

Глава 2

Àì êéçõö èêéàõçéóçõö à íÄáèéçÄÜçõö êÄëíÇéêõ äÄä èéãàÑàëèöêëçõö ÉöíöêéÉöççõö èàëíöàõ

Физикохимия буровых и тампонажных растворов — это наука о специфических свойствах этих многокомпонентных гетерогенных полидисперсных систем и о протекающих в них процессах. Анализ состояния буровых и тампонажных растворов, а также управление их свойствами для рационального проведения технологического процесса бурения возможны лишь на базе глубокого понимания их физико-химической природы.

§ 1. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ

Каждое вещество в зависимости от условий может существовать в трех различных агрегатных состояниях: газообразном, жидком и твердом. Агрегатное состояние вещества обуславливается взаимодействием составляющих его частиц, которое определяет характер их возможного движения и взаимного расположения. Взаимодействие частиц является результатом одновременного существования сил отталкивания и притяжения, величина которых зависит от расстояния.

Системой называют тело или совокупность тел, находящихся во взаимодействии. Система является изолированной, если отсутствует возможность обмена веществом или энергией с окружающей средой.

Гомогенной называется система, внутри которой отсутствует поверхность раздела, отделяющая одну от другой ее части, различные по свойствам. Термином фаза обозначают совокупность всех гомогенных частей системы, одинаковых по составу, физическим и химическим свойствам. Системы, со-

стоящие из двух или большего числа фаз, между которыми существуют реальные поверхности раздела, называются гетерогенными.

Сложность системы, а также ее "вариантность" или число степеней свободы, определяются двумя факторами: числом компонентов, составляющих систему, и числом входящих в нее фаз. Важный признак сложности системы — степень раздробленности (дисперсности) одной из ее фаз. В таких системах большое значение имеют явления, происходящие на границе раздела фаз, которые во многом определяют свойства этих систем.

Дисперсной фазой называется вещество, мелко раздробленное в другом, которое является непрерывной дисперсной средой. Если частицы дисперсной фазы имеют одинаковый размер, то дисперсная система называется монодисперсной, в противном случае — полидисперсной.

Учитывая понятие дисперсности, можно определить гомогенные системы как молекулярно-ионно-дисперсные. Примером таких систем могут служить газовые смеси, а также истинные растворы — как твердые (различные сплавы металлов), так и жидкие (щелочи, кислоты и др.). В бурении гомогенные системы (истинные растворы) применяются для обработки буровых и тампонажных растворов (например, водный раствор едкого натра). Составные части гетерогенных систем представляют собой крупные ассоциаты атомов или молекул различных веществ.

Буровые и тампонажные растворы представляют собой многокомпонентные гетерогенные полидисперсные системы и могут быть изучены методами физикохимии дисперсных систем.

Если состояние системы не изменяется самопроизвольно во времени, то ее называют равновесной. В противном случае система является неравновесной и для нее характерно протекание необратимых процессов.

Различные явления, происходящие в буровых и тампонажных растворах, могут быть проанализированы и оценены количественно методами термодинамики. К таким явлениям можно отнести, например, выделение тепла при гидратации цемента, процессы принудительного механического диспергирования или самопроизвольной пептизации глин в буровых растворах и т.п.

КЛАССИФИКАЦИЯ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

Степень раздробленности, или дисперсность, системы является ее важнейшей характеристикой и определяется величиной, обратной поперечному размеру частицы \ddagger :

$$D = 1/a.$$

Общая поверхность раздела фаз резко возрастает с увеличением дисперсности. Удельная поверхность $S_{\text{уд}}$, под которой понимают отношение общей поверхности S дисперсной фазы к ее общему объему V , также может служить мерой дисперсности системы:

$$S_{\text{уд}} = S/V = K \frac{1}{a} = KD,$$

где K – коэффициент формы частиц.

По дисперсности системы делятся на высокодисперсные, или коллоидные, если значение поперечного размера частиц \ddagger находится в пределах $10^{-7} - 10^{-5}$ см, а дисперсность D составляет $10^7 - 10^5$ см $^{-1}$, и грубодисперсные, если размер частиц больше указанных значений.

В табл. 2.1 приведена классификация дисперсных систем по их дисперсности.

Буровые и тампонажные растворы содержат как грубодисперсные, так и коллоидные частицы.

Дисперсные системы можно классифицировать по различным признакам. В настоящее время принята классификация по агрегатному состоянию дисперсной фазы и дисперсионной среды, предложенная Оствальдом и Зигмонди.

Для нефтяной и газовой промышленности особое значение имеют системы с жидкой дисперсионной средой, но в

í. Ì. Ì. 2.1
Классификация дисперсных систем по размерам частиц дисперсной фазы

Группа	$D, \text{см}^{-1}$	$\ddagger, \text{см}$	Общая поверхность кубиков с ребром \ddagger , содержащихся в 1 см 3 вещества, м 2
I – грубодисперсные (простые дисперсии, суспензии)	$<10^5$	$>10^{-5}$	60
II – коллоидно-дисперсные	$10^5 - 10^7$	$10^{-5} - 10^{-7}$	60–6000
III – молекулярно-ионно-дисперсные	$>10^7$	$>10^{-7}$	Поверхность раздела исчезает

некоторых случаях используются системы с газообразной дисперсионной средой (например, при бурении с продувкой скважины воздухом или газом).

В качестве дисперсной фазы буровых и тампонажных растворов могут быть использованы порошки глин, бурого угля, цемента, шлака, утяжелителя, молотого песка и других материалов. Дисперсионной средой может являться вода с истинно растворенными в ней веществами, нефть, дизельное топливо и др. Концентрированные суспензии называют пастами.

Эмульсии, т.е. системы, в которых дисперсная фаза и дисперсионная среда представляют собой несмешивающиеся жидкости, могут быть использованы в качестве буровых растворов или для приготовления более сложных систем. В эмульсии одна жидкость должна быть полярна, а другая неполярна. Жидкость, которая непрерывна во всем объеме, является дисперсионной средой.

В коллоидно-дисперсных системах огромное значение имеют поверхностные свойства дисперсной фазы, поскольку эти системы обладают развитой поверхностью раздела. Поведение грубодисперсных систем, напротив, во многом определяется их объемными свойствами. Так, фильтрация дисперсных систем зависит от размера частиц дисперсной фазы: частицы коллоидных размеров проходят через бумажный фильтр, а частицы суспензии через него не проходят. Несмотря на то, что в буровых и цементных растворах доля частиц, имеющих коллоидные размеры, относительно невелика по сравнению с грубодисперсными фракциями, они во многом определяют свойства этих полидисперсных систем.

Существуют различные методы дисперсионного анализа. Удельную поверхность цементного порошка обычно определяют по методу воздухопроницаемости, так как коэффициент проницаемости порошка является функцией его гранулометрического состава и формы зерна. В России и СНГ для этого применяют поверхностномер Гипроцемента или ПСХ-2, а за рубежом — прибор Блейна (США) и Ли—Нэрса (Англия).

ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ ОБ УСТОЙЧИВОСТИ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

Одна из важнейших задач физикохимии дисперсных систем — изучение условий, определяющих устойчивость и разрушение этих систем, и выработка конкретных рекомендаций, позволяющих получать и использовать в промышленно-

сти системы с заданными физико-химическими свойствами. Большой вклад в решение поставленных проблем внесли российские ученые А.В. Думанский, Н.П. Песков, П.А. Ребиндер, Б.В. Дерягин, Н.Н. Круглицкий и др.

При рассмотрении устойчивости дисперсных систем Н.П. Песков предложил различать кинетическую (седиментационную) и агрегативную устойчивость. Первая характеризует способность дисперсных частиц удерживаться во взвешенном состоянии; вторая определяет способность этих частиц не слипаться и не образовывать агрегаты. Учет и использование этих факторов имеют большое значение при создании и регулировании дисперсных систем, применяемых в буровой практике.

Однако в промышленной практике не контролируются дисперсность и фракционный состав твердой фазы буровых растворов. Тонкость помола утяжелителя определяется ГОСТом, а очистные устройства в циркуляционной системе позволяют удалять из системы грубые фракции глин и разбурываемых пород. В настоящее время на ситах можно разделять частицы крупнее 200–400 мкм. В батареях гидроциклонов – в пределах 25–200 мкм, а в центрифугах – не менее 10 мкм. Следует отметить, что фракции глинистых частиц 5–10 мкм являются оптимальными для приготовления качественных промывочных жидкостей.

Тонкость помола и фракционный состав цемента и других порошкообразных материалов, предназначенных для цементирования скважин, определяются в производственных и лабораторных условиях чаще всего ситовым анализом.

На свойства цементного раствора и камня (особенно в начальной стадии твердения) большое влияние оказывает фракция размером менее 7 мкм. Суммарная площадь частиц этой фракции значительно больше, чем площадь частиц всех остальных фракций, хотя массовое их содержание меньше.

Наиболее точный метод оценки удельной поверхности дисперсной фазы – сорбционный метод, основанный на определении количества вещества, необходимого для покрытия поверхности частиц порошка мономолекулярным слоем какого-нибудь адсорбтива при известной площади, занимаемой одной молекулой. В качестве адсорбтива обычно применяют азот. Адсорбция проводится при температуре кипения азота или кислорода (метод низкотемпературной сорбции). Этот метод ввиду сложности применяется только для исследовательских целей.

С молекулярно-кинетической точки зрения устойчивость дисперсной системы объясняется балансом сил сцепления и отталкивания. Ван-дер-ваальсовы межмолекулярные силы сцепления быстро возрастают при сближении частиц. Противодействующими силами отталкивания могут быть электрические силы, возникающие в результате избирательной адсорбции межфазной поверхностью одного из ионов электролита, содержащихся в системе. Сближению дисперсных частиц может препятствовать также образование на поверхности частиц сольватной оболочки из молекул дисперсионной среды, образование которой обусловлено непосредственной адсорбцией молекул среды на поверхности дисперсной фазы или сольватацией третьего компонента системы.

Нарушение агрегативной устойчивости дисперсной системы вследствие слипания частиц ее дисперсной фазы под действием молекулярных сил притяжения называется коагуляцией. Нарушение агрегативной устойчивости ведет к уменьшению кинетической устойчивости.

Устойчивость дисперсной системы в данных условиях можно повысить, понижая межфазное натяжение с помощью поверхностно-активных веществ, способных адсорбироваться на поверхности и понижать величину свободной энергии. В связи с этим промывочные жидкости и тампонажные растворы как полидисперсные системы должны быть отнесены к термодинамически агрегативно-неустойчивым системам. Однако это толкование формально не позволяет установить связь между избытком свободной энергии в системе и длительностью ее существования в неравновесном состоянии, как это бывает на практике при использовании буровых и тампонажных растворов.

Седиментационная устойчивость таких полидисперсных систем, как буровые и тампонажные растворы, во многом определяется возможностью и условиями возникновения пространственной структуры, обладающей определенной прочностью. Такая структура возникает при частичном взаимодействии частиц дисперсной фазы между собой.

Таким образом, наличие поверхностно-активного вещества, достаточная концентрация твердой фазы, необходимая для построения пространственного каркаса, а в общем случае оба эти фактора являются необходимыми условиями для обеспечения устойчивости суспензий, относящихся к грубодисперсным системам.

Простейшим типом буровых растворов может служить водная суспензия глинистых минералов. Ее устойчивость

обеспечивается благодаря тиксотропным свойствам этой системы, проявляющимся в построении прочного структурного каркаса. Такая суспензия, обладая свойствами твердого тела, не расслаивается с течением времени. Для стабилизации указанных суспензий, придания им агрегативной устойчивости используют различные ПАВ.

