	48
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	53
2.1 Приборы и реагенты.....	53
2.2 Определение оптимального соотношения вода:спирт	53
2.2.1 Определение растворимости структурообразователей в спиртах	53
2.2.2 Снижение доли воды в растворах	54
2.3 Приготовление растворов со структурой.....	54
2.3.1 Увеличение концентрации полимеров в растворах	54
2.4 Измерение фильтрационно-реологических свойств растворов.....	54
2.4.1 Определение показателя фильтрации.....	55
2.4.2 Определение показателя пластической вязкости	56
2.4.3 Определение показателя динамического напряжения сдвига	57
2.4.4 Определение ингибирующей способности набухания глин растворов.....	58
РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ	61
Определения растворимости структурообразователей в спиртах. Ошибка! Закладка не определена.	
Снижение доли воды в растворах	Ошибка! Закладка не определена.
Приготовление водно-спиртовых растворов со структурой.....	Ошибка! Закладка не определена.
Увеличение концентрации полимеров в растворах	Ошибка! Закладка не определена.

ВЫВОДЫ	62
Список использованной литературы	63

ВВЕДЕНИЕ

Развитие технологии бурения неразрывно связано с совершенствованием буровых промывочных растворов, которые представляют собой сложные полидисперсные гетерогенные системы. Обеспечение буровых работ в сложных геологических условиях при резком увеличении объема глубокого бурения может быть достигнуто лишь путем правильного, дифференцированного выбора типа системы для каждого конкретного случая и рационального регулирования ее свойств в процессе проводки скважин. Следовательно, разработка и совершенствование научных основ управления свойствами буровых промывочных и тампонажных растворов становится одной из центральных проблем технологии бурения, успешность решения которой в значительной степени определяет развитие нефтегазодобывающей промышленности в целом [1].

В результате бурения скважины на нефтегазоносных площадях должен быть создан долговечный, прочный изолированный канал, связывающий продуктивный горизонт с дневной поверхностью. От способности буровых растворов выполнять свои функции в различных геолого-технических условиях зависит и эффективность буровых работ, и срок службы скважины [2].

Рост технологических показателей глубокого бурения на нефть и газ во многом зависит от организации технологии промывки скважин, состава применяемых буровых растворов и их технологических свойств.

Технологические свойства буровых растворов существенно влияют на работоспособность буровых долот, забойных гидравлических и электрических двигателей, бурильных и обсадных труб и другого подземного бурового оборудования [3].

Основная технологическая операция промывки скважины – прокачивание бурового раствора по ее стволу. Однако для выполнения этой операции необходимо реализовать вспомогательные операции: приготовление бурового раствора, его утяжеление, обработку химическими

реагентами, очистку от шлама и газа и др.

В настоящее время разработано и используется большое количество видов буровых растворов, отличающихся по виду дисперсионной среды и дисперсной фазы, но ни один из них не является универсальным и имеет свои недостатки и ограничения в применении при тех или иных условиях бурения.

Наиболее широкое применение находят растворы на водной и углеводородной основах. Однако, несмотря на бурное развитие химии буровых растворов, огромное количество добавок для обработки растворов и придания им нужных свойств, все же не всегда удается избежать негативных последствий влияния на продуктивный пласт закачиваемого в процессе бурения раствора [4].

Растворы на нефтяной основе очень дороги, огнеопасны и загрязняют окружающую среду. Водные растворы при прокачке фильтруются в пласт, снижая его продуктивность, вызывают набухание глин.

Таким образом, существует необходимость создания новых видов буровых растворов, а именно, использование другой основы для приготовления растворов, которая бы не обладала недостатками водной и углеводородной основ.

ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1. Назначение и функции буровых растворов

Понятие «буровые растворы» охватывает широкий круг жидких, суспензионных, аэрированных сред, имеющих различные составы и свойства. Термин «буровой раствор» стали применять вместо его синонимов – «глинистый раствор», «промывочный раствор», «промывочная жидкость» [5].

Успех бурения скважин в значительной степени зависит от состава и свойств буровых растворов, которые должны обеспечивать безопасность и безаварийность ведения работ при высокой скорости бурения и качественном вскрытии продуктивного пласта. Применение буровых растворов с регулируемыми свойствами оправданно требует значительных средств с целью экономии затрат времени на работы, связанные с авариями, осложнениями, проработками и промывками, длительностью и результатами освоения.

Функции, выполняемые буровым раствором:

1) Охлаждение и смазка долот и бурильных труб

В процессе бурения между долотом и разрушаемой породой, а также между вращающимся бурильным инструментом и стенками скважины возникают значительные силы трения [6]. Буровой раствор значительно уменьшает коэффициент трения и поглощает теплоту, образующуюся вследствие трения, способствуя тем самым увеличению долговечности долота, гидравлического оборудования, бурильных труб [4]. Охлаждение омываемых деталей тем лучше, чем больше скорости циркуляции, ниже вязкость бурового раствора и выше его теплоемкость и теплопроводность. Однако регулирование этих показателей с целью улучшения условий охлаждения бурового инструмента и оборудования ограничено необходимостью выполнения других, иногда более важных, функций промывки скважины [2].

Существенно понижают коэффициент трения смазывающие добавки. Смазывая поверхность труб, опоры долота, гидравлическое оборудование, раствор способствует уменьшению энергетических затрат на бурение, сокращению аварий с бурильными колоннами, что особенно важно при роторном бурении [6]. Но содержание смазывающих добавок должно быть оптимальным и ограничивается тем, что при большом их содержании значительно уменьшается механическая скорость проходки, особенно при бурении долотами истирающего типа [2].

2) Очистка забоя скважины

Это одна из основных функций раствора, способствующая достижению максимальной скорости бурения за счет эффективной очистки забоя от выбуренной породы [5].

Для улучшения очистки забоя на практике увеличивают вязкость бурового раствора или его подачу к забою через насадки долота. При увеличении вязкости раствора снижается скорость бурения и растут энергетические затраты. Повышенная же скорость циркуляции интенсифицирует размыв стенок ствола, увеличивая количество шлама в буровом растворе. Последствиями этого являются снижение эффективности работы оборудования для очистки буровых растворов, увеличение затрат на ремонт насосов и вертлюгов, ухудшение качества крепления скважин, перерасход материалов на приготовление и обработку буровых растворов, увеличение энергетических затрат. Таким образом, величина подачи бурового раствора к забою скважины должна иметь технико-экономическое обоснование в соответствии с конкретными геолого-техническими условиями бурения и выбираться в оптимальных пределах [2].

Наилучшие условия разрушения создаются при минимальной разнице гидростатического и порового давлений в разбурываемых породах. Механическая скорость бурения повышается при обработке раствора ПАВ и при увеличении мгновенной фильтрации раствора [5].

С целью интенсификации размыва забоя циркулирующим буровым

раствором в некоторых зарубежных странах ведутся работы по применению высокоабразивных растворов (абразивно-струйное бурение).

3) Вынос выбуренной породы из скважины

Важнейшей функцией бурового раствора является удаление частиц выбуренной и обвалившейся породы из скважины на поверхность. Для качественной очистки скважины от шлама необходимо, чтобы скорость восходящего потока была выше скорости осаждения частиц, что определяется производительностью насосов. Скорость осаждения частиц в неподвижном растворе зависит от их размеров и форм, разницы удельных весов раствора и частицы, вязкости раствора и особенно его тиксотропных свойств [5].

Тиксотропные растворы при прекращении циркуляции превращаются в устойчивый гель, препятствующий осаждению частиц. Устойчивость структуры геля определяется величиной статического напряжения сдвига. Удержание частиц выбуренной породы во взвешенном состоянии при прекращении движения раствора необходимо для предотвращения прихватов бурильного инструмента.

Повышать скорость выноса шлама из скважины можно увеличивая плотность и вязкость бурового раствора, но это может привести к ухудшению работы долота, возрастанию гидростатического и гидродинамического давления на пласты, поглощению бурового раствора, другим осложнениям и даже авариям. Несколько безопасней интенсифицировать вынос шлама на дневную поверхность путем повышения скорости циркуляции в кольцевом пространстве [7]. Но и скорость циркуляции имеет верхний предел, после которого начинается размыв ствола, большие потери напора, значительное превышение гидродинамического давления в скважине над гидростатическим [8].

Таким образом, для удовлетворительной очистки ствола скважины от шлама должно быть выбрано оптимальное соотношение между подачей буровых насосов, плотностью и реологическими показателями раствора [2].

4) Формирование на стенках скважины фильтрационной корки

Под влиянием разницы гидростатического давления столба раствора и пластового давления твердая фаза раствора осаждается на стенках скважины, образуя фильтрационную корку.

В верхней части разреза корка консолидирует несцементированные пески и обеспечивает их устойчивость. Также корка разобщает скважину с проницаемыми пластами. Однако высокая водоотдача сопровождается образованием толстой фильтрационной корки, что несет следующие негативные последствия: большая вероятность дифференциального прихвата; прилипание шлама на корку и сужение ствола скважины с последующими осложнениями (затяжки, прихваты при подъеме); поступление в продуктивный пласт большого количества фильтрата на большую глубину. Это приводит к существенному снижению проницаемости пласта при последующей эксплуатации скважины, поэтому величина водоотдачи, включая забойную, должна быть как можно меньше и, жесткое регламентирование этого показателя в программах и проектах вполне обосновано. Наиболее эффективными системами для предупреждения указанных осложнений являются полимерные растворы с низким содержанием твердой фазы.

5) Предупреждение нефте-, газо- и водопроявлений

Давление флюидов, содержащихся в проницаемых пластах, зависит от глубины их залегания и других факторов и может быть нормальным для данной глубины, а может быть аномально высоким, т.е. значительно выше гидростатического [5]. Во всех случаях плотность бурового раствора должна обеспечивать давление столба раствора несколько выше пластового давления и препятствовать перетоку жидкости или газа из пласта в скважину при бурении.

6) Предупреждение обвалов

Осыпи и обвалы неустойчивых глин являются основными видами осложнений, возникающих при бурении. Многие скважины не были добурены до проектных глубин из-за этих осложнений.

С помощью регулирования плотности бурового раствора можно обеспечить достаточное противодавление на проходимые пласты, но в то же время заметно ухудшить условия работы долота и эксплуатационные характеристики продуктивных горизонтов. С увеличением плотности раствора интенсивность осыпей и обвалов ствола, как правило, уменьшается, но увеличивается вероятность поглощения бурового раствора. Поэтому на практике для повышения устойчивости стенок скважины регулируют одновременно плотность, показатель фильтрации, соленость бурового раствора с целью уменьшения степени проникновения фильтрата бурового раствора в поры породы за счет фильтрации, осмоса и др.

Однако осыпи – такой вид осложнений, который обычно развиваются медленно и не всегда заметно препятствуют процессу бурения. В связи с этим в некоторых случаях экономически целесообразно отказаться от сложных химических обработок и утяжеления бурового раствора в ущерб устойчивости ствола. При этом сохраняются высокие скорости проходки и не тратится много времени на вспомогательные работы [2].

7) Качество вскрытия продуктивных пластов

При загрязнении продуктивных пластов при бурении частично обратимо (а частично необратимо), но существенно снижается проницаемость пластов. Иногда происходит полная закупорка пласта, и вызвать приток удается только с помощью специальных методов интенсификации. Мировой наукой и практикой установлено, что все компоненты бурового раствора (твердые и жидкие) активно взаимодействуют с продуктивным пластом [5].

Для качественного вскрытия продуктивного пласта к составу и свойствам бурового раствора предъявляются следующие требования:

- фильтрат раствора не способствует набуханию глинистых частиц, увеличению гидрофильности породы, увеличению количества физически связанной воды в порах пласта;
- фильтрат раствора должен соответствовать составу флюида, заполняющего пласт, чтобы при проникании фильтрата в пласт не происходили такие физические или химические взаимодействия, в результате которых могут образовываться нерастворимые осадки;
- в составе раствора необходимо иметь достаточное количество грубодисперсной твердой фазы, способной создавать закупоривающие мостики в трещинах и тем самым препятствовать глубокому проникновению промывочной жидкости в пласт;
- соленость и солевой состав фильтрата должны соответствовать солености и солевому составу пластовой воды;
- фильтрат раствора, используемый для вскрытия нефтяных пластов, должен уменьшать поверхностное натяжение на границе фильтрат - нефть;
- водоотдача раствора в забойных условиях должна быть минимальной;
- плотность раствора должна быть такой, чтобы дифференциальное давление было близким к нулю или, если вскрывается пласт с аномально низким давлением, - меньше нуля [9].