Следует отметить, что проблема устойчивости буровых и тампонажных растворов, особенно в условиях высоких температур и минерализации дисперсионной среды, является основной, успешное решение которой обеспечит успешное бурение скважин.

§ 2. ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ

ПОВЕРХНОСТНАЯ ЭНЕРГИЯ

Силы притяжения f_1 и f_2 поверхностных молекул, например, на поверхности раздела жидкость — воздух или жидкость — твердое тело, не уравновешены (рис. 2.1). В связи с этим поверхностные молекулы на границе раздела фаз обладают некоторой некомпенсированной избыточной энергией.

В коллоидных растворах, благодаря наличию большого числа мелкоизмельченных частиц, поверхность раздела между твердой и жидкой фазами достигает огромных размеров. Так, с приближением к коллоидной дисперсности суммарная поверхность 1 г частиц твердой фазы составляет сотни квадратных метров.

Весьма развитая поверхность раздела обуславливает большой запас поверхностной энергии системы. Избыточная поверхностная энергия, приходящаяся на 1 см² поверхности,

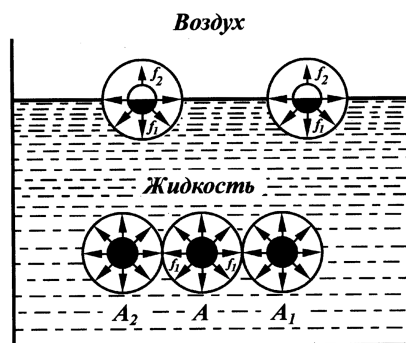


Рис. 2.1. Схема компенсации молекулярных сил в системе жидкость — газ (в объеме молекулярные силы компенсированы, на поверхности — некомпенсированы)

представляет собой поверхностное натяжение на границе раздела фаз.

Наличие асимметрии силового поля в поверхностном слое обуславливает возможность ориентированного расположения близлежащих молекул, если они обладают жестким или индуцированным (наведенным) диполем. Молекулы, имеющие вокруг себя симметрично расположенное поле, не ориентируются и располагаются на поверхности любой своей стороной. Молекулы большинства поверхностно-активных веществ (алифатических спиртов, жирных кислот, мыл и др.) имеют асимметричное строение. Одна часть их состоит из углеводородных радикалов, а другая содержит функциональные группы $-\text{OH}$, $-\text{COOH}$, $-\text{SOH}$, $-\text{NH}_2$ и др.

Полярные (поверхностно-активные) вещества в поверхностном слое воды расположены так, что полярные группы направлены в сторону дисперсионной среды (полярная жидкость), а неполярные, углеводородные радикалы, располагаются в воздухе (неполярная фаза). Такое расположение отвечает минимуму свободной поверхностной энергии, т.е. энергетически наиболее выгодно.

АДСОРБЦИЯ

Из происходящих в поверхностях раздела фаз явлений, связанных с некомпенсированной поверхностной энергией, большое значение для получения и регулирования свойств буровых промывочных и тампонажных растворов имеет адсорбция. Адсорбция — это явление самопроизвольного повышения концентрации газообразного или растворенного вещества на поверхности твердого тела или жидкости в гетерогенных (неоднородных) системах. Различают физическую, или ван-дер-ваальсову, адсорбцию и химическую, или хемосорбцию.

Физические явления связаны с избытком свободной энергии в поверхностном слое и наличием поверхностного натяжения. К этой группе явлений относятся коагуляция — агрегирование частиц дисперсной фазы, структурообразование в дисперсных системах, смачивание, прилипание и ряд других явлений, имеющих важное значение для физикохимии буровых и тампонажных растворов.

Химические поверхностные явления связаны с адсорбцией на поверхности твердого тела или жидкости с последующим химическим взаимодействием.

В физикохимии буровых и тампонажных растворов вели-

ка роль как физических, так и химических поверхностных явлений. Они обуславливают такие свойства этих систем, как устойчивость к коагулирующему действию электролитов, структурно-механические показатели. С адсорбционными явлениями связан механизм действия реагентов-стабилизаторов, понизителей вязкости и замедлителей сроков схватывания цементных растворов. Адсорбционные слои при физической адсорбции имеют природу ван-дер-ваальсовых (межмолекулярных) сил, т.е. электрическую. Эти силы возникают при взаимодействии молекул с жестким (постоянным) диполем, жестким и индуцированным диполем, между неполярными молекулами, вследствие мгновенного дипольного момента и между молекулами при водородной связи. К химическим связям относятся ионные, ковалентные и координационные. Физическая адсорбция всегда обратима и протекает самопроизвольно.

Тепловое движение и диффузия — причина процесса, противоположного адсорбции или десорбции, причем для каждой концентрации адсорбтива в окружающей среде устанавливается адсорбционное равновесие. Оно подчиняется принципу Ле-Шателье — Брауна. Количество адсорбированного вещества определяется по избытку его в молях на 1 см^2 поверхности и обозначается Γ (моль/ см^2). Если адсорбционная поверхность неизвестна, то количество адсорбированного вещества относят к 1 г адсорбента и обозначают Γ' (моль/г).

Часто адсорбцию выражают зависимостью количества адсорбированного вещества от равновесного давления p или концентрации c при постоянной температуре. Зависимости $\Gamma' = f(p)$ или $\Gamma' = \varphi(c)$ (рис. 2.2) называются изотермами ад-

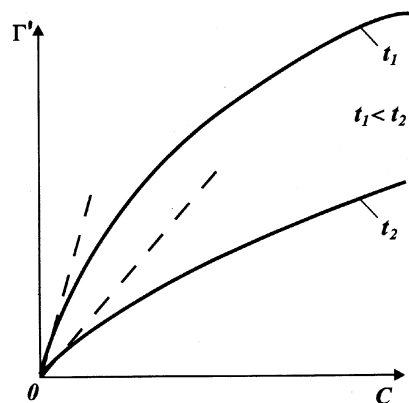


Рис. 2.2. Вид изотерм адсорбции при различных температурах (t_1 , t_2)

сорбции. Как видно из рисунка, изотерма адсорбции имеет два прямолинейных и один криволинейный участки. При малой концентрации адсорбция пропорциональна ей, а при большой концентрации прямолинейный, почти горизонтальный, участок изотермы отвечает насыщенной адсорбции. Криволинейный участок изотермы адсорбции соответствует промежуточным степеням заполнения поверхности. На идеальной изотерме физической адсорбции не наблюдается никаких резких переломов, тогда как при химической адсорбции на ее изотермах появляются переломы, указывающие на образование определенных соединений между адсорбентом и адсорбтивом.

Изотерма при более высоких температурах будет лежать ниже изотерм при более низких температурах, так как с повышением температуры адсорбция уменьшается.

Изотерма мономолекулярной адсорбции при больших и малых концентрациях вещества описывается уравнением Ленгмюра, если адсорбция вызывается силами, близкими по своей природе к химическим, и если она не осложняется побочными явлениями (диссоциацией молекул адсорбированного газа на поверхности и др.).

Применение уравнения Ленгмюра при изучении адсорбции различных добавок на глинистых частицах в глинистых растворах позволяет установить характер адсорбционного процесса и расшифровать механизм их действия. Уравнение Ленгмюра в случае адсорбции из растворов имеет вид

$$\Gamma = \frac{K_1 K_2 C}{1 + K_1 C},$$

где Γ — количество адсорбированного вещества на данную навеску адсорбента (глины); K_1 — константа уравнения, характеризующая прочность адсорбционных связей; K_2 — максимальная адсорбция вещества; C — равновесная концентрация.

Для графического решения уравнение Ленгмюра преобразуют:

$$\frac{C}{\Gamma} = \frac{1}{K_2} C + \frac{1}{K_1 K_2}.$$

Полученное равенство представляет собой уравнение прямой в координатах C/Γ и C (рис. 2.3).

Из рисунка, построенного по экспериментальным данным при изучении адсорбции вещества в глинистых суспензиях, следует, что котангенс угла между прямой и осью абсцисс

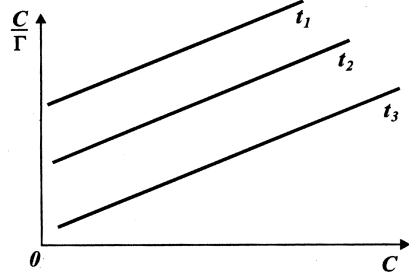


Рис. 2.3. График изотерм адсорбции уравнения Ленгмюра для различных температур

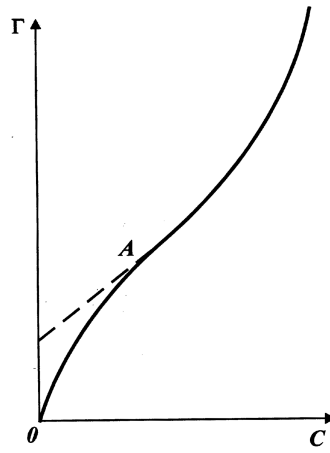


Рис. 2.4. Вид изотермы полимолекулярной адсорбции

выражает численное значение максимальной адсорбции K_2 , а отрезок, отсекаемый прямой на оси ординат, равен численному значению выражения $1/K_1K_2$. По этим данным можно рассчитать численные значения величины K_1 . Зная последнюю при различных температурах, можно определить энергию активации E , определяющую глубину протекания процесса. Численное значение E рассчитывается по формуле

$$E = R \ln a,$$

где R – газовая постоянная; a – отношение масштаба по осям абсцисс и ординат.

Некоторые случаи физической адсорбции не объясняются теорией Ленгмюра о мономолекулярной адсорбции. Иногда связывание адсорбтива адсорбентом не прекращается при образовании мономолекулярного слоя и продолжается дальше.

На рис. 2.4 показана изотерма, характерная для полимолекулярной адсорбции, имеющая вид S-образной кривой. Точка A является переходом насыщенного мономолекулярного слоя к полимолекулярному. Определив для этой точки число частиц, адсорбированных 1 г адсорбента, и, зная площадь, занимаемую отдельной его молекулой, можно вычислить удельную поверхность адсорбента. Теория полимолекулярной (потенциальной) адсорбции разработана Поляни. Представле-

ния Ленгмюра и Поляни обобщены и развиты Брунауэром, Эмметом и Теллером (теория БЭТ).

СМАЧИВАНИЕ ТВЕРДЫХ ТЕЛ

Смачивание — явление, возникающее при контакте твердых тел с жидкостями в результате молекулярного взаимодействия между ними. Количественно оно характеризуется величиной краевого угла θ .

Смачивание жидкостью твердого тела можно рассматривать как результат действия сил поверхностного натяжения. Способность жидкости смачивать данную поверхность количественно выражается формулой

$$\cos\theta = \frac{\sigma_{23} - \sigma_{1,3}}{\sigma_{1,2}},$$

где θ — краевой угол смачивания; $\sigma_{2,3}$ — поверхностное натяжение на границе воздух — твердое тело; $\sigma_{1,3}$ — поверхностное натяжение на границе жидкость — твердое тело; $\sigma_{1,2}$ — поверхностное натяжение на поверхности жидкость — воздух.

Из рис. 2.5 видно, что если угол θ меньше 90° , то капля имеет сравнительно плоскую форму и как бы растекается по твердой поверхности. В предельном случае, при $\theta = 0$, смачивание — полное, и капля полностью растекается по поверхности. Напротив, если угол θ больше 90° , то капля воды приближается по форме к сферической.