8) Сокращение затрат на крепление

С применением качественного бурового раствора заданного состава и свойств производится одновременное успешное вскрытие отложений, отличающихся по характеру возможных осложнений. Таковыми могут быть водо- и газопроявляющие горизонты и неустойчивые глины, надсолевые, солевые и подсолевые отложения. С применением соответствующего раствора нет необходимости спускать дополнительные промежуточные колонны с целью разобщения потенциально несовместимых горизонтов. Нередко в определенных геологических условиях за счет применения качественного раствора обходятся без промежуточных колонн, после

кондуктора следующая колонна является эксплуатационной. Экономия обсадных труб требует дополнительных затрат для поддержания состава и свойств бурового раствора на заданном уровне [10].

9) Получение информации

При хорошей организации аналитического контроля на скважине циркулирующий буровой раствор несет немаловажную информацию о геологическом разрезе скважины. Источниками информации являются выносимые раствором шлам, газ и флюиды (вода, нефть) [11]. Изучение шлама, изменившегося состава раствора (разгонка) и его фильтрата позволяет определить минералогическую природу разбуриваемых пород, тип и состав поступившей в раствор жидкости или газа.

Интерпретация текущей информации, полученной по результатам исследований бурового раствора позволяет соответственно принимать решение и сократить объем и затраты времени на проведение дорогостоящих геофизических работ [12].

10) Коррозионная агрессивность

Установлено, что коррозия является главной причиной повреждения бурильных колонн. К сожалению, в отечественной практике при бурении практически не уделяется внимание коррозии. В мировой практике за коррозией бурильных труб следят при помощи стальных колец, установленных в специальных проточках в муфте бурильного замка. Через определенное время воздействия бурового раствора определяют снижение массы этих колец [12].

Часто выявление вида коррозионного воздействия оказывается более важным, чем контроль потери веса колец. Так, точечная коррозия не вызывает большой потери веса, но может стать причиной аварии. Причиной слома бурильных труб может служить водородное охрупчивание [5].

Поэтому при составлении программ по буровым растворам следует учитывать источники корродирующих веществ, их состав и обязательно

включать в состав бурового раствора ингибиторы ожидаемых видов коррозии [14].

11) Техника безопасности и экология

Часть ингредиентов бурового раствора и поступающих из пласта шлама, жидкостей и газа содержат вещества, представляющие опасность для персонала и окружающей среды. Особенно опасными являются нередко встречающиеся пласты, содержащие токсичные кислые газы (сероводород и др.), которые могут вызывать непоправимый физический ущерб [13].

Последнее время при разработке рецептур буровых растворов серьезное внимание уделяется вышеуказанным вопросам. Так, для массового бурения созданы экологически чистые, биологически разлагаемые полимерные системы. При вскрытии пластов, содержащих токсичные газы, разработаны специальные реагенты, которые полностью связывают эти вещества во время движения раствора от забоя до поверхности [5].

2. Требования к буровым растворам и их свойства

Буровые растворы по целесообразности применения можно расположить в следующий ряд: азрированная вода, буровой раствор на водной основе, буровой раствор на углеводородной основе. Однако тип бурового раствора выбирают, как правило, не для обеспечения лучших условий работы породоразрушающего инструмента, а с учетом предупреждения осложнений и аварий в процессе бурения. Рассмотрим наиболее общие требования, которые необходимо применять к буровым растворам всех типов и, прежде всего, к растворам на водной основе, с помощью которых бурится основной объем глубоких нефтегазовых скважин [14].

Для обеспечения высоких скоростей бурения скважин к буровым растворам можно предъявить следующие основные требования:

- жидкая основа растворов должна быть маловязкой и иметь небольшое поверхностное натяжение на границе с горными породами;

- концентрация глинистых частиц в твердой фазе раствора должна быть минимальной, а средневзвешенное по объему значение плотности твердой фазы – максимальным;

- буровые растворы должны быть недиспергирующимися под влиянием изменяющихся термодинамических условий в скважинах и иметь стабильные показатели [15];

- буровые растворы должны быть химически нейтральными по отношению к разбуриваемым породам, не вызывать их диспергирование и набухание;

- буровые растворы не должны быть многокомпонентными системами, а используемые для регулирования их свойств химические реагенты, наполнители и добавки должны обеспечивать направленное изменение каждого технологического показателя при неизменных других показателях;

- смазочные добавки должны составлять не менее 10 % [16].

Выполнение этих требований во многом зависит от геолого-технических условий бурения. Однако они позволяют выбрать из гаммы растворов именно тот, который не только исключит осложнения и аварии в скважине, но и обеспечит высокие скорости ее бурения [15]. В каждом конкретном случае необходимо решать комплексную задачу о целесообразности применения того или иного раствора с учетом технической вооруженности буровой установки, оперативности снабжения ее материалами, квалификации работников, географического положения скважины и т. д [18].

Выполнении на практике сформулированных общих требований к буровому раствору – необходимое, но недостаточное условие для достижения высоких показателей работы породоразрушающего инструмента и наилучших показателей бурения. Надо выполнять также общие требования к основным показателям бурового раствора [1].

Под **технологическими свойствами** буровых растворов следует понимать влияние промывочных средств на буримость горных пород,

фильтрационные процессы, очистку ствола и забоя скважины, устойчивость стенок ствола, сложенными неустойчивыми породами, снижение сопротивлений движению бурильного инструмента при его контакте с глинистой коркой и стенками скважины, раскрытие и освоение коллекторов, содержащих нефть и газ [19].

Свойства бурового раствора:

Плотность. В зависимости от характера проводимых при бурении операций требования к плотности бурового раствора могут быть разными. Для обеспечения оптимальной работы долота плотность бурового раствора должна быть минимальной. Однако современная технология проходки скважин такова, что плотность бурового раствора выбирают из условия недопущения нефтегазопроявлений, осыпей и обвалов проходимых горных пород. Для выбора значения плотности определяющим фактором является пластовое (внутрипоровое) давление флюида; давление со стороны скважины должно быть достаточным, чтобы не допустить неуправляемого притока в нее пластового флюида [20].

Гидростатическое давление столба бурового раствора в скважине – единственный фактор, благодаря которому пластовый флюид не прорывается на поверхность во время наращивания бурильной колонны, спускоподъемных операций, в период отсутствия циркуляции при открытом превенторе и т. д. Соотношение между гидростатическим давлением бурового раствора и пластовым давлением называют показателем безопасности: чем выше этот показатель, тем больше гарантия предотвращения выброса. С увеличением плотности бурового раствора, как правило, повышается также устойчивость ствола [16].

Когда технологические операции не связаны с циркуляцией бурового раствора, величина плотности ограничивается, давление гидравлического разрыва пласта должно всегда оставаться выше гидростатического давления столба бурового раствора в скважине [12].

Статическое напряжение сдвига. Для работы долота вода – лучшая жидкость, но отсутствие тиксотропных свойств резко ограничивает ее применение. Воду невозможно утяжелить грубодисперсными тяжелыми порошками, а при больших глубинах бурения, когда цикл циркуляции через скважину соизмерим с длительностью работы долота на забое, она не способна выполнить главную функцию – удерживать оставшийся в скважине шлам во взвешенном состоянии при временном прекращении циркуляции. В результате этого в стволе возникают прихваты бурильной колонны, так называемыми сальниками – пробками, образующимися из шлама [21].

Использование буровых растворов при бурении скважин, а также утяжеление их грубодисперсным материалом высокой плотности (гематитом, магнетитом, баритом, галенитом и др.) обусловлены главным образом необходимостью удержания во взвешенном состоянии выбуренной породы в период прерванной циркуляции [22]. Поэтому одно из основных требований, предъявляемым к буровым растворам, - способность к тиксотропному упрочнению их в покое.

Показатель тиксотропных свойств бурового раствора – статическое напряжение сдвига, измеряемое через 1 и 10 мин покоя. Именно этим показателем характеризуется седиментационная устойчивость бурового раствора и его способность удерживать шлам во взвешенном состоянии. Однако значение статического напряжения сдвига выбирают из сугубо практических соображений без учета конкретных геолого-технологических условий. В результате этого в ряде случаев она оказывается ниже требуемой, что приводит к различным осложнениям при бурении (затяжкам, посадкам и прихватам бурильной колонны образующимися в скважине сальниками и пробками из утяжелителя), или выше требуемой, что вызывает необходимость восстановления промежуточных циркуляций бурового раствора и может быть причиной возникновения его поглощения [23].

Необходимость применения научно обоснованного метода выбора показателей тиксотропных свойств бурового раствора очевидна, так как при

этом можно не только избежать осложнений при бурении, но и повысить степень очистки раствора виброситами и гидроциклонами, исключить засорение резервуаров грубодисперсным осадком и др.

Динамическое напряжение сдвига. Очистка скважины от шлама определяется главным образом двумя факторами: скоростью восходящего потока и динамическим напряжением сдвига бурового раствора. Длительные промысловые наблюдения позволили установить, что для удовлетворительного гидротранспорта шлама из скважины на дневную поверхность ламинарным потоком, а также для предотвращения выпадения утяжелителя в поверхностной циркуляционной системе достаточно, чтобы значение динамического напряжения сдвига составляло 15-20 дПа. Дальнейшее увеличение динамического напряжения сдвига не приводит к сколь-нибудь заметному улучшению очистки скважины от шлама [20].

Показатель фильтрации и толщина фильтрационной корки. Очевидно, для улучшения условий разрушения породы долотом целесообразно стремиться к увеличению показателя фильтрации бурового раствора и уменьшению толщины фильтрационной корки. Однако такое требование выполнимо при бурении в непроницаемых устойчивых породах. При проходке проницаемых песчаников, глин с низким поровым давлением, продуктивных горизонтов значение показателя фильтрации бурового раствора строго регламентируется [22].

Практикой бурения неустойчивых и проницаемых отложений установлено, что в этих условиях значение показателя фильтрации, должно находиться в пределах 3-6 см³ за 30 мин.

Показатель фильтрации бурового раствора является интегральной величиной за промежуток времени, неизмеримо больший, чем период вращения долота. Существует также мнение, что показатель фильтрации не влияет на эффективность работы долота, а корреляционная зависимость механической скорости проходки и проходки на долото от него обусловлена изменением вязкости бурового раствора, всегда сопровождаемым

изменением показателя фильтрации.

Процесс фильтрации бурового раствора на забое скважины ослабляет сопротивляемость породы за счет расклинивающего воздействия проникающего в поры и микротрещины породы фильтрата. Кроме того, проникающий на забой фильтрат способствует выравниванию давлений над сколотой частицей и под ней и таким образом создает благоприятные условия для очистки забоя от обломков породы [24]

Однако следует иметь в виду не интегральную величину фильтрации, а его мгновенное значение в начальный период процесса. Очевидно, что из двух буровых растворов с одинаковыми значениями интегрального показателя фильтрации лучшим является тот, у которого выше скорость фильтрации в начальный момент времени.

Таким образом, несмотря на отсутствие теоретических и экспериментальных основ для разработки требований к величине показателя фильтрации бурового раствора, при его выборе можно руководствоваться следующим общим требованием: скорость фильтрации бурового раствора должна резко уменьшаться с течением времени до нуля, обеспечивая интегральную величину показателя фильтрации за 30 мин, необходимую для предотвращения осложнений в стволе скважины [23].

Вязкость.Требование к значению вязкости раствора однозначное: оно должно быть минимальным. С уменьшением вязкости отмечается всеобщий положительный эффект бурения: снижаются энергетические затраты на циркуляцию бурового раствора, улучшается очистка забоя за счет ранней турбулизации потока под долотом, появляется возможность реализовать большую гидравлическую мощность на долоте, уменьшаются потери давления в кольцевом пространстве скважины. В гидротранспорте шлама на дневную поверхность роль вязкости бурового раствора подчиненная.