По углу смачивания можно строго разделить все твердые тела на две группы — гидрофильные, лучше смачивающиеся водой, чем углеводородами, и гидрофобные, наоборот, лучше смачивающиеся углеводородами.

Кроме краевого угла, другой мерой гидрофильности поверхности является теплота смачивания, так как гидрофильные поверхности смачиваются водой с положительным тепловым эффектом.

По интенсивности молекулярного взаимодействия частиц и

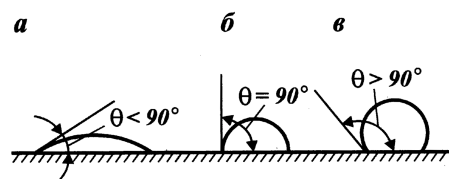


Рис. 2.5. Различные случаи (†,) неполного смачивания

дисперсионной среды коллоидные и грубодисперсные системы делятся на лиофильные и лиофобные. Если дисперсионной средой является вода, то системы соответственно называют гидрофильными и гидрофобными.

Лиофильные коллоидные и грубодисперсные системы прочно связывают молекулы дисперсионной среды. Лиофобные системы отличаются слабым взаимодействием твердых частиц с молекулами растворителя.

Глинистые растворы относятся к гидрофильным системам. Глины, сравнительно легко диспергируясь, энергично взаимодействуют с водой. Элементарные частицы глины за счет сил молекулярного сцепления покрываются адсорбционной пленкой воды.

Гидрофильность глинистых минералов оценивается различными формами связанной воды. По величине и природе энергии связи П.А. Ребиндер различает четыре формы связи воды с дисперсными материалами: 1) химически связанная вода; 2) адсорбционно связанная вода; 3) капиллярно связанная вода; 4) свободная вода, механически захваченная дисперсной структурой и заполняющая поровое пространство.

Природа гидрофильности глинистых минералов детально выяснена в работах Ф.Д. Овчаренко и его учеников. Согласно проведенным исследованиям можно полагать, что водородная связь играет основную роль при взаимодействии воды с поверхностью глинистых минералов. Особенности структуры глинистых минералов и наличие на их поверхности многочисленных гидроксильных или кислородных атомов обуславливают ориентацию гидроксильных групп молекул воды относительно поверхности минералов и возникновение водородной связи. Интенсивность притяжения молекул дисперсионной среды глинистыми частицами объясняется энергетической насыщенностью поверхности последних. Водородная связь обеспечивает образование мономолекулярного слоя на поверхности глинистых частиц, вода которого имеет большую плотность, пониженную растворяющую способность, уменьшенную электропроводность. Следующие слои воды мало отличаются от обычной (несвязанной), но их наличие во многом оказывает влияние на свойства системы глина — вода.

Количество связанной воды, отнесенное к единице массы глины, характеризует размеры эффективной удельной поверхности и гидрофильность глины. С увеличением удельной поверхности глинистых минералов количество связанной воды растет.

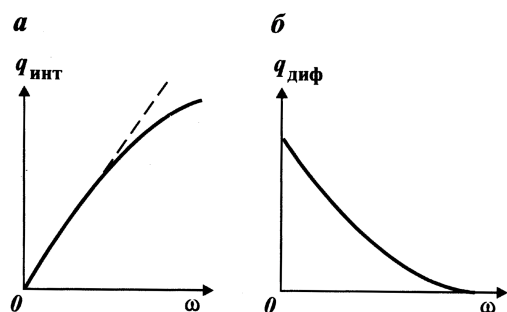


Рис. 2.6. Кривые зависимости интегральной $q_{\text{инт}}$ (—) и дифференциальной $q_{\text{диф}}$ (·) теплоты адсорбции от количества адсорбированного вещества ω

Существуют различные методы определения связанной воды. Наиболее надежный при определении гидрофильности глинистых минералов — метод теплоты смачивания, которая зависит от величины изменения поверхностной энергии и бывает тем больше, чем значительнее разница между свободными поверхностными энергиями дисперсионной среды и дисперсной фазы в момент их взаимодействия. По теплоте смачивания можно рассчитать эффективную удельную поверхность для глин.

Для улучшения смачивания водой применяют смачиватели-растворители и поверхностно-активные вещества. Молекулы смачивателей обладают дифильным строением. Адсорбируясь на поверхности воды, они ориентируются углеводородными цепями наружу, вследствие чего на поверхности создается как бы пленка углеводорода. Этим объясняется понижение поверхностного натяжения и повышение смачивающей способности до значений, соответствующих поверхностному натяжению органических неполярных жидкостей. Различают интегральную и дифференциальную теплоту адсорбции (рис. 2.6).

ИОННЫЙ ОБМЕН В ГЛИНИСТЫХ И ЦЕМЕНТНЫХ СУСПЕНЗИЯХ

Физико-химические свойства глинистых и цементных суспензий во многом определяются протекающими в них ионно-обменными и адсорбционными процессами.

Первая причина катионного обмена глинистых минералов — нарушение связей их краев, что обуславливает возникновение нескомпенсированных зарядов, которые уравни-

вешиваются адсорбированными катионами. По мере диспергирования глинистых частиц увеличивается емкость обмена.

Вторая причина, которая обуславливает катионный обмен, — замещение внутри кристаллической решетки кремния алюминием, а алюминия — магнием или другим ионом низкой валентности. Это приводит к возникновению заряда в структурной ячейке, который и уравнивается зарядом адсорбированного обменного катиона (например, монтмориллонит).

Третья причина катионного обмена — замещение водорода наружного гидроксила на соответствующий катион. Некоторые гидроксильные группы обнажаются вокруг обломанных краев при нарушении связи. Эта причина ионного обмена характерна для каолинита и галуазита в связи с наличием слоев гидроксидов на одной стороне базальной плоскости спайности. Малая емкость обмена каолинита связана с жесткостью его кристаллической решетки, что не позволяет катионам (и воде) проникать внутрь последней и в межслоевое пространство.

По исследованиям Ф.Д. Овчаренко, кальциевые монтмориллониты прочнее связывают воду, чем натриевые, и обладают большей величиной энергии связи, что подтверждается при определении теплоты смачивания. Однако диффузный слой ионов кальциевых глин меньше, чем натриевых, поэтому у них не наблюдается пептизации частиц, что характерно для натриевых глин.

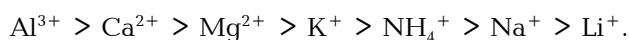
Маршаллом с сотрудниками установлено, что ионная замещаемость зависит от температуры; относительные количества K^+ , Ca^{2+} и H^+ , способных к замещению, уменьшаются при нагревании, а количества Ca^+ и Mg^{2+} увеличиваются. Емкость катионного обмена монтмориллонита значительно уменьшается при нагревании до температуры, при которой исчезает свойство набухания. Набухание облегчает движение ионов и оказывает влияние на скорость обмена.

Т. Уолтон отмечает, что в связи с низким температурным коэффициентом равновесия ионного обмена и малой теплотой реакции нет основания ожидать значительного влияния температуры на ионно-обменный процесс.

На величину обменной способности глин влияет рН среды. Ф.Д. Овчаренко показал, что истинная причина различных значений рН суспензий глинистых минералов заключается не в количестве окислов, входящих в состав кристаллической решетки того или иного материала, а в природе поглощения иона и наличии в суспензии растворимых солей, причем

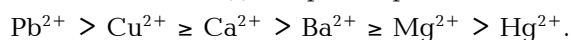
свойства глин и поведение их в водной среде в значительной степени зависят от несовершенств и дефектов кристаллической решетки глинистых минералов. В поверхностных свойствах глинистых минералов их кристаллическая структура играет более важную роль, чем природа катионов в обменных центрах. В частности, в явлениях коагуляционного структурообразования в глинистых растворах большое значение имеют несовершенства и дефекты кристаллической структуры, наиболее важное из которых — нестехиометрическое замещение ионов в кристаллической решетке. Это вызывает избыток или недостаток одного из компонентов по отношению к стехиометрической форме минералов, а также неравномерное распределение зарядов на поверхности кристаллов.

К.К. Гедройц установил, что обменная способность катионов тем выше, чем больше их валентность, а в пределах ионов одной валентности она тем выше, чем больше атомный вес. Таким образом, по способности вхождения в поглощающий комплекс катионы можно расположить в следующий ряд:



Это объясняется тем, что с увеличением объема иона возрастает его поляризуемость, которая позволяет иону ближе подойти к электрически заряженной поверхности глины, а с увеличением радиуса иона уменьшается степень его гидратации, что способствует вхождению его в адсорбционный слой поглощающего комплекса.

Исследованиями И.Н. Антипова-Каратаева установлен ряд поглощения катионов из водных растворов:



Ионный обмен относится к обменной адсорбции, так как поглощение какого-либо иона обязательно сопровождается вытеснением из адсорбента одноименно заряженного иона в эквивалентных количествах.

В области буровых растворов изучение ионного обмена имеет важное значение для выяснения специфического влияния обменных ионов на вязкость, тиксотропию, стабильность и другие свойства. Примером может служить практическое использование некоторых солей (например, Na_2CO_3 , фосфатов, CaCl_2 и др.) для регулирования pH, снижения растворимости ионов-коагуляторов, изменения гидрофильности глинистых частиц и т.д. Влияние ионного обмена на поверх-

ностные свойства глинистых минералов и его роль при регулировании многих технологических процессов, связанных с использованием глин в бурении нефтяных и газовых скважин и в других отраслях промышленности, показаны в исследованиях Н.Н. Круглицкого и др.

КОАГУЛЯЦИЯ И СТАБИЛИЗАЦИЯ

Коагуляция представляет собой процесс укрупнения (соединения, слипания, слияния) частиц дисперсной фазы в коллоидных и грубодисперсных системах, происходящий под влиянием внешних воздействий.

Глинистые буровые и цементные растворы могут коагулировать под влиянием различных факторов: добавления электролитов, изменения температуры, изменения содержания твердой фазы и т.д. Из них наибольшее значение имеет коагуляция электролитами.

Чтобы вызвать коагуляцию, концентрация электролитов в системе должна быть достаточной для сжатия двойного электрического слоя и понижения энергетического барьера, препятствующего слипанию частиц при их столкновении. Для начала коагуляции существуют некоторые значения минимальной концентрации электролитов, получивших название порога коагуляции, который выражается обычно в миллимолях на литр (ммоль/л).

Коагулирующее действие ионов тем сильнее, чем больше валентность иона-коагулятора (правило Шульца — Гарди). Коагулирующая сила ионов одинаковой валентности возрастает с увеличением радиуса ионов.

Коагулирующее действие органических ионов по сравнению с действием соответствующих им по валентности неорганических ионов проявляется намного сильнее, что объясняется высокой адсорбционной способностью и большей поляризуемостью этих ионов.

Современная теория коагуляции разработана Б.В. Дерягиным и Л.Д. Ландау. Согласно этой теории, коагулирующее действие электролитов заключается не столько в непосредственном уменьшении сил отталкивания между частицами путем снижения ζ -потенциала, сколько в том, что изменение строения двойного слоя и сжатие его диффузной части, вызванное добавкой электролита-коагулятора, влечет за собой понижение механической прочности (расклинивающего действия) сольватных (гидратных) оболочек диффузных ионов.

Таким образом, по этой теории коагуляция при сближении частиц происходит в том случае, когда молекулярные силы сцепления, некомпенсированные в поверхностных слоях и выражающиеся наличием поверхностного натяжения, превышают расклинивающее давление дисперсионной среды в зазоре между частицами.

Б.В. Дерягин и Л.Д. Ландау показали, что величина порога коагуляции γ определяется следующим уравнением:

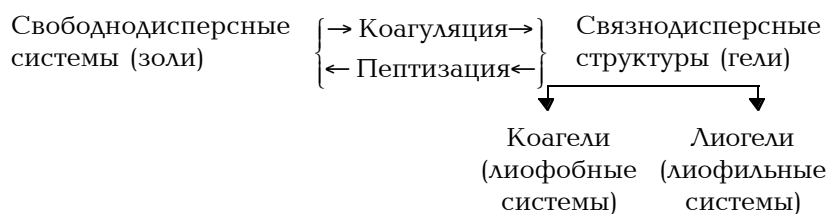
$$\gamma = C \frac{\epsilon^3 (KT)^5}{A^2 e^6 z^6},$$

где C — константа, зависящая от асимметрии электролита (отношение знака зарядов катиона и аниона); ϵ — диэлектрическая постоянная; e — заряд электрона; T — температура; z — валентность катиона; A — константа ван-дер-ваальсового притяжения.

Из этого соотношения следует, что значения порогов коагуляции ионов разной валентности (одно-, двух-, трех-, четырехвалентных) относятся как $1 : (1/2)^6 : (1/3)^6 : (1/4)^6$, или как $1 : 0,016 : 0,0013 : 0,00024$.

Следует различать два вида коагуляции: а) скрытая, или гидрофильная, коагуляция, которая приводит к сцеплению частиц по концам и ребрам, т.е. к образованию структурированной системы; б) явная, или гидрофобная, коагуляция, при которой происходит выпадение твердой фазы в виде хлопьевидного или плотного осадка.

Пептизация — разукрупнение частиц, происходящее под влиянием химических реагентов, — процесс, обратный коагуляции. Коагуляция и пептизация как процесс обратимого образования золя и геля по схеме П.А. Ребиндера иллюстрируется следующим образом.



Устойчивость грубодисперсных и коллоидных систем к действию электролитов достигается с помощью определенных высокомолекулярных веществ — полимеров (коллоидов).

Механизм защитного действия сводится к образованию вокруг частицы адсорбционной оболочки из высокомолекулярного вещества. Стабилизирующее действие этого слоя объясняется созданием достаточно высокого ζ -потенциала и сольватацией частиц, что препятствует их сближению и слипанию.

§ 3. ГЛИНИСТЫЕ МИНЕРАЛЫ КАК ДИСПЕРСНАЯ ФАЗА БУРОВЫХ РАСТВОРОВ

Глинистые минералы относятся к группе силикатов с псевдогексагональным расположением оснований кремнекислородных тетраэдров, соединенных с алюмокислородными октаэдрами.

Два структурных элемента (рис. 2.7 и 2.8) являются основой строения большинства глинистых минералов. Первый — толщиной $5,06 \text{ \AA}$ состоит из двух плотно упакованных слоев атомов кислорода или гидроксидов, между которыми в октаэдрической координации расположены атомы алюминия, находящиеся на одинаковом расстоянии от соседних шести атомов кислорода или гидроксидов. Атомы алюминия могут заменяться атомами железа или магния, что приводит к изменению свойств минерала. Алюмокислородные слои имеют состав $\text{Al}_2(\text{OH})_6$.

Второй структурный элемент толщиной $4,93 \text{ \AA}$ построен из кремнекислородных тетраэдров, расположенных в форме бесконечно повторяющейся гексагональной сетки, образующей слои состава $\text{Si}_4\text{O}_6(\text{OH})_4$. В тетраэдре атом кремния равноудален от четырех атомов кислорода или гидроксидов.

Способ сочленения структурных элементов и их количество в элементарной ячейке определяют кристаллический тип глинистых минералов. Минералы первого типа состоят из соединения слоев кремнекислородных тетраэдров и алюмокислородных октаэдров в соотношении 1:1 (каолинит, галлуазит); минералы второго типа состоят из тех же элементов в соотношении 2:1 (гидрослюда, монтмориллонит). Наряду с вышеописанными существуют глинистые минералы ленточно-слоистого строения (пальгорскит, аттапульгит). Они подобны амфиболам. Основные структурные элементы этих минералов построены из кремниевых тетраэдров, расположенных в

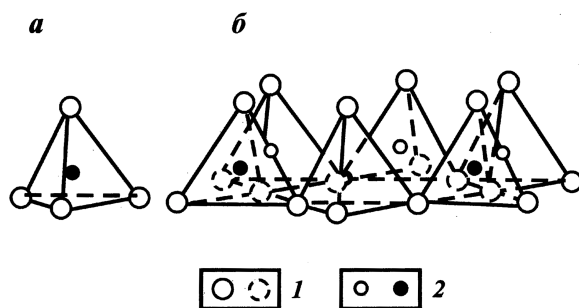


Рис. 2.7. Схематическое изображение октаэдра (†) и октаэдрической сетки структуры (·):
1 – гидроксилы; 2 – алюминий, магний и т.д.

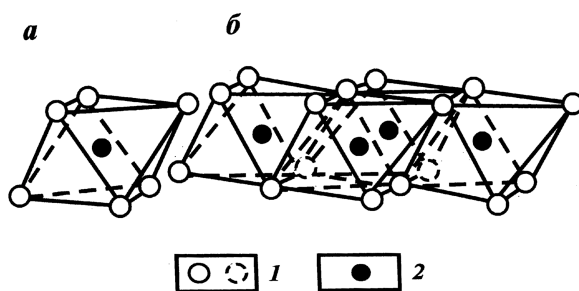


Рис. 2.8. Схематическое изображение кремнекислородного тетраэдра (†) и сетки кремнекислородных тетраэдров, расположенных по гексагональному закону (·):
1 – атомы кислорода; 2 – атомы кремния

форме бесконечной двойной цепи состава Si_4O_{11} ; поперечный размер цепи $11,5 \text{ \AA}$.

Структуры реальных глинистых минералов значительно отличаются от рассмотренных выше идеальных моделей. При этом несовершенства глинистых минералов определяются следующими признаками: 1) изменчивостью химического состава; 2) способностью к послойному полиморфизму как между элементарными ячейками одного структурного типа, так и ячейками различных типов; 3) неупорядоченностью в смещениях тетраэдрических и октаэдрических сеток структурного слоя или в относительных смещениях смежных слоев; 4) нестехиометрическим замещением катионов в тетраэдрических положениях; 5) смещением или внедрением катио-

нов в междоузлия; б) боковыми дислокациями, искажением анионной кислородной сетки и т.д.

Кристаллохимические методы анализа (рентгенография, электронография, инфракрасная спектроскопия, термография, химический анализ) позволяют определить имеющиеся несовершенства кристаллических решеток глинистых минералов.

В буровой практике не применяются мономинеральные глины, однако исследование таких систем позволяет более глубоко и научно обоснованно подходить к подбору сырья для создания буровых растворов с заданными свойствами.

Основная активная часть поверхности минералов структурного типа 1:1 – краевые участки кристаллов в местах разрывов связей $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ и $\text{OH}-\text{Al}^{\text{IV}}-\text{OH}$ при недосыщении краевых атомов кислорода или гидроксила соответственно кремнием и алюминием. Для минералов со структурой типа 2:1 активной частью поверхности являются боковые разорванные связи и внешние безопинакоидные грани с исключительно слабым отрицательным зарядом. Активность поверхности минералов группы палыгорскит – сепиолит связана в основном с наличием разорванных связей на ребрах и торцовых частях кристаллов, поскольку эти минералы не образуют сплошных двумерных кислородных слоев, соединяющихся посредством молекулярных сил.

Наиболее существенная особенность глинистых минералов – их способность образовывать водные дисперсии, обладающие коагуляционной структурой и, следовательно, структурно-механическими свойствами. Особенности строения таких коагуляционно-тиксотропных структур зависят от кристаллического строения глинистых минералов и определяются их важнейшими коллоидно-химическими свойствами.

О НАБУХАНИИ ГЛИН И ВЫБУРИВАЕМЫХ ПОРОД. КОНТРАКЦИЯ

В основе явления набухания лежит действие адсорбционных, осмотических и капиллярных сил.

Набухание веществ изучается по массовому количеству поглощенной жидкости, увеличению объема исходного вещества, количеству теплоты, выделенному при набухании, и другими методами.

А.И. Рабинерсон в числе основных факторов структурообразования суспензий отмечает набухание коллоидных час-

тиц. Чем ниже валентность поглощенного глиной катиона и чем больше его гидратация, тем ниже те концентрации суспензий, при которых наступает тиксотропное загустевание.

Э.Г. Кистер величиной всасывания – набухания характеризовал лиофильность глин.

Ф.Д. Овчаренко показал связь набухания с гидрофильностью глин: набухание зависит от природы глины, дисперсионной среды и ее полярности.

К.Ф. Жигач, И.Б. Адель и В.Л. Городнов нашли, что с ростом температуры период и степень набухания глинистых пород уменьшаются, а скорость набухания возрастает. Устойчивость стенок скважины, зависящая от степени набухания и скорости процесса, с повышением температуры уменьшается, так как в этих условиях степень набухания глин снижается менее интенсивно, чем возрастает скорость процесса. При набухании увеличивается объем вещества по сравнению с исходным и растет давление.

Если данные опытов по набуханию представить графически и на оси ординат отложить значение p/m (где p – давление набухания в мм, отмечаемое по манометру, и m – масса глины в г), а на оси абсцисс – τ (время, в течение которого происходит смачивание и набухание глины, в с), то зависимость $p/m = f(\tau)$ выразится кривой, сходной с изотермой адсорбции. Уравнение изотермы адсорбции имеет вид

$$x/m = \alpha C^\beta,$$

где x – количество адсорбированного вещества в состоянии равновесия, г; m – количество адсорбируемого вещества, г; C – равновесная концентрация адсорбированного вещества; α и β – постоянные, определяемые опытным путем.

Принимая во внимание, что при набухании действуют адсорбционные силы, уравнение изотермы набухания можно выразить

$$p/m = K\tau^n.$$

Сопоставив процессы адсорбции и набухания и сравнив уравнения изотермы адсорбции и изотермы набухания, можно получить физический смысл констант K и n . Константа α является величиной, характеризующей размеры поверхности адсорбента; β – константа, характеризующая взаимодействие адсорбента и адсорбата.

Аналогично этому в уравнении изотермы набухания константа K характеризует размеры поверхности или общую

пористость вещества через величину капиллярного всасывания воды испытуемым веществом. Константа n по аналогии с константой β отражает взаимодействие набухающего вещества (глины) с дисперсионной средой (водой); в нашем случае K является величиной, характеризующей гидратацию глины. Значения констант K и n можно определить графически, логарифмируя уравнение изотермы набухания и строя график $p/m = f(\tau)$ по экспериментальным данным. Чем больше значения K и n , тем выше качество глины.

При поглощении глиной воды или водного раствора электролитов развиваемое давление складывается из давления воздуха, вытесненного из капилляров, и давления, вызываемого увеличением объема глины в результате гидратации (сольватации).

Сорбционные процессы обуславливают явление контракции, т.е. изменение абсолютного объема системы твердое вещество — жидкость, которое наблюдается в глинистых и цементных растворах.

Явление контракции в системе глина — вода определяется свойствами адсорбционно-связанной воды, которая удерживается молекулярными силами на поверхности глинистых частиц и обладает повышенной плотностью. Согласно данным различных исследователей, плотность связанной воды колеблется в пределах 1,3–2,4 г/см³. Количество связанной воды зависит от типа глины, ее удельной поверхности и т.д. Для связанной воды характерна пониженная растворяющая способность, вплоть до полного исчезновения этого свойства.