Поэтому при бурении скважин необходимо стремиться к удержанию минимально возможной условной и пластической вязкости бурового раствора.

Отечественный и зарубежный опыт показывает, что верхний предел условной вязкости, определяемый прибором ПВ-5, не должен превышать 30 с для растворов плотностью до 1400 кг/м^3 и 45 с для растворов плотностью выше 1400 кг/м^3 . Пластическая вязкость для этих же растворов не должна превышать соответственно 0,006 и 0,01 Па·с [21].

3. Виды буровых растворов

По назначению буровые растворы подразделяются на:

- 1) растворы для нормальных геологических условий бурения;
- 2) растворы для осложненных геологических условий бурения.

Ни один из известных буровых растворов не отличается универсальностью, т.е. не может успешно выполнить все функции одновременно, поэтому применяются различные растворы, отличающиеся составом, свойствами и областью применения.

В практике бурения в качестве буровых растворов используются:

- 1) вода;
- 2) водные растворы;
- 3) водные дисперсные системы на основе:
 - добываемой твердой фазы (глинистые, меловые, сапропелевые, комбинированные растворы);
 - жидкой дисперсной фазы (эмульсии);
 - конденсированной твердой фазы;
 - выбуренных горных пород (естественные промывочные жидкости);
- 4) дисперсные системы на углеводородной основе;
- 5) сжатый воздух.

К растворам на водной основе относятся:

- Недиспергированные буровые растворы — естественные буровые растворы, образующиеся в процессе бурения используются для неглубоких скважин или на начальном этапе бурения.

- Диспергированные буровые растворы — применяются на больших глубинах, где требуется высокая плотность бурового раствора. В сложных условиях диспергированные буровые растворы используются с добавлением лигносульфатов, лигнитов и танинов. Эти и аналогичные составы являются эффективными дефлокулянтами и используются для уменьшения фильтрации. Для более эффективного ингибирования сланцев часто используются химические составы, содержащие калий.
- Буровые растворы, активированные кальцием, — применяют для предотвращения разрушения пласта, задерживают образование глин и вспучивание сланцев.
- Высокоэффективные водные буровые растворы — повышают стабильность сланцев, глин и уменьшают вязкость, предотвращают налипание породы на долото и его прокручивание.
- Буровые растворы с низким содержанием твердых примесей — объем твердых примесей не превышает 6—10 %, объем сланцев и примесей составляет 3 % и менее, коэффициент содержания отбуренных твердых частиц к бентониту 2:1 или менее. Такие растворы повышают скорость проходки.
- Полимерные буровые растворы — недиспергирующий полимер КСI/полиакриламид, высокотемпературный полимер, соленасыщенный полимер, буровой раствор на основе смешанных солей. Используются различные полимеры, такие как целлюлоза, крахмал, природные продукты, например смолы. Находят универсальное применение в пресной воде, морской воде или минерализованной воде.
- Буровые растворы на основе соленой (минерализованной воды) — для приготовления применяется пресная вода, морская вода или соленасыщенная вода. Используют при бурении солевых образований. Сепиолитовые буровые растворы применяются в геотермальных скважинах, т. е. в скважинах с высокими температурам [25].

Из буровых растворов на водной основе широко используют глинистые растворы, представляющие собой коллоидно-суспензионную систему, состоящую из глины, воды и частиц выбуренной породы. Глинистые растворы готовят в основном из глинопорошков. Достоинствами глинистых растворов являются: удержание шлама во взвешенном состоянии при остановке циркуляции; образование глинистой корки на стенках скважины, ограничивающей фильтрацию раствора в проницаемые пласты; высокое качество вскрытия продуктивного пласта; оперативное регулирование гидростатического давления в скважине путем изменения плотности бурового раствора; предупреждение поглощения, снижение его интенсивности или ликвидации; качественное проведение геофизических исследований [26].

К недостаткам глинистых растворов можно отнести прихваты буровой колонны и приборов; снижение естественной проницаемости продуктивных горизонтов за счет проникновения глинистых частиц и фильтрата; большие затраты химических реагентов на приготовление растворов; низкие показатели бурения; ухудшение качества цементирования обсадных колонн при образовании толстой и рыхлой глинистой корки и др.[10]

По данным на месторождениях Сибири после 1 -5 мес воздействия глинистого раствора на пласт глубина проникновения достигла 8,0 м. Объем фильтрата, внедрившегося в пласт за тот же период, превышает 5 м³/м эффективной толщины. Показано, что за 2 сут контакта глинистого раствора, имеющего показатель фильтрации 8,0- 10,0 см³/30 мин, фильтрат проникает в продуктивный пласт на глубину 2,0 ... 3,0 м в количестве 1,5 ... 2,5 м³ эффективной толщины. В результате этого проницаемость призабойной зоны пласта добывающих скважин в 1,6 – 23 раза ниже, чем в удаленной зоне. Радиус зоны ухудшения проницаемости коллектора изменяется с 6,5 до 13,6 м [17].

К другим типам неглинистых буровых растворов является биополимерный раствор, который получают при воздействии некоторых штаммов бактерий на полисахариды. Раствор оказывает флокулирующее воздействие на шлам выбуренных пород, предупреждая образование суспензии. Недостатком их применения является относительно высокая стоимость [19].

В исключительных условиях для промывки скважин используются углеводородные жидкости (дизельное топливо, нефть). Буровые растворы на углеводородной основе представляют собой многофазные системы, в которых дисперсионной средой являются нефтепродукты, а дисперсной фазой — битумы, твердые дисперсные наполнители, эмульгированная вода. Подразделяются на буровые растворы на углеводородной основе и инвертные эмульсионные буровые растворы (дизель или низкотоксичная сырая нефть). Данные буровые растворы используют для бурения в осложненных условиях, а главным образом для вскрытия продуктивных пластов. Кроме этого имеют специальное применение для участка сланцев или участка солей и в скважинах с большим углом отклонения [14].

Установлено, что стабилизация стенок скважины, снижение сальникообразования в проницаемых пластах-коллекторах контролируется фильтрацией бурового раствора и его плотностью. Наиболее высокая устойчивость стенок скважины и поступление минимального объема фильтрата в коллектор отмечается при применении бурового раствора на нефтяной основе. Однако высокая стоимость и экологические требования к таким растворам сильно ограничивают их применение [25].

Таблица 1

Классификация буровых растворов по составу

Класс бурового раствора	Тип бурового раствора
Глинистые и меловые растворы общего назначения	<ul style="list-style-type: none"> • Естественные пресные и слабоминерализованные нестабилизированные • Средне- и высокоминерализованные

	<ul style="list-style-type: none"> • нестабилизированные • Пресные и слабоминерализованные стабилизированные • Средне- и высокоминерализованные стабилизированные • Растворы для многолетнемерзлых пород • Карбонатно-глинистые
Глинистые растворы специального назначения	<ul style="list-style-type: none"> • Известняковые • Гипсовые • Хлоркальциевые • Малосиликатные • Калиевые • Глицериновые • Малоглинистые • Недиспергирующие малоглинистые
Безглинистые	<ul style="list-style-type: none"> • Недиспергирующие • Полимерсолиевые • Растворы электролитов (солей) • Гидрогели солей • Вода
Растворы на углеводородной основе	<ul style="list-style-type: none"> • Известково-битумные • Инвертные эмульсии
Газообразные	<ul style="list-style-type: none"> • Аэрированные • Пены • Воздух

Одним из важнейших факторов улучшения нефтегазоотдачи скважин, является сохранение естественной пористости и проницаемости продуктивных коллекторов в процессе их разбуривания. На сегодняшний день широкий ассортимент химических реагентов для бурения позволяет производить различные типы буровых растворов на водной основе, тем не менее, они не способны существенно снизить фильтрацию без ухудшения других показателей раствора, например реологических. Кроме того, необходимо считаться и с технико-экономическими факторами, чем сложнее рецептура раствора, тем выше его стоимость, соответственно приготовление раствора требует более сложного оборудования [12].

Все дисперсные системы с твердой фазой могут быть с малым (до 7%), нормальным (до 20 – 22%) и повышенным содержанием (более 20 – 22%) твердой фазы. Буровые растворы в определенных условиях могут искусственно насыщаться воздухом и переходят в категорию аэрированных. В воде и водных растворах воздух в зависимости от его содержания может выступать в качестве дисперсной фазы или дисперсионной среды. В последнем случае промывочные жидкости называют пенами. В таблице 1 приведена подробная классификация промывочных жидкостей.

Наиболее часто в практике бурения применяют буровой раствор на водной и углеводородной основах. При бурении в условиях, характеризующихся аномально высокими давлениями, применяют утяжеленные буровые растворы, в неосложненных условиях — техническую воду, полимерные безглинистые и полимерглинистые растворы с низким содержанием твердой фазы [1].

4. Условия использования буровых растворов и возможные осложнения при бурении

4.1. Условия использования буровых растворов

Буровые растворы используются в самых разнообразных горно-геологических условиях, при этом на их физико-механические свойства оказывают влияния порознь, или совместно температура, давление, электролиты, скорости сдвига, режим течения и др. Большинство перечисленных факторов при аномальных и близких к ним значениях приводят к отрицательным изменениям буровых растворов [26].

Температура на забое скважины может меняться в широких пределах и достигать от +5⁰С до 25⁰С и более. Именно она создает наибольшие проблемы при регулировании свойств буровых растворов, при этом в циркулирующем растворе на устье температура почти всегда меньше на 45%, чем на забое, за счет отдачи тепла стенкам скважины. Снижение

температуры происходит также при увеличении расхода в циркуляции и диаметра бурильных труб. Во всех случаях температура РУО меньше, чем в растворах на водной основе, причем при ее повышении вязкость снижается, а СНС возрастает [27].

Кроме того, при повышении температуры:

- понижается вязкость дисперсионной среды, что приводит к обратимому снижению пластической вязкости;
- уменьшается толщина сольватной оболочки гидратированных частиц, что облегчает их коагуляцию и флокуляцию и приводит к обратимому повышению динамического напряжения сдвига (ДНС), а при высоких температурах – к необратимым структурным изменениям;
- ослабляются связи между агрегированными чешуйками в результате интенсивного броуновского движения и роста числа контактов, при этом увеличивается степень диспергирования с необратимым повышением структурно-механических свойств;
- происходит термоокислительная деструкция химреагентов, часто до необратимого состояния, в связи с чем резко повышается фильтрация;
- при температуре 95⁰С все гидроксиды реагируют с глинистыми минералами, особенно при высокой щелочности и содержании твердой фазы. Так, например, добавка извести в глинистый раствор при температуре 120⁰С и более, приводит к образованию затвердевших гидратированных алюмосиликатов;
- усиливается ионная активность любого электролита и растворимость солей с нарушением ионного равновесия, что приводит к увеличению коагуляции, иммобилизации воды, разрушению глинистой корки и росту фильтрации [20].

Повышенное давление способствует увеличению плотности бурового раствора и, как следствие, снижению скоростей бурения, увеличению вязкости фильтрата в РУО и снижению фильтрационных потерь, а на скорость фильтрации влияет незначительно [19].

Очень большое влияние на свойства раствора оказывают различные соли. Так, при попадании в раствор одновалентных солей ионы хлора увеличивают отрицательный заряд дисперсионной среды, а ионы натрия положительный заряд, что приводит к уменьшению отрицательного заряда частиц и сил отталкивания между ними и, как следствие, к коагуляции. Такая система не в состоянии образовать непроницаемую глинистую корку, поэтому резко возрастает фильтрация. Добавка хлоридов и других солей снижает рН ввиду замещения ионов водорода обменного комплекса глин ионами натрия. В 1%-ном растворе NaCl бентонит гидратируется удовлетворительно, в 5%-ном – незначительно, а в 15%-ном и выше – бентонит не гидратируется и выпадает в осадок. Механизм влияния поливалентных солей аналогичен выше описанному, но значительно сильнее. Все соли способствуют интенсивной коррозии оборудования, особенно при повышенной температуре [23].

Для поддержания свойств бурового раствора в большинстве случаев для бурения используют химически обработанные промывочные жидкости. Обработка химическими реагентами проводится для обеспечения тех или иных качественных показателей, но основное ее назначение — стабилизация бурового раствора как дисперсной системы либо изменение структурно-механических свойств этой системы [13].

Применение новых реагентов не снижает актуальности проблем негативных последствий от влияния бурового раствора на продуктивный пласт. Это связано с тем, что геолого-технические условия вскрытия пласта год от года становятся сложнее. Например, вскрытие пласта в условиях аномально низких пластовых давлений, при режиме разработки многопластовых месторождений, освоение месторождений со сложными геологическими залеганиями продуктивных пластов, а также пластов с низкими коллекторскими свойствами, считавшихся ранее малоперспективными [11].

4.2. Осложнения, получаемые в процессе бурения

При неправильном подборе типа и рецептуры бурового раствора в процессе бурения часто возникают осложнения вследствие несоответствия раствора горно-геологическим условиям разбуриваемого интервала.

Поглощения. Наиболее частыми и затратными из осложнений являются поглощения бурового раствора. Имеются различные методы их изоляции и ликвидации. На месторождениях в результате многолетней практики выработаны методы их изоляции.

Наиболее распространёнными способами ликвидации поглощений промывочной жидкости являются:

- Снижение проницаемости пласта путём заполнения каналов инертными наполнителями;
- Доставка и продавка вязкоупругой тампонирующей смеси в зону поглощения через бурильные трубы без установки пакера (смесь разбавляется буровым раствором и пластовой жидкостью, поэтому не создаёт изолирующего экрана) с пакером, когда зона поглощения отделяется от остальной расположенной выше части ствола скважины. При этом на период твердения смеси пакер остаётся в скважине, а потом разбуривается [12];
- Установка перекрывающих устройств или гофрированных труб.

Однако, все эти методы вносят дополнительные и существенные затраты в стоимость строительства скважины. Кроме того, все эти методы вторичны и применяются уже после вскрытия зоны поглощения и, даже при их успешности, существенно повышают стоимость буровых работ [13].

Набухание глин. Одним из факторов снижения продуктивности скважин является набухание глин под действием буровых растворов и осложнения, связанные с осыпями и обвалами неустойчивых глин. Этот вид осложнений приводит к большим потерям, которые нередко заканчиваются ликвидацией скважин. Это объясняется тем, что неустойчивые глины гидратируются под воздействием фильтрата бурового раствора и приводят к

их набуханию в микротрещинах. Расклинивающее давление кристаллического набухания проявляется на расстоянии, соизмеримом с толщиной гидратной оболочки, и чем ближе к поверхности, тем выше давление набухания, которое достигает тысяч атмосфер. Физическое противостояние таким силам практически нереально, что и приводит к осложнениям [11].

В процессе бурения происходят увеличение диаметра скважины (набухание), уменьшение диаметра (вывалы), потери бурового раствора, плохая очистка ствола, наблюдаются проблемы, связанные с контролем скважины. Сдвиговые разрушения происходят в случае, когда естественное поле напряжений перераспределяется и впоследствии превышает касательные или сдвиговые напряжения пород. Упругие параметры горной породы (модуль Юнга и коэффициент Пуассона) вместе со значениями главных напряжений определяют устойчивость стенок ствола скважины. При этом проникновение бурового раствора в поровое пространство оказывает существенное влияние на изменение эффективных напряжений и на параметры упругости горной породы. Данные изменения могут приводить к перераспределению напряжений вокруг стенки скважины. Необходимо учитывать эти изменения в программе бурения для выбора оптимальной плотности бурового раствора и эквивалентной циркуляционной плотности, обеспечивающей устойчивость стенок ствола скважины. Кроме того, в случае проведения ГРП или МГРП в скважине при изменении напряженного состояния и упругих свойств горных пород, вызванном проникновением бурового раствора в пласт, получаемые геометрические параметры трещины будут существенно отличаться от получаемых при расчетах с использованием стандартных механических характеристик керна. Данное отличие может привести как к неверному определению параметров последующей работы скважины, так и к преждевременной остановке закачки, вызванной малой шириной трещины или резким ростом трещины по вертикали. Таким образом, учет влияния фильтрации бурового раствора и его

влияния на изменение напряженного состояния и упругие параметры пород является актуальной задачей не только для обеспечения устойчивости стенок ствола скважины, но и для обеспечения успешного заканчивания и последующих мероприятий по интенсификации добычи нефти [15].

Методом борьбы с такими осложнениями является применение ингибирующих растворов. К наиболее эффективным относится калиевый раствор на основе гуматов.

В зависимости от состава бурового раствора при первичном вскрытии пласта запускной дебит скважины может существенно различаться. Так, например, в объединении Пермнефть на Кокуйском месторождении на трех скважинах был проведен следующий эксперимент. Все три скважины были пробурены на разных растворах. По промысловым и геофизическим данным, оценка максимально возможных дебитов составила 18-20 т/сут. Дебит 0,9 т/сут получен в скважине, вскрытой на глинистом растворе. В скважине, пробуренной полимерсолевым раствором пониженной плотности, дебит составил 10 т/сут.

В скважине, вскрытой раствором на углеводородной основе, получен дебит в 21 т/сут. Из приведенных данных видно, что на запускной дебит скважины сильное влияние оказывает состав применяемого раствора при вскрытии продуктивного пласта. Кольматация пласта при первичном вскрытии приводит к понижению текущего и конечного коэффициентов нефтеотдачи [11].

5. Химические реагенты для обработки буровых растворов

5.1 Реагенты–структурообразователи

Реагенты-структурообразователи снижают водоотдачу промывочных жидкостей и повышают при этом их структурно-реологические свойства. К ним относятся реагенты на основе водорастворимых эфиров целлюлозы, крахмальные реагенты, биополимеры, реагенты на основе синтетических акриловых полимеров [9].

Добавление мраморной крошки в сочетании с полисахаридными реагентами обеспечивает надежную кольматацию пристенной зоны, позволяет сохранить естественную проницаемость по глубине на 80-90 %, обеспечивает предупреждение осложнений и загрязнение призабойной зоны [11].

Биополимеры — реагенты, получаемые путем микробиологического синтеза из сахарозы. Они представляют собой полисахариды. Из биополимеров известны декстрин, ХС, реагент БП-1 и др. Биополимеры устойчивы к солевой агрессии, обеспечивают термостойкость растворов до 150°С, хорошо совместимы с другими химическими реагентами, особенно эффективны в растворах с небольшим содержанием твердой фазы, хорошо снижают гидравлические сопротивления. Концентрация биополимера в растворе колеблется от 0,05 до 1,5 %.

К недостаткам биополимеров относятся их высокая стоимость, ферментативная неустойчивость (что требует добавки бактерицидов — антиферментов), недостаточно интенсивное снижение фильтрации [28].

Из реагентов на основе синтетических акриловых полимеров наиболее распространены в бурении полиакриламид, полиакрилонитрил и продукты их гидролиза. Они представляют собой высокомолекулярные вещества, которые характеризуются молекулярной массой, конфигурацией и конформацией макромолекул, прочностью химических связей. Продукты

полимеризации нитрила акриловой кислоты неустойчивы к агрессии хлоридов поливалентных металлов.

Адсорбируясь на частицах твердой фазы, создавая изолирующие слои, эти реагенты предупреждают пептизацию, флокулируют частицы твердой фазы и в целом создают эффект ингибирования. Побочным эффектом является пластификация, что приводит к уменьшению гидравлических сопротивлений при течении жидкостей, обработанных полимерными реагентами[27].

Полиакриламид (ПАА) — органический карбоцепной гомополимер линейного строения. Относительная молекулярная масса полиакриламида колеблется от 150 000 до 15 000 000 при относительной молекулярной массе мономера (акриламида) 71 [17]. Вязкость водного раствора полиакриламида зависит от pH. При pH-7 макромолекула полиакриламида имеет свернутую конформацию, что приводит к увеличению вязкости раствора. Водные и щелочные растворы его являются полиэлектролитами. Наличие зарядов в молекулах полимера обуславливает их адсорбцию на бурильных трубах, на стенках скважины и частицах горной породы, оказывает ингибирующее действие.

Растворы ПАА устойчивы при общей минерализации вод до 3 г/л и при общей жесткости до 13 ммоль/л. Полиакриламид применяется в порошкообразном, гранулированном и гелеобразном видах. Гранулированный ПАА содержит 50—60% 100%-ного ПАА, гелеобразный — 6—8%. В холодной воде он растворяется очень медленно, при перемешивании в глиномешалках может наматываться на валы и лопасти, хорошо растворяется в воде, нагретой до 80—90°C, вводится в виде водного 1—2%-ного раствора. Концентрация его в промывочной жидкости может достигать до 0,2—0,3% в переводе на сухое вещество [29].

5.2 Реагенты–стабилизаторы

Реагенты–стабилизаторы представляют собой высокомолекулярные органические вещества, высокогидрофильные, хорошо растворимые в воде с образованием вязких растворов. Механизм действия заключается в адсорбции на поверхности коллоидных частиц и гидрофиллизации последних.

Реагенты-стабилизаторы 1-ой группы используют как понизители фильтрации, 2-ой группы – понизители вязкости (разжижители). Чем больше молекулярная масса, тем эффективнее реагент. Когда структура молекулы представлена переплетающимися цепочками, реагент является понизителем фильтрации, но вязкость при этом повышается. Глобулярная форма молекулы присуща реагентам второй группы.

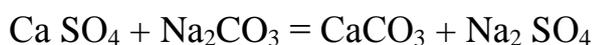
Крахмальный реагент получают путем гидролиза в щелочной среде. Он является понизителем фильтрации соленасыщенных буровых растворов.

Лигнопол - полимерный реагент, продукт термической сополимеризации акрилового полимера (полиакрилонитрила - ПАН) с лигносульфонатами (ССБ). Применяется как понизитель фильтрации пресных и соленасыщенных буровых растворов.

Сульфит-спиртовая барда (ССБ) является отходом при получении целлюлозы сульфатным способом. Эффективно снижает вязкость и СНС соленасыщенных буровых растворов, стабилизированных крахмальным реагентом. Недостаток - пенообразующая способность [29].

5.3 Реагент, связывающий двухвалентные катионы

Двухвалентные катионы находятся в пластовых водах и разбуриваемых породах и, поступая в буровой раствор, ухудшают его качество. Источником Ca^{++} является цемент (при разбуривании цементного стакана после установки цементного моста). Для связывания ионов кальция применяют **углекислый натрий (кальцинированную соду)**.



Вместо ионов Ca^{++} в растворе образуется нерастворимый карбонат кальция [30].

5.4 Регуляторы щелочности

По мере увеличения щелочности скорость распускания глины и ОМС сначала возрастает, а затем уменьшается. Большинство применяемых реагентов-стабилизаторов имеют рН 9-13. Суспензия глины имеет рН 7-8. Величина оптимальной щелочности – 9-11[29].

5.5 Смазочные добавки

В основе смазывающего действия, уменьшающего трение, лежит адсорбционный эффект. Действие реагента как смазывающей добавки зависит от его способности адсорбироваться на металле и сопротивляться выдавливанию при сближении трущихся поверхностей деталей инструмента. Смазки применяют для снижения трения между бурильными трубами и фильтрационной коркой при вращении [31].

5.6 Пеногасители

Пеногасители относятся к ПАВ. Состоят из двух компонентов - собственно ПАВ и носителя, в котором ПАВ растворено. Носитель - органический растворитель, обладающий высокой подвижностью. Основным принцип механизма пеногашения сводится к тому, что ПАВ обладает высокой адсорбционной способностью [32]. Границей раздела фаз, на которой адсорбируется пеногаситель, является поверхность пузырька, образующего пену, и поверхность коллоидной частицы. Пеногаситель вытесняет реагент-пенообразователь.

Если пена находится на поверхности, она сама быстро разрушается, если она внутри жидкости, только наиболее крупные пузыри способны всплыть, преодолевая прочность структуры. Но при перемешивании пузырьки встречаются в глубине и слабая поверхностная пленка, из которой ПАВ вытеснил пенообразователь, не может противостоять слиянию пузырьков. Они увеличиваются в размерах, всплывают и лопаются.