Уменьшение суммарного объема системы вследствие перехода свободной воды в связанную в ряде случаев имеет ощутимую величину. В табл. 2.2 представлены данные по уменьшению суммарного объема ΔV при соединении воды и 100 г глины.

Таблица 2.2

Уменьшение суммарного объема системы глина–вода

Глина	Количество воды, связанной 1 г глины, %	ΔV , см ³
Жабинский бентонит	23,86	5,51
Часовьярская монотермитная	5,42	1,25
Глуховецкий каолин	2,09	0,40
Примечание. Плотность связанной воды принята 1,3 г/см ³ .		

Явление контракции покоящегося столба глинистого бурового раствора и наличие значительных величин статического напряжения сдвига может, по-видимому, служить причиной ряда осложнений, в том числе и газопроявлений.

Наиболее сильно контракция проявляется в системе цемент — вода и зависит от природы вяжущего, водоцементного отношения, температуры и давления, количества и качества наполнителей и др. Основной причиной ее следует считать процессы гидратации, но при этом большое значение имеют поверхностные явления. Разберем явление контракции на примере.

Если в мерную колбу с притертой пробкой поместить некоторое количество приготовленного цементного раствора, а над ним до верхней метки налить воды, то в процессе схватывания и твердения вода поглощается. Однако прогрессирующее уменьшение объема системы практически не сопровождается сокращением внешнего объема твердеющего цементного теста. Опыты показывают, что объем может даже увеличиваться, что вызывает растрескивание стеклянных сосудов, в которых твердеет залитый цементный раствор. Эксперименты показывают, что цементный раствор вследствие контракционного эффекта поглощает до 8 % воды от массы цемента.

Контракция цементного раствора и камня в скважине способствует обезвоживанию глинистого бурового раствора и корки, что может быть одной из причин газопроявлений и межпластовых перетоков.

Если в результате контракционного эффекта образуются поры или трещины, то при увеличении объема твердой фазы без увеличения внешних размеров системы поры, ранее занятые водой, заполняются твердым веществом. Прочность и плотность цементного камня при этом повышаются.

Эти процессы играют существенную роль при формировании цементного камня.

Важное значение имеют происходящие при гидратации цемента процессы, связанные с увеличением объема твердой фазы и уменьшением объема жидкой. У некоторых вяжущих минералов объем твердой фазы после полной гидратации более чем в два раза превышает ее объем до гидратации. Особенно велик прирост при образовании гидросульфоалюмината кальция. Его объем составляет более 220 % объема исходных твердых веществ (C_3A + гипс).

§ 4. ГИДРАТАЦИОННОЕ ТВЕРДЕНИЕ ТАМПОНАЖНЫХ ЦЕМЕНТОВ

В результате смешения тонкоизмельченных минералов цементного клинкера с водой возникают реакции гидратации и электролитической диссоциации, характеризующиеся химическими и физико-химическими процессами, в конечном счете приводящими к образованию прочного камневидного тела.

Механизм гидратационного твердения чрезвычайно сложен. Его исследованию посвящено множество работ. Однако, несмотря на почти вековое изучение, до настоящего времени отсутствуют исчерпывающее и единое толкование процессов, протекающих при гидратационном твердении вяжущих материалов.

Широкую известность в начальный период развития химии цементов получили две противоположные теории схватывания и твердения: кристаллизационная и коллоидно-химическая.

Автор первой из них, Ле-Шателье, еще в 1882 г. предложил считать твердение вяжущих следствием растворения исходного безводного материала и образования кристаллов из пересыщенного по отношению к продуктам гидратации раствора. По коллоидно-химической теории, разработанной в 1893 г. Михаэлисом, признавалось образование гидратов в гелеобразной форме. При этом предполагалось, что гидратация происходит не в растворе, а топохимически — присоединением воды поверхностями частиц цементного клинкера. Процесс нарастания прочности Ле-Шателье объяснил срастанием и переплетением кристаллов, Михаэлис — уплотнением геля в результате отсоса воды, расходуемой на гидратацию внутренних слоев цементных зерен.

Углубление знаний о строении и свойствах веществ позволило установить, что коллоидные частицы геля вяжущего представляют собой элементарные кристаллики, высокая дисперсность и гидрофильность которых, обуславливая поверхностные явления в системе, оказывают определенное влияние на ход образования цементного камня. Собственно процесс твердения путем кристаллизации новообразований проходит через коллоидно-химическую стадию структурообразования в суспензии вяжущего.

Значительный вклад в изучение процесса твердения вяжущих веществ внесли труды академика А.А. Байкова. Согласно разработанной им теории, схватывание и твердение

цемента (как и любого вяжущего вещества) протекает в три периода.

1. Растворение весьма малой части вяжущего (щелочей, алюминатов), химически прореагировавшей с водой, до полного насыщения жидкой фазы продуктами реакции. В то же время осуществляется гидратация силикатов на поверхности твердой фазы с переходом в раствор гидроокиси кальция.

2. Коллоидация, при которой высокая степень раздробленности частиц, не имеющих возможности растворяться в пересыщенной среде, приводит к образованию трехмерной структуры — геля.

3. Твердение — переход из коллоидно-дисперсного в более устойчивое кристаллическое состояние. Перекристаллизация коллоидных частиц в кристаллический сросток сопровождается нарастанием механической прочности.

Достаточно глубоко охарактеризовав физико-химические процессы, протекающие в период растворения и кристаллизации, А.А. Байков не представил исчерпывающего объяснения стадии коллоидации. Указав, что этот период твердения определяется непосредственным образованием продуктов реакции в твердом состоянии без промежуточного растворения исходного вещества, он не разъяснил процесса получения и накопления дисперсных частиц.

Последующие работы П.А. Ребиндера и его сотрудников существенно развили представление о механизме схватывания и твердения вяжущих веществ. П.А. Ребиндером была разработана теория кристаллизационного структурообразования, основные положения которой сформулированы следующим образом. В конечном счете процесс гидратации вяжущего и развитие структуры твердения сводится к растворению в воде первичной твердой дисперсной фазы вяжущего вещества с образованием раствора, пересыщенного по отношению к кристаллам гидратных новообразований, и к выкристаллизовыванию из этого раствора новой фазы кристаллического гидрата с образованием пространственной структуры твердения, т.е. искусственного камня. Схватывание и твердение представляют собой развивающийся во времени комплекс процессов гидратации, самопроизвольного диспергирования частиц вяжущего (минералов цементного клинкера), образования коагуляционных тиксотропных структур и развития на их основе кристаллизационной структуры гидратных новообразований путем кристаллизации через пересыщенный водный раствор.

Основным и наиболее общим коллоидно-химическим процессом, определяющим ход структурообразования в цементных суспензиях, П.А. Ребиндер признает самопроизвольное диспергирование частиц твердой фазы под влиянием адсорбционного взаимодействия с окружающей жидкой средой, которое приводит к образованию коллоидной фракции вяжущего вещества.

Составляющие цементного клинкера располагаются по их способности к самопроизвольному диспергированию в водной среде в следующий ряд: трехкальциевый алюминат, четырехкальциевый алюмоферрит, трехкальциевый, а затем двухкальциевый силикаты. У алюминатов эта способность обуславливается высокой гидрофильностью и слоистым строением решетки (аналогично бентониту-монтмориллониту). У силикатов она выражается в гидролитическом отщеплении извести.

Скорость гидратации клинкерных минералов вполне соответствует их способности к самопроизвольному диспергированию. Быстрее всего реагирует с водой трехкальциевый алюминат. На следующем месте по скорости гидратации располагается четырехкальциевый алюмоферрит. Значительно медленнее гидратируется трехкальциевый силикат. Реакция с двухкальциевым силикатом протекает наименее энергично.

Процесс коллоидообразования завершается развитием коагуляционной структуры, при которой достаточно большое число дисперсных частиц, имеющих вытянутую (анизодиаметрическую) форму, связываются ван-дер-ваальсовыми силами по наименее гидрофильным участкам поверхностей в рыхлые пространственные сетки, пронизывающие весь объем системы.

Таким образом, в настоящее время уже не вызывает сомнения, что процесс гидратации цемента связан с растворимостью минералов клинкера. Однако наряду с этим не исключается возможность и топохимических реакций.

§ 5. КОНТРАКЦИЯ ТАМПОНАЖНОГО КАМНЯ

Гидратация цемента приводит к сокращению физического (абсолютного) объема системы цемент — вода в результате образования продуктов гидратации, обладающих меньшим физическим объемом, чем сумма физических объемов исходных веществ. Это явление получило название контракции.

Различают контракцию физическую, химическую и физико-химическую. Последняя встречается наиболее часто.

Впервые наличие контракции при твердении портландцементного камня было замечено Ле-Шателье и впоследствии подробно изучено В.В. Некрасовым. Он сделал вывод, что явление контракции весьма детально отражает характер сложных процессов, протекающих при гидратации и твердении гидравлических вяжущих. Им была также обнаружена тесная связь между изменением контракционного эффекта и механическими свойствами вяжущих как по характеру и относительной скорости их нарастания, так и по влиянию удельной поверхности, наличию наполнителей, добавок, срокам хранения и др.

Основной причиной уменьшения общего объема системы цемент – вода, по В.В. Некрасову, при твердении гидравлических вяжущих является различие плотностей исходных и конечных продуктов, вызванное перестройкой кристаллических решеток исходных минералов клинкера при их гидратации из атомных в молекулярные. Явлению контракции С.Д. Окорочков дал название стяжение объема.

Явление контракции играет очень большую роль в проблеме качественного разобщения пластов нефтяных и газовых скважин. В связи с тем, что минералы портландцементного клинкера, шлакового и других тампонажных цементов образуют при гидратации различные химико-минералогические образования цементного камня, каждому из которых соответствуют присущая ему кристаллическая решетка и определенное изменение удельного объема, величина контракции представляет собой функцию минералогического состава испытуемого цемента и водоцементного отношения.

Контракционный эффект пропорционален глубине гидратации цемента, в связи с чем при изучении этого явления большое внимание следует уделять одной из важнейших особенностей применения тампонажных цементов – перемешиванию растворов при закачивании и транспортировании их в заколонное пространство. Процесс гидратации цемента при этом протекает более интенсивно.

Внешнее проявление эффекта контракции заключается в развитии разряжения на поверхности твердеющего цементного камня, что способствует всасыванию контактирующих с ним воды, нефти, газа.

По В.В. Некрасову, для большинства обычных портландцементов можно с достаточной степенью точности прини-

мать расчетную величину контракции, равную 7–9 мл на 100 г цемента. Для портландцементов типа тампонажных при водоцементном отношении 0,5 контракция к месячному сроку твердения достигает 50–65 % предельной величины, и в дальнейшем рост ее существенно замедляется. Для цементов с повышенным количеством двухкальциевого силиката к месячному сроку твердения цементного камня контракция составляет примерно 30–40 % от предельной, но дальнейшее ее нарастание замедляется менее интенсивно.

В табл. 2.3 приведены значения контракции, развиваемые гидратируемыми цементами различного химико-минералогического состава.

При повышенных температурах и давлениях изучение явления контракции затруднено. При повышенных температурах рекомендуется изучать контрактционный эффект цементов в приборах с дифференциальной системой, позволяющей исключить влияние парциальных давлений воды и воздуха в реакционном сосуде с раствором. При высоких температурах и давлениях контракция и ее изменение могут определяться в автоклаве с твердеющим тампонажным раствором и камнем.