Вспененный раствор обладает высокими значениями структурно-механических характеристик. Ухудшается работа насосов.

Пеногасители: оксаль(Т-80), сивушное масло (применялось ранее), АКС-20[31].

5.7 Утяжелители буровых растворов

Основным средством повышения плотности является применение утяжелителей - измельченных в порошок тяжелых минералов. Однако при их добавке увеличивается содержание твердой фазы, вследствие чего подвижность системы уменьшается, т.е. возрастает вязкость.

Основная характеристика утяжелителя - плотность: чем она выше, тем меньше его расход, тем слабее его ухудшающее влияние на подвижность раствора.

Степень дисперсности утяжелителя называется **тонкостью помола**.

Утяжелители: мел, доломит, барит, гематит, магнетит [32].

6. Растворение полимеров и свойства растворов полимеров

6.1 Механизм растворения полимеров

Взаимодействие полимеров и низкомолекулярных растворителей. В настоящее время нет единой теории, которая позволяла бы предсказать способность полимеров растворяться в различных растворителях. Поэтому применяют известное эмпирическое правило – подобное растворяется в подобном.

В отличие от растворения низкомолекулярных веществ, при котором происходит в основном диффузия растворяемого вещества в растворитель, растворение ВМС сопровождается взаимной диффузией полимера и растворителя. Эта особенность растворения полимеров в низкомолекулярных жидкостях обусловлена большим размером макромолекул полимеров и существованием в массе полимера двух типов связи: внутримолекулярных и межмолекулярных взаимодействий (водородные связи, электростатические

взаимодействия) [33]. Размеры молекул полимера и растворителя различаются в тысячи раз, как следствие, различаются и подвижности молекул. При смешивании полимера и низкомолекулярной жидкости ее молекулы начинают быстро проникать в фазу полимера, а огромные макромолекулы за это время не успевают перейти в фазу растворителя, прежде чем раствориться, высокомолекулярный полимер набухает.

Набухание – это начальная стадия растворения полимеров, заключается в самопроизвольном поглощении полимером растворителя, и сопровождается увеличением объема и массы взятого образца ВМС [34].

Но этот процесс принципиально отличается от процессов физической адсорбции, происходящей на внешней или внутренней поверхности минеральных адсорбентов, и от процессов растворения в их микропорах паров или газов, которые, как правило, не сопровождаются существенным изменением структуры сорбента [33].

В процессе набухания молекулы низкомолекулярного растворителя проникают между элементами структуры полимера, раздвигают их, вызывая межструктурное набухание или внутрь структур, раздвигая макромолекулы (внутриструктурное набухание). При этом благодаря способности макромолекул изменять свою форму растворитель не только заполняет пустоту между отдельными звеньями, но и увеличивает эффективные радиусы полимерных клубков и расстояния между их центрами масс, не нарушая сплошности полимерного тела. Это приводит к увеличению объема и массы полимерного тела по сравнению с исходным. При этом объем всей системы (полимер + растворитель) обычно уменьшается - явление контракции. Контракция системы при набухании полимера объясняется ориентацией молекул растворителя вдоль макромолекул, и система становится более компактной [35].

Следовательно, **процесс набухания** - это сорбция (поглощение) низкомолекулярного вещества полимером, сопровождающаяся увеличением его массы, объема и изменением структуры.

Набухание позволяет ослабить силы межмолекулярного взаимодействия, препятствующие растворению полимера. Набухший полимер, представляющий собой раствор низкомолекулярной жидкости в полимере, какое-то время сосуществует с чистым растворителем. Через некоторое время, когда цепи полимера уже достаточно разделены, они начинают медленно диффундировать в растворитель. Возникает слой более разбавленного раствора полимера, сосуществующий со слоем более концентрированного раствора. По истечении некоторого времени концентрация обоих слоев становится одинаковой, слои сливаются, образуя гомогенную однофазную систему[36].

Различают ограниченное и неограниченное набухание.

Неограниченное набухание - это набухание, самопроизвольно переходящее в растворение. Набухший полимер, представляющий собой раствор низкомолекулярной жидкости в полимере, какое-то время сосуществует со слоем чистой низкомолекулярной жидкости. Через некоторый промежуток времени, когда цепи полимера уже достаточно раздвинуты, они начинают медленно диффундировать в растворитель. Возникает слой более разбавленного раствора, сосуществующий со слоем более концентрированного раствора. По истечении некоторого времени концентрации обоих слоев делаются равными - слои сливаются, образуя однофазную гомогенную систему.

Ограниченное набухание - процесс взаимодействия полимеров с низкомолекулярными жидкостями, ограниченный только стадией их поглощения полимером; самопроизвольного растворения полимера не происходит, т.е. цепи полимера полностью не отделяются друг от друга.

При этом образуются две сосуществующие фазы. Одна фаза представляет собой раствор низкомолекулярной жидкости в полимере, другая - является чистой низкомолекулярной жидкостью (если полимер совсем не растворяется) или разбавленным раствором полимера в

низкомолекулярной жидкости. Эти фазы разделены ясно видимой поверхностью раздела и находятся в равновесии [37].

Следует различать ограниченное набухание полимеров линейного и сетчатого строения. Для линейных полимеров этот процесс аналогичен ограниченному смешению жидкостей: при определенных условиях (температуре, концентрации компонентов) набухание ограничено, но при соответствующем изменении условий оно может перейти в неограниченное растворение. Например, желатин при комнатной температуре ограниченно набухает в воде, а при нагревании примерно до 35°C в воде неограниченно растворяется [33].

Если в полимере имеется пространственная сетка, образованная химическими связями, то цепи ни при каких температурах (ниже температуры разложения полимера) не могут быть разделены. Следовательно, сетчатые полимеры принципиально нерастворимы, однако они могут набухать, образуя студни или гели [36].

6.2 Кинетика набухания

На практике очень важно знать способность полимеров к набуханию в различных жидких и парообразных средах. Эта способность оценивается по степени набухания, которая выражается количеством поглощенной полимером жидкости (или ее пара), отнесенным к единице массы или объема полимера.

Степень набухания может быть определена весовым или объемным методом. Весовой метод заключается во взвешивании образца до и после набухания и в вычислении степени набухания α по формуле:

$$\alpha = \frac{m - m_0}{m_0} \quad (1)$$

где m_0 - навеска исходного полимера;

m - навеска набухшего полимера.

Объемный метод определения степени набухания основан на измерении объема полимера до и после набухания:

$$\alpha = \frac{V - V_0}{V_0} \quad (2)$$

где V_0 - объем исходного полимера;

V - объем набухшего полимера.

Степень набухания можно определить только у ограниченно набухающих полимеров, так как при неограниченном набухании сам полимер начинает растворяться, и масса образца уменьшается. Степень набухания изменяется во времени. Зависимость $\alpha = f(t)$ обычно выражается кривой, типичный вид которой показан на рис.1.

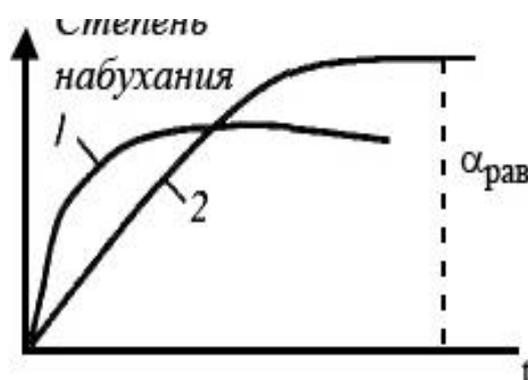


Рис.1 Степень набухания полимеров

Как видно из рисунка, начиная с определенного времени степень набухания становится постоянной. Величина степени набухания, которой соответствует появление горизонтального участка на кривой, называется максимальной, или равновесной степенью набухания. У различных полимеров равновесная степень набухания устанавливается через разные промежутки времени, что имеет большое практическое значение. Так, равновесная степень набухания одного полимера (кривая 2 на рис. 1) может быть больше, чем у другого (кривая 1). Следовательно, при нахождении их в данной жидкости в течение длительного времени второй образец набухнет значительно больше [33].

Если определять степень набухания через какой-то более короткий промежуток времени, сможет наблюдаться обратная картина: степень набухания первого образца окажется больше, чем второго. Для оценки

способности полимера к набуханию следует пользоваться величиной максимальной степени набухания (α_{max}).

Полимеры могут поглощать низкомолекулярные вещества не только из жидкой фазы, но и из газовой; если полимер набухает в данной жидкости, то он набухает и в ее парах. Скорость набухания в парах значительно меньше, но величина максимальной, или, равновесной, степени набухания не изменяется [35].

Иногда наблюдается явление отрицательного набухания полимера - не увеличение, а уменьшение массы образца во времени. Это происходит при набухании полимеров линейного или сетчатого строения в результате вымывания из них растворимых примесей. Определение степени набухания используется на практике при испытании готовых полимерных изделий, предназначенных для работы в жидких и газовых средах.

Скорость набухания лимитируется скоростью диффузии растворителя в фазу полимера и для полимеров, находящихся в исходном высокоэластическом состоянии, может быть описана кинетическим уравнением первого порядка:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(\alpha_{max} - \alpha) \quad (3)$$

где k - константа скорости набухания, α - степень набухания в момент времени t .

Интегрирование уравнения (3) дает

$$\ln \frac{\alpha_{max}}{\alpha_{max} - \alpha} = kt \quad (4)$$

Таким образом, опытные точки по зависимости α от времени в координатах $\ln \frac{\alpha_{max}}{\alpha_{max} - \alpha}$ против t должны группироваться вдоль прямой с тангенсом угла наклона, равным k (рис. 2). Это показывает, что кинетически процесс набухания является реакцией первого порядка.

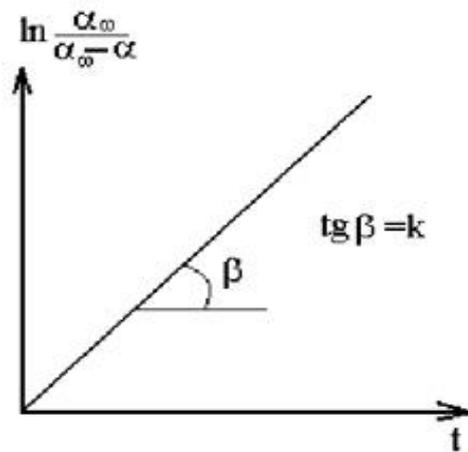


Рис.2 Графическое установление первого кинетического порядка набухания полимеров

Кинетика неограниченного набухания некоторых полимеров показана на рис.3. До точки а для всех полимеров наблюдается постепенно замедляющееся увеличение степени набухания (вследствие более интенсивного набухания в начале процесса). В точке а скорость растворения становится равной скорости набухания и некоторое время степень набухания не изменяется. В точке б скорость растворения начинает превышать скорость набухания, и масса образцов уменьшается. Между точками а и б образцы имеют максимальную степень набухания α_{max} в течение времени Δt [33].

Из сопоставления кривых набухания можно сделать вывод, что чем ниже молекулярная масса, меньше разветвленность макромолекул и межмолекулярное взаимодействие и выше термодинамическое сродство между полимером и растворителем - тем меньше α_{max} и Δt .

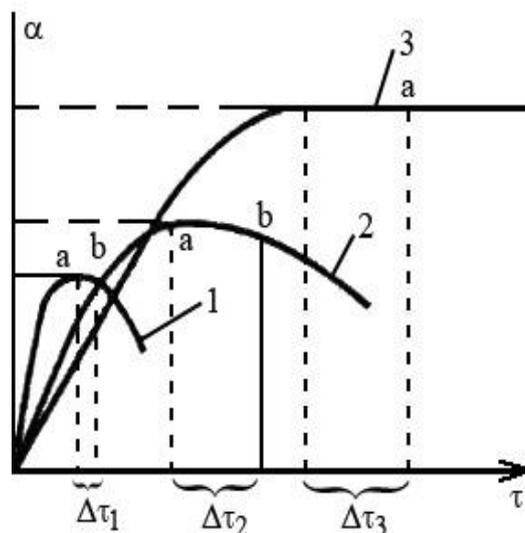


Рис.3 Кинетика неограниченного набухания линейных полимеров:

- 1 - разветвленные или с невысокой молекулярной массой;
- 2 - с высокой молекулярной массой или разветвленные;
- 3 - с высокой молекулярной массой и сильным межмолекулярным взаимодействием).