Результаты экспериментальных работ показывают, что контрактционный эффект тем больше для тампонажных смесей, чем выше содержание цемента в смеси.

Согласно приближенному правилу Вант-Гоффа, при повышении температуры на каждые 10 °С скорость химических реакций должна увеличиваться в 2 раза. В действительности контракция с повышением температуры на каждые 10 °С увеличивается меньше. С повышением температуры контракция возрастает, особенно в первой ее стадии. В дальнейшем скорость контракции стабилизируется.

í ð. ÌË` ð 2.3

Зависимость контракции от состава цементов

Наименование цемента	Добавка, %	Контракция, см ³ на 100 г цемента, в течение времени гидратации, сут					
		3	7	28	90	180	360
Аллитовый	1	3,5	4,4	6,0	6,3	6,7	6,8
Белитовый	1	1,0	1,5	2,7	4,0	5,0	5,4
Алюминатный	0	9,6	11,0	13,0	14,6	13,4	12,1
Алюминатный с СаСl ₂	8	6,4	7,4	8,2	9,6	9,9	10,0
Алюмоферритный	4	5,0	6,9	9,8	11,2	11,7	11,8
Завода "Гигант"	2	3,8	5,4	8,1	8,7	8,6	7,9
Завода "Комсомолец"	1	3,6	5,2	6,7	7,1	7,3	7,4

В связи с тем, что на стенках скважины и обсадной колонны, а также в защемленных зонах остаются глинистая корка и раствор, они обезвоживаются. Это является причиной возникновения каналов, по которым могут перемещаться флюиды между пластами и вверх, до устья скважины.

О СКОРОСТИ ГИДРАТАЦИИ ЦЕМЕНТА

Скорость гидратации цемента является его важнейшей характеристикой, определяющей скорость твердения раствора и камня, и зависит от минералогического состава, удельной поверхности, количества и качества наполнителей, водоцементного отношения, температуры, давления, наличия замедлителей и др. Способами определения скорости гидратации цементов являются: установление количества химически связанной воды; определение количества прогидратированного цемента оптическим и рентгенографическим исследованиями.

Наибольшей скоростью гидратации обладает трехкальциевый алюминат, замедленная скорость отмечается последовательно у браунмиллерита, трехкальциевого и двухкальциевого силикатов. Кинетика гидратации цементов, при прочих равных условиях, определяется его химико-минералогическим составом.

Скорость гидратации цементов возрастает при увеличении температуры и давления. Повышение водоцементного отношения способствует увеличению скорости гидратации зерен цемента.

ТЕПЛОТА ГИДРАТАЦИИ КЛИНКЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Выделение энергии при схватывании цементных растворов связано с процессами гидролиза и гидратации цемента, но в некоторой степени объясняется поверхностными явлениями.

По количеству выделяемой при твердении теплоты основные минералы располагаются в следующем порядке (по убыванию термического эффекта): $C_3A \rightarrow C_3S \rightarrow C_4AF \rightarrow C_2S$. При этом C_3A и C_3S большую часть теплоты выделяют в первые дни твердения, в дальнейшем процесс выделения теплоты резко замедляется. Для C_4AF и C_2S в первые сроки твердения наблюдается очень малое количество выделяемой теплоты, но в дальнейшем (при нормальных условиях) этот процесс продолжается, и в поздние сроки твердения они выделяют значительные количества теплоты, хотя и меньшие по абсолютной величине, чем C_3A и C_3S . Особенно низким экзотермическим

эффектом для всех сроков характеризуется двухкальциевый силикат.

Таким образом, экзотермический эффект при твердении цементов зависит от их минералогического состава.

Выделение энергии при твердении цемента зависит от минералогического состава, температуры окружающей среды, наличия различных наполнителей (глины, песка, пуццолана и др.) и реагентов, замедляющих или ускоряющих процессы структурообразования и твердения тампонажных растворов.

§ 6. ФИЛЬТРАЦИЯ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

Процесс фильтрации, заключающийся в отделении твердых частиц дисперсной системы от дисперсионной среды при ее прохождении через пористую перегородку (фильтр), является одним из основных процессов, сопутствующих бурению скважин.

Скважина и проницаемые породы, слагающие ее стенку, представляют собой сообщающиеся сосуды, разделенные проницаемой перегородкой. Необходимость обеспечения устойчивости стенок скважины и предупреждения проникновения в нее пластовых флюидов обуславливает повышение плотности промывочных жидкостей с целью создания положительного перепада давления со стороны скважины в пласт. Под действием перепада давления происходит отфильтровывание (водоотдача) промывочной жидкости в пласт. Аналогичное явление отмечается и для тампонажных растворов. В результате фильтрации промывочной жидкости на стенках скважины отлагается фильтрационная корка, которая глинизирует стенку скважины, способствуя ее упрочению и предотвращению межпластовых перетоков. Характеристики фильтрационного процесса зависят от того, движутся (динамическая фильтрация) или покоятся (статическая фильтрация) суспензии.

Избыточная водоотдача буровых и тампонажных растворов является причиной не только различных осложнений, но и ухудшения коллекторских свойств продуктивных пластов. В связи с этим управление фильтрационными и коркообразующими свойствами буровых и тампонажных растворов представляет собой важнейшую задачу технологии бурения.

Фильтрация дисперсных систем — только гидродинамический процесс. Физико-химические свойства промывочных

жидкостей и тампонажных растворов как полидисперсных структурированных систем во многом определяют характер их водоотдачи в скважине.

Фильтрация представляет собой гидродинамический процесс движения дисперсной системы через пористую перегородку под действием перепада давления, в результате которого система разделяется на фильтрат и осадок (фильтрационную корку). Движущая сила процесса возрастает прямо пропорционально перепаду давления. Однако это условие выполняется только в том случае, если с повышением перепада давления не происходит увеличение сопротивления пористой перегородки и осадка в результате их сжатия.

Скорость фильтрации прямо пропорциональна разности давлений, возникающих по обеим сторонам фильтровальной перегородки, и обратно пропорциональна сопротивлению, испытываемому жидкостью при ее движении через поры перегородки и слой образовавшегося осадка.

Теория приводит к двум моделям процесса фильтрации: 1) фильтрация с образованием осадка на фильтровальной перегородке и 2) фильтрация с закупоркой пор фильтровальной перегородки. В первом случае твердые частицы задерживаются на поверхности фильтра, образуя осадок возрастающей толщины, во втором — частицы задерживаются лишь в порах фильтра, т.е. происходит его коагуляция.

В реальных процессах фильтрации, к которым относится фильтрация буровых и тампонажных растворов, наблюдается как закупорка пор, так и образование осадка, что обуславливается разнообразием размеров и формы частиц и пор. В начальный момент времени в поры проникают не только дисперсионная среда, но и тонкодисперсные фракции, коагулируя породы пристенного слоя скважины. При этом начинает возникать осадок из частиц более крупного размера, промежутки между которыми заполняются в дальнейшем меньшими частицами и макромолекулами полимеров-понижителей водоотдачи. В результате закупорки пор и увеличения толщины осадка сопротивление этой перегородки возрастает настолько, что водоотдача практически прекращается.

Исследования показали, что применительно к промысловым жидкостям характер фильтрационных процессов определяют в основном фильтрационная корка и особенности ее структуры.

Структура осадка зависит от гидродинамических и физико-химических факторов. К первым относятся пористость

осадка, размер составляющих его частиц, а также удельная поверхность и степень сферичности этих частиц. Ко вторым, менее изученным, следует отнести степень коагуляции или пептизации твердых частиц суспензии, содержание в ней коллоидных примесей и высокомолекулярных веществ, влияние электрокинетического потенциала, возникающего на границе раздела фаз, наличие на поверхности частиц сольватной оболочки или адсорбированных ПАВ и т.д. По мере увеличения размера твердых частиц повышается относительное влияние гидродинамических факторов, а по мере уменьшения их размера возрастает влияние физико-химических факторов.

Осадки, получаемые в процессе фильтрации, подразделяют на несжимаемые и сжимаемые. В отличие от первых пористость сжимаемых осадков уменьшается, а их гидравлическое сопротивление потоку жидкой фазы возрастает с увеличением перепада давления. Практически несжимаемы осадки из частиц песка, кристаллов карбоната кальция и бикарбоната натрия. К сжимаемым относятся осадки гидратов окисей металлов, а также осадки, состоящие из легко деформируемых агрегатов, которые образуются из первичных мелких кристаллических частиц. Способность твердых частиц или их оболочек (сольватных, из адсорбированных ПАВ) деформироваться под воздействием разности давлений может привести к их сплющиванию и закрыванию пор.

Большое влияние на процесс фильтрации оказывает вязкость дисперсионной среды. Чем меньше вязкость, тем интенсивнее идет процесс фильтрации.

Так как температура оказывает существенное влияние на вязкость жидкостей, то при прочих равных условиях повышение температуры увеличивает скорость фильтрации. Например, если фильтратом является вода, то повышение температуры от 20 до 60 °С увеличивает скорость фильтрации через несжимаемый осадок вдвое.

Разработанные теории фильтрования ограничены вследствие того, что процесс зависит от характера и свойств суспензии. В связи с этим результаты, полученные для одной суспензии, не могут быть использованы для другой. Общие уравнения фильтрации могут применяться для практических целей только после уточнения условий процесса и экспериментального определения параметров этих уравнений. Следует подчеркнуть, что эти параметры отражают природу гидродинамических и физико-химических явлений, происходящих при фильтрации данной суспензии.

Связь между перепадом давления Δp и мгновенной скоростью фильтрации w при ламинарном течении жидкости через поры определяется законом Дарси, который в дифференциальной форме имеет вид

$$w = \frac{dV}{Sdt} = \frac{\Delta p}{\mu(R_k + R_\phi)},$$

где V – объем фильтрата; S – поверхность фильтрования; τ – продолжительность фильтрования; μ – вязкость жидкой фазы суспензии; R_k – сопротивление слоя осадка, корки; R_ϕ – сопротивление фильтровальной перегородки.

Величина R_k зависит от свойств дисперсной системы, что в общем виде можно выразить следующим соотношением:

$$R_k = \alpha \frac{V\rho C}{S(1 - mC)},$$

где α – среднее удельное сопротивление осадка; ρ – плотность фильтрата; C – массовая доля частиц в суспензии, не содержащей растворенной твердой фазы; m – отношение масс влажного и сухого осадка.

Величина α в ряде случаев определяется формулой

$$\alpha = \alpha' \Delta p^n,$$

где α' – постоянная, зависящая в значительной степени от размера частиц осадка; n – коэффициент сжимаемости осадка, изменяющийся от 0 (несжимаемый) до 1 (сжимаемый).

Упрощая уравнение фильтрации в зависимости от конкретных условий и интегрируя его, получают формулы для практических расчетов.

Рассмотрим в общем виде изменение давления внутри осадка в процессе фильтрации. Если давление на свободную поверхность суспензии равно p_1 , а на свободную поверхность фильтровальной перегородки – нулю, то $\Delta p = p_1$. Это давление передается на поверхность осадка. Часть поверхности каждой частицы в осадке соприкасается с соседними частицами, а остальная часть – с жидкостью. Так как давление p_1 полностью и равномерно передается от одной частицы осадка к другой во всех слоях осадка, то давление, оказываемое на частицу соседними частицами, одинаково для каждого слоя. Статическое давление $p_{ст}$ жидкости, протекающей через поры, уменьшается пропорционально преодоленному сопротивлению от значения p_1 на границе осадка с суспензией до нуля на границе с фильтровальной перегородкой. В связи с

этим можно считать, что деформация частиц сжимаемого осадка тем больше, чем больше величина

$$\rho = \rho_1 - \rho_{ст}$$

характеризующая разницу между давлениями на участках частицы, соприкасающихся с другими частицами и жидкостью. Величина ρ равна нулю для частиц на границе с суспензией и достигает значения ρ_1 для частиц на границе с фильтровальной перегородкой.