При очень высокой молекулярной массе или сильном межмолекулярном взаимодействии некоторые полимеры (например, белки) растворяются крайне медленно (кривая 3 на рис.3) и могут сохранять максимальную степень набухания в течение длительного времени, т.е. характеризуются ограниченным набуханием. Для растворения таких набухших полимеров требуется перемешивание, повышение температуры; при этом межмолекулярное взаимодействие ослабляется и повышается подвижность макромолекул, что ускоряет их растворение[33].

Кинетика ограниченного набухания. Как уже говорилось, ограниченное набухание - процесс взаимодействия полимеров с низкомолекулярными жидкостями, не сопровождающийся растворением. Это наблюдается при невысоком термодинамическом сродстве полимера и растворителя, а также характерно для полимеров, макромолекулы которых соединены прочными поперечными связями в пространственную сетку.

Редкие поперечные связи между макромолекулами на первой стадии набухания полимера не затрудняют диффузию в него молекул растворителя.

Поэтому в первый период набухание происходит с максимальной скоростью. Однако сольватация растворителя звеньями макромолекул, расположенными между узлами сетки, снижает их подвижность, приводит к увеличению расстояний между ними, к растяжению и распрямлению макромолекул, уменьшению энтропии системы, появлению сильных механических напряжений и разрыву некоторых перенапряженных участков; скорость набухания при этом уменьшается. (см. рис. 1 и рис. 4).

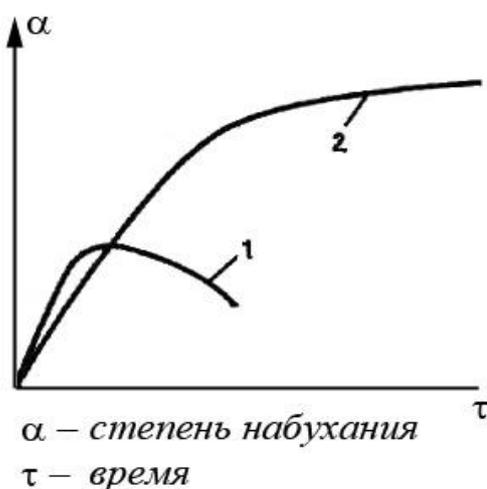


Рис.4. Кривые неограниченного (1) и ограниченного (2) набухания полимеров

С увеличением числа поперечных связей, т.е. густоты пространственной сетки, степень и скорость набухания снижаются [34].

6.3 Факторы, определяющие растворение и набухание полимеров

Одним из самых сложных вопросов физической химии является вопрос о причинах взаимной растворимости веществ. Не одно поколение ученых пыталось раскрыть сложные процессы, происходящие при растворении, одна теория растворов сменяла другую. Но и сегодня далеко не всегда удается объяснить, почему вещества самопроизвольно смешиваются или не смешиваются, а тем более предсказать это.

Способность полимеров растворяться или набухать обусловлена многими факторами:

- химической природой полимера и растворителя;
- молекулярной массой полимера;
- гибкостью цепи полимера;
- плотностью упаковки макромолекул;
- фазовым состоянием полимера;
- неоднородностью химического состава цепи;
- наличием и частотой пространственной сетки;
- температурой [36].

Химическая природа полимера и растворителя. Взаимная растворимость веществ зависит от их химического строения. Подобное растворяется в подобном. В качестве признака «подобное» впоследствии была принята близость энергии межмолекулярного взаимодействия.

Рассмотрим растворы, в которых проявляются только ван-дер-ваальсовы взаимодействия, т.е. дисперсионные, индукционные и ориентационные взаимодействия [37].

Если жидкости неполярны, то они обычно хорошо смешиваются друг с другом в широком диапазоне температур. С этой точки зрения можно ожидать хорошего растворения аморфных неполярных полимерных углеводородов (полиизобутилена, полиизопрена, полибутадиена и др.) в предельных низкомолекулярных углеводородах и в их смеси (бензин), что и наблюдается в действительности. Такие полимеры не растворяются и не набухают в полярных жидкостях (ацетоне и др.) и в особенности в жидкостях, способных к образованию водородных связей (вода, низшие спирты).

Наоборот, полимеры, содержащие полярные группы (нитрат целлюлозы, полиакрилонитрил и др.) не растворяются в неполярных жидкостях и склонны к взаимодействию с жидкостями, близкими к ним по полярности [38].

Молекулярная масса полимера. С увеличением молекулярной массы полимера способность к растворению всегда уменьшается.

Низкомолекулярные члены ряда могут неограниченно растворяться в данной жидкости, а высокомолекулярные члены - только ограниченно набухать. Это обусловлено большими энергиями взаимодействия, суммирующимися по всей длине цепи, и ограниченной подвижностью звеньев цепи, связанных между собою химическими связями [34].

Гибкость цепи полимеров. Способность полимеров к растворению во многом определяется гибкостью макромолекул. Гибкость – способность полимерной цепи к внутреннему вращению звеньев вокруг углерод-углеродных сигма-связей, протекающему без разрыва химических связей, т.е. способностью изменять свою конформацию. Конформации макромолекулы в растворе представляют собой различные ее пространственные формы, возникающие в результате вращения отдельных молекулярных фрагментов вокруг одинарных связей с сохранением валентного угла и стабилизирующиеся вследствие возникновения межмолекулярных связей между отдельными группами данной макромолекулы и с молекулами веществ, находящихся в растворе. Выделяют линейную – максимально растянутую конформацию макромолекулы, клубкообразную – частично свернутую конформацию и глобулярную – максимально свернутую и плотную конформацию, когда молекула не взаимодействует с растворителем, а замкнута сама на себя. В первом случае макромолекула сольватирована и находится в растворенном состоянии (истинный раствор полимера). В последнем – отсутствуют взаимодействия макромолекула-растворитель, и полимер выпадает в осадок. У полиэлектролитов развернутой конформации соответствует ионизированное состояние большинства ионогенных групп полимера (электростатическое отталкивание между звеньями распрямляет макромолекулу); свернутой конформации – состояние, когда все ионогенные группы недиссоциированы, что достигается или в изоэлектрической точке путем регулирования рН или при введении внешнего низкомолекулярного электролита, подавляющего диссоциацию ионогенных групп, что приводит к высаливанию полимера [33].

Плотность упаковки макромолекул. Энергия межмолекулярного взаимодействия обратно пропорциональна расстоянию в шестой степени. Поэтому самые незначительные изменения в расстояниях, т.е. в плотности упаковки макромолекул, могут резко изменить энергию взаимодействия, и, естественно, более рыхлая упаковка должна способствовать улучшению растворимости, а более плотная - ее ухудшению.

Плотно упаковываться могут и очень гибкие, и очень жесткие цепи, но это по-разному сказывается на растворимости. Гибкоцепные аморфные неполярные полимеры, несмотря на плотную упаковку, хорошо растворимы в неполярных жидкостях благодаря возможности осуществления сегментального движения. Плотно упакованные жесткоцепные полимеры лишены этой возможности, и поэтому они очень трудно растворимы [36].

Фазовое состояние полимера. Поскольку на растворимость влияет плотность упаковки макромолекул, то понятно, что огромную роль играет наличие кристаллической решетки, для разрушения которой требуется большая энергия. Поэтому кристаллические, даже неполярные полимеры при комнатной температуре не растворяются в жидкостях, близких к ним по полярности (полиэтилен, полипропилен и др.). Для растворения кристаллических полимеров их следует нагреть до температур, близких к температурам плавления [37].

Неоднородность химического состава. Многие полимеры в зависимости от условий их получения могут иметь неодинаковый химический состав. Например, ацетаты целлюлозы могут иметь разную степень ацетилирования, нитраты целлюлозы - разную степень нитрования, образцы промышленного поливинилового спирта часто содержат разное число ацетильных групп. Такие полимеры обладают различной растворимостью. Например, триацетат целлюлозы растворяется в метилхлориде, ледяной уксусной и муравьиной кислотах, но ограниченно смешивается с кетонами и эфирами. Ацетат целлюлозы, содержащий примерно 54-57% ацетильных групп, неограниченно смешивается с ацетоном

и другими кетонами. Нитрат целлюлозы, содержащий 10-12% азота, неограниченно смешивается с ацетоном, а тринитрат целлюлозы в нем только незначительно набухает. При этом оба нитрата с водой и углеводородами не взаимодействуют [38].

Поперечные химические связи. Даже небольшое число поперечных химических связей между цепями препятствует их отделению друг от друга и переходу в раствор. Чтобы получить нерастворимый полимер, достаточно создать хотя бы одну связь между соседними цепями; например, если каучук способен к реакциям сшивания при взаимодействии с кислородом, то присутствие 0,08 г кислорода на 1 кг каучука достаточно для того, чтобы каучук перестал растворяться. Таким образом, ничтожные количества сшивающих добавок совершенно лишают полимеры способности растворяться в любых растворителях. Полимеры сетчатого строения не становятся растворимыми при нагревании до любых температур [39].

Если число поперечных связей в полимере сравнительно невелико, т.е. отрезки цепей между ними достаточно большие, то молекулы низкомолекулярных веществ могут проникать в фазу полимера. Это проникновение сопровождается раздвижением отрезков соседних цепей; следовательно, сшитый полимер может ограниченно набухать. При этом степень набухания зависит от всех факторов, о которых шла речь выше, и от частоты пространственной сетки [33]. Так, неполярные сетчатые полимеры лучше набухают в неполярных жидкостях, полярные - в полярных. Полимеры, имеющие группы, способные к образованию водородных связей, набухают в жидкостях, с которыми они могут эти связи образовывать. Гибкие или рыхло упакованные сетки при прочих равных условиях набухают лучше, чем жесткие или плотно упакованные.

Увеличение числа поперечных связей приводит к уменьшению способности полимера поглощать низкомолекулярную жидкость; при наличии частой пространственной сетки полимер полностью теряет способность набухать [38].

Температура. Растворимость полимеров с повышением температуры может улучшаться и ухудшаться, что зависит от влияния температуры на термодинамическое сродство системы полимер-растворитель. Это отчетливо следует из рассмотрения фазового равновесия полимерных систем. У большинства полимеров с повышением температуры растворимость увеличивается, но встречается и обратная зависимость.

Все это свидетельствует об исключительно сложном характере взаимодействия полимеров с растворителями, которое зависит и от формы и размера макромолекул, и от их способности к конформационным поворотам [39].

6.4 Свойства растворов полимеров

Разбавленные растворы полимеров. Вследствие больших размеров молекул и значительного межмолекулярного взаимодействия процесс растворения полимеров и свойства их разбавленных растворов имеют характерные особенности, по которым растворы полимеров отличаются от растворов низкомолекулярных соединений, как истинных, так и коллоидных.

В истинных растворах полимеров существует два вида взаимодействий: сольватация и ассоциация. Сольватация – это взаимодействие полимер – растворитель с образованием сольватов. У макромолекул, как и у низкомолекулярных соединений, чаще всего образуются моносольватные оболочки. Ассоциация - это взаимодействие полимер – полимер с образованием ассоциатов, которые, в отличие от коллоидных частиц (агрегатов), не имеют постоянного состава, не являются постоянно существующими образованиями и не рассматриваются как отдельная фаза. В растворах полимеров всегда существует определенная степень ассоциации, зависящая от концентрации растворов (возрастает с увеличением концентрации) и температуры (возрастает с понижением температуры) [37].

Особенности: растворению полимеров предшествует набухание, и растворы полимеров, особенно линейных, имеют высокую вязкость. У

полимеров существует зависимость вязкости раствора от молекулярной массы.