Изменение давления внутри сжимаемого осадка приводит к изменению пористости. При этом уменьшение пористости осадка, а следовательно, и увеличение его удельного сопротивления происходит в направлении от границы с суспензией к границе с фильтровальной перегородкой. Экспериментально установлено, что градиент статического давления жидкости, а следовательно, и градиент ρ увеличиваются в направлении к фильтровальной перегородке.

При решении некоторых задач фильтрации дисперсных систем пренебрегают сопротивлением фильтрационной перегородки вследствие его малости по сравнению с сопротивлением осадка. Методика измерения фильтрационных свойств промывочных жидкостей и тампонажных растворов обычно основана на этих предпосылках, что достаточно хорошо соответствует реальному процессу в скважине.

Удельное сопротивление корки (осадка) определяет ее толщину, обводненность пристволенной зоны скважины, а также гидродинамику процесса промывки и цементирования скважины. В связи с этим следует указать на некоторые факторы, влияющие на удельное сопротивление осадка.

Удельное сопротивление осадка быстро увеличивается с уменьшением размера составляющих его частиц. Агрегация частиц в результате добавления в суспензию неорганических солей или высокополимерных синтетических полиэлектролитов уменьшает удельное сопротивление осадка. Наличие двойного электрического слоя на поверхности твердых частиц суспензии также повышает удельное сопротивление осадка. Это связано не только с возможностью пептизации частиц, но и с уменьшением эффективного сечения пор в результате образования неподвижного слоя жидкости у их стенок или обратного электроосмотического потока жидкости (возникновение потенциала протекания).

С уменьшением толщины двойного электрического слоя понижается величина удельного сопротивления, так как это явление способствует агрегации частиц.

Применение поверхностно-активных веществ и электролитов, снижающих значение электрокинетического потенциала до изоэлектрической точки, существенно увеличивает скорость фильтрации. Следовательно, факторы, повышающие электрокинетический потенциал частиц промывочных жидкостей и тампонажных растворов, способствуют снижению их водоотдачи.

Следует отметить, что проницаемость осадка, измеренная по отношению к различным флюидам, различна. Результаты, полученные при исследовании осадка, состоящего из частиц чистого каолинита размерами меньше 10 мкм, показали, что при одинаковой пористости проницаемость этого осадка по отношению к воде и органическим жидкостям (метанол, ацетон, диоксан, циклогексан) значительно меньше его проницаемости по отношению к азоту. При одинаковой пористости проницаемость каолинита уменьшается с увеличением полярности фильтруемой жидкости. Это объясняется большей степенью диспергирования частиц каолинита в суспензиях под действием жидкостей с большей полярностью.

Удельное сопротивление осадка значительно повышается, если на поверхности его частиц адсорбированы макромолекулы веществ, которые способны создать вокруг частицы гелеобразную оболочку. Частицы, окруженные такой оболочкой, наиболее полно закупоривают поры.

В связи с этим накопление даже тонкого слоя осадка практически предотвращает отфильтровывание жидкой фазы из системы. Удельное сопротивление осадка также повышается в том случае, если содержащиеся в нем частицы образуют коагуляционно-тиксотропную структуру. Протекания свободной жидкости через такую структуру практически не происходит.

Следует отметить, что именно высокодисперсность глин и способность их к коагуляционно-тиксотропному структурообразованию обуславливают возможность существования водонепроницаемых горизонтов. Неструктурированные системы (пески) проницаемы независимо от толщины слоя.

В связи с тем, что на фильтрацию суспензий большое влияние оказывают дисперсность частиц, их лиофобность, особенности коагуляционной структуры и другие физико-химические факторы, то водоотдача этих систем является их важнейшей характеристикой.

Изучение устойчивости дисперсных систем методом фильтрационного анализа впервые введено В. Оствальдом. В дальнейшем этот метод получил развитие в работах И.И. Жукова

и его учеников при исследовании влияния электролитов на коагуляцию каолиновых суспензий.

§ 7. ФИЛЬТРАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА БУРОВЫХ ПРОМЫВочНЫХ И ТАМПОНАЖНЫХ РАСТВОРОВ

Водоотдача буровых растворов оказывает значительное влияние на технологический цикл бурения и дальнейшую службу скважины.

Такая рыхлая корка, возникшая в статических условиях, затрудняет спускоподъемные операции, способствует прихватам бурильного инструмента. Глинистая корка препятствует качественному проведению цементировочных работ.

Толстая фильтрационная корка отрицательно сказывается на добыче нефти и газа. Однако признано, что на снижение дебита скважины глинистые растворы действуют менее пагубно, чем безглинистые, и еще менее, чем водные растворы коллоидных веществ. При этом наряду с закупориванием пор пласта отрицательное влияние оказывает набухание глинистого материала в продуктивных песчаниках.

Изменение физико-химического состояния буровых растворов и контактирующих с ними горных пород тесно связано с фильтрационными свойствами применяемых растворов. Уменьшение гидратации пород, обуславливающее сохранение их устойчивости, зависит от скорости и глубины проникновения фильтрата. Проницаемость фильтрационной корки бурового раствора с водоотдачей до 15 мл за 30 мин в $10^3 - 10^4$ раз меньше проницаемости продуктивных пластов.

На значение фильтрации и толщину корки большое влияние оказывает циркуляция бурового раствора. В период динамической фильтрации выделяется от 70 до 90 % всего фильтрата, т.е. всегда больше, чем в статических условиях.

Водоотдача и коркообразующие свойства буровых растворов, а также основные факторы, изменяющие этот параметр, достаточно полно описаны в литературе. При этом подтверждаются общие закономерности фильтрации дисперсных систем. Так, проницаемость гелеобразной фильтрационной корки из частиц дисперсной фазы тем меньше, чем выше степень дисперсности твердой фазы и активнее реагент-стабилизатор (УЦР, КМЦ, гипан), уменьшающий свободное пространство между частицами. Коагуляция системы увеличивает водоотдачу. Резко меняется водоотдача с повышением температуры. Повышение температуры ведет к уменьшению

вязкости дисперсионной среды и ускорению ряда химических реакций, следствием которых может быть коагуляция частиц дисперсной фазы. Перепад давления также влияет на водоотдачу. С его увеличением корка сжимается, ее проницаемость уменьшается, особенно при образовании корки из анизодиаметрических глинистых частиц.

Представляет интерес более подробно рассмотреть некоторые особенности фильтрации буровых промывочных жидкостей.

При исследовании буровых растворов обычно пренебрегают сопротивлением фильтра. Тогда мгновенная скорость v фильтрации при постоянной толщине h фильтрующего осадка (корки), известной вязкости среды μ и площади фильтра S характеризуется уравнением

$$\frac{dv}{d\tau} = k_{\text{пр}} S \frac{\Delta p}{\mu h},$$

где $k_{\text{пр}}$ — коэффициент проницаемости, зависящий от свойств осадка, $k_{\text{пр}} = 1/\alpha$.

Фильтрация в скважине осуществляется как при движении промывочных жидкостей, так и при их покое. В первом случае на стенке возникает равновесный слой осадка, толщина которого при прочих равных условиях определяется скоростью потока жидкости. В этих условиях применимо уравнение стационарной фильтрации. Тогда при постоянных h_0 и Δp_0 скорость фильтрации

$$\frac{dv}{d\tau} = K_0 = \text{const.}$$

В системе координат τ и v этот закон выражается прямыми, проходящими через начало координат, угловой коэффициент которых равен K_0 .

Решение уравнения фильтрации при переменном h (нестационарная фильтрация) приводит к выводу, что количество отфильтровавшейся жидкости V за время τ определяется равенством

$$V = \alpha \tau^{1/2},$$

где α — коэффициент нестационарной фильтрации, учитывающий свойства фильтрационной корки и вязкости дисперсионной среды.

Приведенное уравнение позволяет вычислить водоотдачу системы V_2 за любой промежуток времени, если известно ее значение V_1 за любой другой промежуток

$$V_2 = V_1 \sqrt{\tau_2 / \tau_1}.$$

Величина α может быть оценена из уравнения

$$\alpha = \sqrt{2A} = \sqrt{2k'_{\text{пр}} \frac{\Delta p}{\alpha'' C} \frac{1}{\mu} S_0},$$

где $k'_{\text{пр}}$ — коэффициент проницаемости; α'' — коэффициент рыхлости осадка, равный отношению высоты к массе осадка; C — концентрация дисперсной фазы в суспензии; μ — вязкость среды; S_0 — площадь фильтра.

Фильтрационный слой следует характеризовать постоянной φ или значениями коэффициентов проницаемости $k'_{\text{пр}}$ и рыхлости α'' :

$$\varphi = \log k'_{\text{пр}} \log \alpha''.$$

Вильямсом и Кенноном для нестационарной фильтрации буровых растворов предложено уравнение

$$\frac{V}{A} = \sqrt{m\tau + C^2} - C,$$

где

$$m = \frac{2\rho^{1-n}}{\mu\nu R'(1-S)}; C = \frac{\rho'(\rho S)}{\sqrt{R'}\rho^n}; R' = \frac{R}{\rho^n};$$

V — общий объем фильтрата; τ — время; S — площадь фильтра; ν — объем осадка на 1 мл фильтрата; n — коэффициент сжимаемости корки; R — коэффициент сопротивления корки; ρ' — коэффициент сопротивления фильтровальной основы с содержащимся в ней осадком; R' — коэффициент, не зависящий от давления (для сильно фильтрующихся растворов $R' = 10^3$, а для минимальной фильтрации $R' = 10^6$, введение NaCl , $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и утяжелителей понижает R' , т.е. увеличивает водоотдачу); m , C , n — коэффициенты, определяемые графически.

Приведенная выше зависимость отражает обусловленность кинетики фильтрации сопротивлением, сжимаемостью и проницаемостью глинистых корок под влиянием химической обработки, инертных добавок и высококоллоидных глин.

Поскольку фильтрация буровых растворов определяется и проницаемостью пород (фильтра), то предпринимались попытки учесть этот фактор. А.А. Линевским установлено, что глинистый раствор проникает в пласт не более чем на

2–4 см, а проведенными позднее исследованиями Скремпа и Кеннона при фильтрации через пески различной крупности установлена зона от 2,5 до 37 мм. При этом утверждается, что основным фильтрационным барьером является часть породы толщиной 6–8 мм, насыщенная проникшим глинистым раствором. Проникновение утяжеленного баритом раствора в тонкозернистый песок при 13,5 МПа Парсонсом совсем не отмечается.

Кольматация проницаемых пород определяет кинетику фильтрации. Роль кольматации показана в уравнении Рута–Кармана, в котором начальный объем выделения фильтрата соответствует сопротивлению фильтрующей основы. Кольматацией обусловлено и уменьшение размера частиц к верхнему слою глинистой фильтрационной корки.

В.С. Баранов установил довольно точное совпадение кинетики статической фильтрации с уравнением Рута:

$$(V + V_0)^2 = K(\tau + \tau_0),$$

где V – объем фильтрата, необходимый для образования корки, сопротивление которой равно сопротивлению фильтровальной бумаги; V_0 – объем фильтрата; τ , τ_0 – время фильтрации объемов V и V_0 соответственно (τ_0 – теоретическое значение); K – постоянная.