Для жесткоцепных макромолекул эту зависимость можно охарактеризовать уравнением Штаудингера:

$$\eta_{уд} = K_m * c * M \quad (5)$$

где $\eta_{уд}$ - удельная вязкость раствора полимера;

K_m – вязкостно-молекулярная константа (величина постоянная для раствора данного полимера в данном растворителе);

c - концентрация раствора;

M – молекулярная масса.

Разбавленные растворы полимеров при достаточно малой концентрации являются ньютоновскими жидкостями, т.е. их вязкость подчиняется закону Ньютона и Пуазейля. У ньютоновских жидкостей при ламинарном (послойном) движении слой, к которому приложена сила, увлекает за собой соседние слои, но вследствие существования в жидкости внутреннего трения (вязкости) каждый слой движется все с меньшей скоростью. Внутреннее трение измеряется динамической вязкостью – коэффициентом пропорциональности η между напряжением сдвига и скоростью сдвига в законе Ньютона:

$$\tau = \eta v \quad (6)$$

где τ – напряжение сдвига;

v – скорость сдвига;

η – вязкость жидкости или коэффициент вязкости.

Разбавленные растворы полимеров проявляют некоторые термодинамические аномалии: они имеют более высокие, по сравнению с теоретическими, значения осмотического давления и температурных депрессий, что обусловлено участием в физико-химических процессах не цепных макромолекул в целом, а их независимых сегментов [33].

Свойства растворов полимеров зависят не только от молекулярной массы, но и от формы макромолекул.

В растворе цепные макромолекулы принимают конформации статистического клубка, свободно перемещающегося в растворителе. Размер клубков, т.е. степень свернутости, зависит от природы полимера, определяющей гибкость его макромолекул [39].

Истинные растворы полимеров, даже сильно разбавленные, похожи на коллоидные растворы. Это сходство обусловлено сходством размеров частиц в растворах – макромолекул полимеров и коллоидных частиц низкомолекулярных соединений (10^{-7} - 10^{-9} м, или 1-100 нм) [40]. Однако истинные растворы полимеров принципиально отличаются от коллоидных растворов:

– истинный раствор полимера представляет собой гомогенную однофазную систему; коллоидный раствор - гетерогенная система, состоящая из двух фаз, а именно, дисперсионной фазы (коллоидных частиц, являющихся агрегатами молекул) и дисперсионной среды (растворителя);

– истинный раствор, благодаря сродству растворителя с растворяемым веществом, образуется самопроизвольно без затраты энергии со стороны, тогда как для образования коллоидного раствора необходима затрата энергии;

– истинные растворы термодинамически устойчивы (находятся в термодинамическом равновесии), они подчиняются правилу фаз Гиббса:

$$r = N + 2 - n \quad (7)$$

где r – число степеней свободы (число независимых переменных, определяющих состояние системы);

N – число компонентов системы;

n – число фаз.

Состояние системы (однофазной $n = 1$), содержащей два компонента ($N = 2$) с числом степеней свободы $r = 3$, определяется температурой, давлением и концентрацией, а при постоянном давлении – только температурой и концентрацией [42]. Ниже в таблице 2 приведены признаки истинного раствора и коллоидной системы:

Признаки истинного раствора и коллоидной системы

Истинные растворы	Коллоидные системы
1. Наличие сродства между компонентами	1. Отсутствие сродства между компонентами
2. Самопроизвольное образование	2. Несамостоятельное образование
3. Молекулярная или ионная дисперсность	3. Коллоидная дисперсность
4. Термодинамическая устойчивость	4. Термодинамическая неустойчивость
5. Увеличение степени дисперсности	5. Уменьшение степени дисперсности во времени
6. Агрегативная устойчивость	6. Агрегативная неустойчивость
7. Однофазность	7. Двухфазность
8. Отсутствие поверхностей раздела	8. Наличие поверхностей раздела
9. Обратимость	9. Необратимость

Концентрированные растворы полимеров. С повышением концентрации растворов полимеров заметно изменяются их свойства и поведение их начинает отличаться от поведения истинных растворов. Это связано с большими размерами макромолекул и увеличением их взаимодействия друг с другом [43]. В концентрированном растворе полимера наблюдается высокая степень ассоциации и может даже образоваться сетчатая структура.

Для концентрированных растворов характерна аномалия вязкости. Вязкость этих растворов растет значительно быстрее, чем концентрация, и появляется так называемая структурная вязкость, т.е. вязкость, зависящая от скорости течения. На поведение концентрированных растворов большое влияние оказывает природа растворителя и температура [44].

Концентрированные и коллоидные растворы полимеров способны образовывать студни. Студнем (гелем) называют систему, получаемую при охлаждении горячего раствора и лишенную текучести из-за возникновения сплошной пространственной сетки, связанной межмолекулярными связями и удерживающую в себе растворитель.

Основное отличие студней от концентрированных растворов связано с различием типов сетки. Сетки в растворах имеют флуктуационный характер, а в студнях они устойчивы [45].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1 Приборы и реагенты

Для проведения практической части исследовательской работы были использованы приборы:

- магнитная мешалка
- роторная верхнеприводная мешалка
- прибор для измерения вязкости- вискозиметр OFITE model 900
- прибор для измерения фильтрации - фильтр-пресс 1/2 площади Fann Model 125
- прибор для измерения линейного набухания глин FANN Model 2000 Linear Swell Meter (LSM)

В качестве объектов исследования были взяты водные, водно-спиртовые растворы полимеров:

- полиакриламид частично гидролизированный ПАА, $C = 0,3\%$, МК = 5%
- биополимер ксантановый БП Beta Xan, $C = 0,3\%$, МК = 5%
- БП + ПАА, $C_{БП} = 0,2\%$, $C_{ПАА} = 0,1\%$, МК = 5%

2.2 Определение оптимального соотношения вода:спирт

2.2.1 Определение растворимости структурообразователей в спиртах

Экспериментально была проверена возможность растворения полимеров в спиртах: были приготовлены растворы ПАА и БП (C полимеров = 0,05%) в этиленгликоле, диэтиленгликоле, глицерине. Полимер порциями засыпался в спирт, перемешивался, оставался на сутки набухать. Полимеры в спиртах не набухают и не растворяются. Далее в растворы домешивалась вода по несколько миллилитров для растворения полимеров. Растворы перемешивались на магнитной мешалке и оставались на сутки до полного набухания и растворения полимеров.

2.2.2 Снижение доли воды в растворах

На данном этапе снижалось количество воды в водно-спиртовых растворах полимеров ($C = 0,05\%$) для минимизации количества проникшего фильтрата в пласт. Для этого готовились растворы спирта и полимера, и добавлялась вода в количестве на 2-3мл меньше, чем было выявлено на прошлом этапе, раствор мешался на магнитной мешалке, если не весь полимер набухал, то домешивалась вода по 1 мл. Контроль набухания и растворения проводился визуально. Когда все частички полимера сольватировались, раствор оставлялся на сутки для распускания полимера. Если через сутки раствор становился однофазным, то добавленное количество воды принималось за минимально необходимое для растворения заданной концентрации полимера в определенном спирте.

2.3 Приготовление растворов со структурой

2.3.1 Увеличение концентрации полимеров в растворах

Для создания в растворах структуры увеличивалась концентрация полимеров сначала до 0,1%, затем до 0,3%, и выявлялось минимальное количество воды для растворения заданной концентрации полимеров. Готовились растворы спиртов и воды, порциями примешивались полимеры. Вода бралась в количестве, выявленном на этапе снижения доли воды в растворах. Растворы мешались на роторной верхнеприводной мешалке. Если полимер не полностью сольватировался, то примешивалась вода по несколько мл до полной сольватации всех частиц. Далее растворы оставались на сутки до полного растворения полимеров.

2.4 Измерение фильтрационно-реологических свойств растворов

К фильтрационно-реологическим свойствам растворов относятся:

- фильтрация (Φ , мл/30мин) – количество фильтрата раствора, проникающего через пористую среду за 30 мин. Чем ниже показатель

фильтрации, тем лучше раствор. Оптимальная фильтрация – до 5 мл/30мин.

- пластическая вязкость (η , мПа*с) - это условная величина, характеризующая вязкостное сопротивление течению бурового раствора и показывающая долю эффективной вязкости, которая возникает вследствие структурообразования в потоке бурового раствора; используется для оценки способности бурового раствора выносить шлам. Высокая пластическая вязкость вызывается вязкой основой раствора и избыточным содержанием коллоидной твердой фазы.

- динамическое напряжение сдвига (ДНС, дПа) - это условная величина, характеризующая прочность структурной сетки, которую необходимо разрушить для обеспечения течения бурового раствора, не зависит от давления прокачки и увеличивается с ростом вязкостного сопротивления. Измеряется с помощью ротационных вискозиметров. Она не имеет определенного физического смысла, ее нельзя непосредственно измерить с помощью приборов, определяют расчетным путем. ДНС зависит от присутствия коллоидных глин и от загрязнения раствора неорганическими солями.

2.4.1 Определение показателя фильтрации

Показатель фильтрации определялся по стандарту АНИ (Американского нефтяного института) на фильтр-прессе, показанном на рисунке 5 при давлении 0,7 мПа.



Рис.5 Фильтр-пресс

Исследуемый раствор наливался в емкость фильтр-пресса и под давлением проходил через фильтровальную бумагу, время измерения фильтрации – 30 мин. После истечения времени измерялось количество жидкой фазы, отфильтровавшееся в пробирку, и толщина фильтрационной корки на бумаге.

2.4.2 Определение показателя пластической вязкости

Пластическая вязкость (η) определялась на ротационном вискозиметре OFITE model 900, внешний вид которого представлен на рисунке 6.



Рис.6 Ротационный вискозиметр OFITE model 900

Вискозиметр является прибором ротационного типа, который создает в анализируемых средах, помещенных в зазор коаксиальных цилиндров, напряжение сдвига. Принцип действия ротационного вискозиметра основан на измерении момента силы сопротивления, создаваемого исследуемым продуктом при различных скоростях вращения внутреннего цилиндра (ротора) измерительного устройства, расчете напряжения сдвига и динамической вязкости.

Момент силы сопротивления вращению определяется по закручиванию приводной пружины, которое измеряется датчиком угла вращения. Диапазон измерений вязкости зависит от размера и формы применяемого ротора, а также от скорости вращения.

Управление процессом измерения осуществляется от внутреннего контроллера совместимого с компьютером с помощью специального программного комплекса. Считывание показаний производится с лимба измерительного устройства.

Пластическая вязкость определялась по формуле:

$$\eta = \varphi_{600} - \varphi_{300} \quad (8)$$

где φ_{600} – отсчет показаний прибора при частоте вращения стакана 600об/мин;

φ_{300} – отсчет показаний прибора при частоте вращения стакана 300об/мин.

2.4.3 Определение показателя динамического напряжения сдвига

Динамическое напряжение сдвига рассчитывалось из показаний пластической вязкости при разной частоте вращения по формуле:

$$\text{ДНС} = (2 * \varphi_{300} - \varphi_{600}) * 4,8 \quad [\text{дПа}] \quad (9)$$

где 2 - коэффициент удваивания угла закручивания пружины вискозиметра при 300 об/мин;

4,8 – коэффициент перевода сантипуаз (сП) в паскали (дПа).

Для исследования были взяты растворы с концентрацией полимеров 0,3%.

2.4.4 Определение ингибирующей способности набухания глин растворов

Исследование растворов на набухание глинистого материала проводили на тестере (измерителе) линейного набухания FANN Model 2000 Linear Swell Meter (LSM). Прибор предназначен для измерения величины и динамики набухания искусственно приготовленных глинистых образцов или образцов керна в среде исследуемого флюида (бурового раствора). Результаты испытания представляются в графическом виде и отображают степень набухания образца в зависимости от времени его нахождения в растворе. Тестер позволяет определить ингибирующую способность бурового раствора по отношению к набуханию глинистых минералов. Тестер оснащается измерительными головками для одновременного исследования до 4-х проб керна или проб буровых растворов. Данные поступающие с измерительных головок регистрируются, обрабатываются и отображаются в графическом виде при помощи специализированного программного обеспечения, установленного на персональном компьютере.

На рисунке 7 представлен внешний вид измерителя линейного набухания.



Рис.7 Внешний вид измерителя линейного набухания

Для исследований был использован керн, отобранный на одном из месторождений Западной Сибири. Состав пород приведен в таблице 3.

Таблица 3

Минеральный состав пород по данным рентгеноспектрального анализа

Наименование образца	Литологическое описание	Состав, %							
		Кварц	Полевые шпаты		Сидерит	Пирит	Глинистые минералы		
			КПШ	Плг			Каолинит	Хлорит	Гидрослюда (иллит)
Глины	Аргиллит алевролитовый	30	11	14	3	5	11	9	17

Примечание. КПШ – кварцево-полевые шпаты, Плг – плагиоклазы.

Керновый материал, используемый для оценки ингибирующей способности растворов, истирается до фракции $<0,07$ мм и из него с помощью гидравлического пресса формируется под давлением 72 МПа таблетированный образец. Гидравлический пресс и полученный с его помощью образец показаны на рисунках 8 и 9.



Рис.8. Гидравлический пресс для формирования таблетированного набухающего материала



Рис.9. Образец таблетированного набухающего материала

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

ВЫВОДЫ

1. Водно-спиртовая основа подходит для создания буровых растворов.
2. Структурообразователи (биополимер и полиакриламид) не набухают и не растворяются в спиртах. Для растворения структурообразователей необходимо добавлять воду в спирт в разных количествах в зависимости от концентрации полимеров.
3. На фильтрационно-реологические свойства растворов влияет доля воды и концентрация структурообразователя (или их смеси).
4. Не все показатели фильтрационно-реологических свойств полученных растворов лежат в области оптимумов.
5. Регулирование показателей можно достичь изменением доли воды, концентрации полимеров или путем добавления других реагентов, оказывающих влияние на данные показатели.

Список использованной литературы

1. Булатов А.И., Макаренко П.П., Проселков Ю.М. Буровые промывочные и тампонажные растворы: Учеб. пособие для вузов. — М.: ОАО "Издательство "Недра", 1999. —424 с.: ил. ISBN 5-247-03812-6
2. Ермолаева Л.В. Буровые промывочные растворы: учеб. Пособ. / Л.В. Ермолаева — Самара: Самар. гос. техн. ун-т , 2009. — 46 с.
3. Бруй Л.К. Буровые и тампонажные растворы: краткий курс лекций.- Гомель ; Гомельский Государственный Технический Университет имени П.О.Сухого, 2006. – 22 с.
4. Хуббатов А.А., Шарафутдинов З.З. Формирование технологических свойств углеводородных растворов // Строительство нефтяных и газовых скважин на суше и море. А.Н. 2010. — №8. — С.28-30.
5. Рязанов Я.А. Энциклопедия по буровым растворам. Изд-во «Летопись», 2005.
6. Ананьев А.Н. Учебное пособие для инженеров по буровым растворам — Волгоград, ОАО «Интернешнл Касп Флюидз», 2000 . — 22 с.
7. Строительство скважин. Структурно-механические свойства растворов и их коагуляция. Режим доступа:
<http://geologinfo.ru/163-stroitelstvo-skvazhin?showall=&start=28>
8. Буровые растворы: классификация, параметры, свойства. Режим доступа:
<http://www.bibliofond.ru/view.aspx?id=556077>
9. Вскрытие продуктивных пластов. Режим доступа:
<http://www.drillings.ru/vskrytie>
10. Яровой И.А., Кузнецова М.И. Совершенствование технологии приготовления буровых растворов // Инновации в науке. —2013. — №17. — С. 37-40

- 11.Поликарпов А.Д., Юркив Н.И., Мельникова Т.В. Влияние буровых растворов на продуктивность скважин // Строительство нефтяных и газовых скважин на суше и море. — 2010. — № 4. — С 39.
- 12.Волков Э.Я. Геолого-физические признаки проникновения фильтрата бурового раствора в коллектор // Проблемы нефти и газа Тюмени. — 1977. — №1. — С.45-50.
- 13.Тахаутдинов Р.Ш, Сидоров Л.С. Опыт заканчивания скважин в сложных горно-геологических условиях // Строительство нефтяных и газовых скважин на суше и море. — 2009. — № 9. — С. 33
- 14.Ноздря В.И., Мазыкин С.В., Бержец М.С., Мартынов Б.А. Технологии и материалы для предупреждения и ликвидации осложнений при бурении и ремонте скважин // Вестник ассоциации буровых подрядчиков. — 2011. — №3. — С. 17-22
- 15.Грей Дж. Р. Состав и свойства буровых агентов (промывочных жидкостей) пер. с англ. / Дж. Р. Грей, Г.С.Г. Дарли. – М: Недра, 1985. – 509 с.
16. Дисперсные системы и промывочные жидкости: реагенты-структурообразователи. Режим доступа:
<http://geologinfo.ru/98-dispersnyie-sistemy-i-promyvochnye-zhidkosti?showall=&start=36>
- 17.Тагер А.А. Физико-химия полимеров. М.: Химия, 1978. — 544 с.
- 18.Уляшева Н.М. Технология буровых жидкостей: учеб. пособие в 2ч.; ч.1. — Ухта: УГТУ, 2008.
- 19.Михеев В.Л. Технологические свойства буровых растворов / В.Л. Михеев. — М.: Недра, 1979. — 239 с.
- 20.Городнов В. Д. Буровые растворы / В.Д. Городонов. — М.: Недра, 1985. — 206 с.
- 21.Вадецкий Ю.В. Бурение нефтяных и газовых скважин: учебник для нач. проф. Образования. — М.: Издательский центр «Академия», 2003. — 352 с.

22. Буровые и тампонажные растворы. Теория и практика: справочник. Шарафутдинов и др. — СПб.: НПО «Профессионал», —2007. — 416 с.
23. Мищенко И.Т. Скважинная добыча нефти // Нефть и газ. — М, 2008.
24. Шуров В.И. Технология и техника добычи нефти. — М:Альянс, 2005.
25. Крылов В.И., Крецул В.В. Выбор жидкостей для заканчивания и капитального ремонта скважин. — М : РГУ нефти и газа им. И. М Губкина, 2005. — С.452.
26. Куксов А. К, Рябоконт С.А., Гноевых А. Н. Совершенствование технологии заканчивания – главный резерв повышения их производительности: докл. Всерос. науч. конф. «Фундаментальные проблемы нефти и газа». – М., 1996. —т.3. — с. 9-20.
27. Шарафутдинова Р.З. Управление реологическими свойствами буровых растворов на водной основе 11 Строительство нефтяных и газовых скважин на суше и на море. — М: ОАО «ВНИИОЭНГ», 2006. — № 10. — С. 23-25
28. Рыбальченко Ю.М., Бурда М.Л., Онофриенко С.А. Управление реологическими свойствами буровых растворов и опыт применения высокоингибирующего полимерглинистого раствора // Строительство нефтяных и газовых скважин на суше и море. — 2009. — №7. — С.20-23
29. Шарафутдинова Р.З. Бурение в глинах и гидратная стабилизация ее состояния при строительстве скважин // Строительство нефтяных и газовых скважин на суше и море. — 2007. — №2. — С. 26-31
30. Шарафутдинова Р.З., Близнюков В.Ю., Ишбаев Г.Г., Крылов В.И. Буровые растворы для бурения скважин в разрезах, осложненных глинистыми отложениями // Строительство нефтяных и газовых скважин на суше и море. — 2011. — №12. — С. 36-40
31. Доровских И.В., Подьячев А.А., Павлов В.А. Влияние механических свойств горных пород при насыщении буровым раствором на напряженное состояние прискважинной зоны // Строительство

- нефтяных и газовых скважин на суше и море. — 2014. — №11. — С. 31-38
32. Блинов П.А., Двойников М.В., Подоляк А.В. Повышение устойчивости ствола скважины буровым раствором при проходке несвязных горных пород // Наука, техника и образование. — 2016. — №8. — С.122-115.
33. Зименкова Л.П. Электронное учебное пособие «Физико-химия полимеров» [Электронный ресурс] // Центр дистанционного образования МГУП, 2011. Режим доступа: <http://www.hi-edu.ru/e-books/xbook839/01/part-010.htm>
34. Ферапонтов Н.Б., Токмачев Н.Г., Гагарин А.Н., Герасимчук В.В., Пушкарева И.В. Влияние свойств полимеров на условия их набухания в воде и водных растворах // Сорбционные и хроматографические процессы. — 2014. — №5. — С.795-812
35. Мушкамбаров Н.Н. Физическая и коллоидная химия. — М., ГЭОТАР-МЕД, 2001. — 364 с.
36. Ферапонтов Н.Б., Токмачев М.Г., Гагарин А.Н. Свойства воды в растворах гидрофильных полимеров. // Журнал физической химии. — 2009. — Т.83. — № 8. — С. 1487-1492.
37. Гребенников С.Ф., Внукин А.В. Осмотические явления в сорбционных полимерных средах // Физикохимия поверхности и защита материалов. — 2012. — №2. — С. 149-153
38. Гаварикер В.Р. Полимеры / В.Р. Гаварикер, Н.В. Висванатхан, Дж. Шридхар; пер. с англ.; под ред. В. А. Кабанова. — М.: Наука, 1990. — 396с.
39. Рафиков, С.Р. Введение в физико-химию растворов полимеров / С.Р. Рафиков, В.П. Будтов, Ю.Б. Монаков. — М.: Наука, 1978. — 328 с.
40. Шуляк И.В., Грушова Е.И. Использование теории разбавленных полимеров для определения конформаций макромолекул в воде // Химия, технология органических веществ и биотехнология. — 2009. — №4. — С.92-94

41. Патент РФ, № 2445336, 2017.
- 42.Торопцева А.М., Белгородская К.В., Бондаренко В.М. Лабораторный практикум по химии и технологии высокомолекулярных соединений. Л.: Химия, 1972. — 416 с.
- 43.Коноплева А.А., Богданова С.А., Торсуев Д.М. Основы химии и физики полимеров: индивидуальные задания для СРС / Федер. агентство по образованию, Казан. гос. технол. ун-т., Казань: КГТУ, 2009. – 28 с
- 44.Клеттер В.Ю. Эффекты взаимодействия биополимерных химических реагентов в составе промывочных жидкостей на водной основе / В.Ю. Клеттер, О.Ю. Шарова, Р.А. Мулюков // Повышение качества строительства скважин. II Международная научно-техническая конференция, посвященная памяти Мавлютова М.Р. — Уфа, — 2010. — С.249-254.
- 45.Зуев В.В., Успенская М.В., Олехнович А.О. Физика и химия полимеров. Учеб. пособие. — СПб.: СПбГУ ИТМО, 2010. – 45 с.
- 46.Шарова О.Ю. Исследование эффектов синергетического взаимодействия композиций реагентов в глинистых буровых растворах / О.Ю. Шарова В.Ю. Клеттер, А.В. Самсыкин, О.И. Валиева, Ф.А. Агзамов // Территория Нефтегаз. — 2012. – №10. – С.16-19.
- 47.Хохлов А.Р. Восприимчивые гели / А.Р. Хохлов // Соросовский образовательный журнал. — 1998. — №11. — С.138
- 48.Куренков В.Ф. Водорастворимые полимеры акриламида / В.Ф.Куренков // Соросовский образовательный журнал.— 1997. — №5. — С.48-53.
- 49.R. Chandrasekaran, A. Radha. Molecular modeling of xanthan: galactomannan interactions. Carbohydrate Polymers 32. — 1997. — p. 201-208. Elsevier Science Ltd.
- 50.Клеттер В.Ю. Эффекты взаимодействия биополимерных химических реагентов в составе промывочных жидкостей на водной основе / В.Ю.

- Клеттер, О.Ю. Шарова, Р.А. Мулюков // Повышение качества строительства скважин. II Международная научно-техническая конференция, посвященная памяти Мавлютова М.Р. — Уфа, — 2010. — С.249-254.
51. Чубик, П.С. Квалиметрия буровых промывочных жидкостей / П.С.Чубик. — Томск: Изд-во НТЛ, 1999. — 300 с.
52. Рябченко, В.И. Управление свойствами буровых растворов / В.И.Рябченко. — М.:Недра, 1990. — 230 с.