Исходя из условий лучшей воспроизводимости результатов фильтрации и возможности характеристики образующейся при фильтрации корки, В.С. Баранов применил в качестве фильтрующей основы бумажный фильтр. Установлено также, что с искусственными образцами воспроизводимость получается лучшая, чем с естественными кернами.

В.С. Барановым подтвержден вывод Рута о линейной зависимости изменения удельного сопротивления корки от перепада давления

$$R = R_0 + b\Delta p,$$

где R – удельное сопротивление фильтрационной корки; b – угловой коэффициент; Δp – перепад давления.

Величины R_0 и b определяются характером химической обработки бурового раствора и сжимаемостью фильтрационной корки. Тангенс угла наклона b гораздо больше для корок из растворов с ССБ или СЦЭ и меньше для случая обработки УЩР или пирофосфатом натрия.

При малых значениях R_0 сжимаемость фильтрационной корки определяется в основном тангенсом угла наклона. Установлено, что такая усложненная зависимость определяется

структурой глинистой корки, зависящей от типа применяемого реагента. Корки с УЦР несжимаемы, корки с ССБ имеют повышенные значения критических давлений, корки с СЦЭ имеют весьма высокие критические давления.

Добавки барита упрочняют фильтрационную корку, создавая опасность прихвата, и повышают водоотдачу, что объясняется увеличением содержания несжимаемых инертных частиц по сравнению с пластифицирующими глинистыми агрегатами.

Для растворов, образующих несжимаемые фильтрационные корки, характерна зависимость изменения свойств не от абсолютной величины давления, а от его перепада. Существенные изменения наблюдаются при перепадах давления до 5–6 МПа, а большие значения (10–80 МПа) соответствуют уже условиям гидроразрыва пласта.

Фильтрационные корки обнаруживают значительную прочность, которую обычно оценивают величиной сдвигающего усилия. Прочность корок уменьшается при добавлении в дисперсии нефти и коагулирующих электролитов. Несмотря на повышенную влажность высокую прочность имеют корки из систем, содержащих УЦР. Увеличенным сопротивлением сдвигу характеризуются нижние слои корок, сформированные из растворов, обработанных ССБ. Значение напряжения сдвига корок не зависит от продолжительности фильтрования растворов.

Высокие температуры существенно изменяют водоотдачу промывочных жидкостей. Однако несмотря на важность управления фильтрационными свойствами этих систем с учетом высоких температур в настоящее время весьма ограничено число исследований, посвященных данной проблеме. Это обусловлено отсутствием достаточно надежных серийных приборов для оценки водоотдачи при повышенных температурах. Созданный для этих целей прибор УИВ-2 проходит испытания. С его помощью можно будет измерять статическую водоотдачу при перепаде давления до 5 МПа и температурах до 200 °С.

В России изучению статической фильтрации при высоких температурах положили начало работы В.С. Баранова и Р.И. Шищенко. При высоких температурах значения статической водоотдачи различны. Оптимальной считают водоотдачу, равную 20–30 мл за 30 мин при температуре 200 °С. При обработке КССБ глинистая промывочная жидкость с добавкой 15 % хлористого натрия при температуре 200 °С имеет водоотдачу 13,8 см³. Однако добавки реагентов позво-

ляют регулировать ее величину. Известно применение для бурения скважины с реальной опасностью обводнения промышленной жидкости со статической водоотдачей 0 и 3,2 мл при температуре 120 – 148,9 °С соответственно.

Попытки максимально приблизить условия эксперимента к натурным обусловили создание приборов для определения водоотдачи в динамических условиях и аппаратуры, рассчитанной на высокие давления (50–100 МПа) и температуру (200–300 °С), что, с одной стороны, увеличивало объем информации о свойствах буровых растворов, а с другой – усложняло методику исследования. В.С. Баранов в своих работах обосновал верхний предел перепада давления (5 МПа), который целесообразно использовать в экспериментальных исследованиях.

Водоотдача бурового и цементного растворов в скважине чаще всего происходит через кольматированный пристеночный слой и корку, уже сформированную из этого раствора или предшествовавшего ему. Неудаляемость корки, особенно в начальный период после смены раствора, обуславливает необходимость учета возможных изменений фильтрационных и вообще физико-химических характеристик как корки-предшественницы, так и сменяющего раствора.

С целью получения наиболее общих представлений о данном явлении в б. ВНИИКРнефть была исследована фильтрация различных промысловых жидкостей через корки, предварительно сформированные из других систем. Было выявлено, что водоотдача сменяющей жидкости зависит как от проницаемости обеих корок, так и от коагулирующего (пептизирующего) влияния ее фильтрата на корку жидкости-предшественницы.

Возникновение фильтрационной корки и кольматация пристеночной зоны в процессе фильтрации могут быть причиной осмотических перетоков между скважиной и пластом. При этом направление таких перетоков может не совпадать с направлением фильтрации, так как оно определяется составом жидкостей по обе стороны полупроницаемой перегородки. Наличие таких перетоков может служить причиной различных осложнений.

Попытки учета осмотического давления рассматривались как возможная причина образования каверн. запатентован способ регулирования свойств буровых растворов при проходке обваливающихся сланцев путем добавления водорастворимых солей для снижения осмотического давления между буровым раствором и пластовой жидкост-

тью. Однако механизм осмоса в скважине еще полностью не раскрыт.

Р.М. Хасаев и Р.А. Халилова экспериментально обнаружили явление осмоса, возникающее между промывочной жидкостью и водой, разделенными микрофильтровальной воронкой. Распространяя результаты опытов на условия в скважине, авторы полагают, что перепад давления в пристволенной зоне можно рассчитать по формуле

$$p = p_1 + p_2 - (p_{\text{осм}} + p_{\text{пл}}),$$

где p_1 , $p_{\text{осм}}$, $p_{\text{пл}}$ — гидростатическое, осмотическое и пластовое давление соответственно; p_2 — потери давления в кольцевом пространстве.

В.Ю. Шеметовым предпринята попытка учесть своеобразие полупроницаемой перегородки, которой являются кольматированный слой и глинистая корка. Структура и состав корки и кольматированного слоя, возможность проникновения через них фильтрата раствора под действием переменного перепада давления и связанное с этим постепенное модифицирование их по направлению потока позволяют считать такую перегородку активной, несовершенной и гетерокапиллярной. Результирующая величина осмотического давления определяется сочетанием и концентрацией электролитов (низкомолекулярных и высокомолекулярных) и водорастворимых веществ по обе стороны такой лабильной перегородки, а также ее полупроницаемостью и активностью по отношению к каждому растворенному веществу в обеих жидкостях.

Следовательно, существование явлений осмоса в скважине позволяет предполагать множество возможных случаев сложных перетоков через корку и кольматированный слой, а также изменения величин и градиентов перепада давления между промывочной и пластовой жидкостями. Проявление этих эффектов может быть различным вдоль ствола скважины и меняться при изменении технологического процесса.

Теория капиллярного осмоса позволяет найти объяснение многим явлениям, а главное, в отличие от первой и второй теорий осмоса (Вант-Гоффа — Фика) учесть, что в результате перемены знака адсорбции может измениться направление осмотического потока (случай аномального осмоса).

Анализ приведенных закономерностей для рассматриваемого случая позволяет сделать ряд обобщений. Так, добавление различных электролитов, применяемых для регулирования

ния технологических свойств промывочных жидкостей, изменяет осмотические свойства не только из-за непосредственного влияния на разность ζ -потенциалов, но и обуславливает увеличение радиуса и числа пор.

Поскольку объемная скорость капиллярного осмоса пропорциональна квадрату, а скорость вязкого течения — четвертой степени радиуса капилляра (закон Пуазейля), то при сочетании узких и широких капилляров возможно преобладание капиллярно-осмотического скольжения над вязким течением (случай аномального осмоса). Возникновение пуазейлевского течения противоположного направления в более широких капиллярах обязано созданию у их концов препятствия (но не перепада гидростатического давления) при развитии осмотического тока соответствующего направления. В скважине существование такого препятствия обеспечивается анизотропностью свойств полупроницаемой перегородки, состоящей из корки и кольматированного слоя. В зависимости от состава промывочной жидкости и пластовой воды, а также свойств глинистой корки могут существовать перетоки из скважины в пласт и из пласта в скважину, обусловленные осмотическими эффектами.

Экспериментальные работы, проведенные В.Ю. Шеметовым, подтвердили существование заметных осмотических перетоков через фильтрационную корку и ее избирательные свойства.

Исследовать и регулировать водоотдачу тампонажных растворов стали сравнительно недавно. Уравнения фильтрации для этих систем аналогичны приведенным выше для буровых растворов.

Тампонажные растворы имеют высокую водоотдачу, что может быть причиной осложнений при креплении скважин.

Для оценки водоотдачи цементных растворов предложены следующие параметры: 1) начальная скорость водоотдачи — отношение объема фильтрата, равного 25 % объема воды затворения, ко времени его выделения; 2) предельная водоотдача — отношение общего объема фильтрата к объему воды затворения (в %); 3) период водоотдачи — общее время процесса отфильтровывания жидкой фазы из цементного раствора.

Скорость водоотдачи зависит от длительности предварительного перемешивания цементного раствора, так как продолжительность и интенсивность перемешивания определяют количество мелких и мельчайших частиц в цементном растворе, которые лучше закупоривают поры фильтра.

Для снижения водоотдачи цементных растворов применяются бентонит, гипан, сульфозифирцеллюлоза, КМЦ, КМОЭЦ и другие вещества. При введении гипана в цементный раствор значительно ускоряется процесс пептизации цементных зерен, растёт суммарная поверхность гидрофильных частиц. Свободная вода, содержащаяся в цементном растворе, интенсивно расходуется на формирование сольватных оболочек вокруг вновь образующихся мельчайших цементных зерен. Характер процесса пептизации зависит от количества введенного гидрофильного ПАВ — гипана. При малой концентрации гипана (около 0,3 %) в цементном растворе в результате пептизации цементных зерен наступает такой момент, когда введенного количества реагента недостаточно для стабилизации всех вновь образующихся частиц. Это приводит к быстрому образованию и упрочнению коагуляционной структуры, процесс пептизации замедляется, а содержащуюся в растворе свободную воду можно удалить в виде фильтрата.

Если введенного количества гипана (более 0,5 %) достаточно для стабилизации всех вновь образованных частиц цемента, то большая часть избыточной воды в растворе почти полностью расходуется на формирование сольватных оболочек. Объем свободной воды резко сокращается, и скорость выделения фильтрата из раствора снижается. Снижению скорости водоотдачи способствуют также уплотнение цементной корки и значительное уменьшение проницаемости ее в результате закрытия мелких пор цепочками молекул гипана.

Глинистая корка существенно замедляет процесс отфильтровывания жидкой фазы из цементного раствора. Так, объем фильтрата, выделившегося через глинистую корку из неподвижного цементного раствора за 30 мин при перепаде давления 2,5 МПа, более чем в 2 раза меньше объема фильтрата, выделившегося из того же раствора через чистую поверхность песчаного фильтрата даже при меньшем перепаде давления. Скорость выделения фильтрата тем меньше, чем больше удельная поверхность твердой фазы при одинаковой консистенции растворов.

Водоотдача цементного раствора, затворенного на эмульсии типа "вода в нефти", практически равна нулю, поэтому его можно использовать для цементирования скважин, где продуктивные пласты особенно восприимчивы к загрязнению и проницаемость коллектора снижается под влиянием небольшого количества фильтрата, поступающего из цементного раствора.