

Глава 3

Î àáàäé-î àà àóöëääàö éëçéçõ Ñöâëíçàü êöäéöçíéç-êöèì àüí éêéç íöï çéãééàóöëääàì ëçéâëíç Àì êéçõï èêéàõçéóçõï à íäàèéçäüçõï êäëíçéêéç

§ 1. ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

Электрические свойства буровых и тампонажных растворов исследованы еще недостаточно, что обусловлено, по-видимому, сложным составом этих дисперсий. Однако в промышленности уже широко используют технологические процессы, осуществление которых оказалось возможным только благодаря наличию электрических свойств в дисперсных системах.

СТРОЕНИЕ ДВОЙНОГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО СЛОЯ

Наличие нескомпенсированного заряда на поверхности дисперсных частиц, а также полярность молекул дисперсионной среды и существование в ней ионов растворенных веществ обуславливают возможность возникновения двойного электрического слоя вокруг этих частиц. Наличие у частиц дисперсной фазы электрического заряда впервые было обнаружено в 1808 г. российским ученым Ф.Ф. Рейсом при изучении глинистой пасты.

Возникновение заряда на поверхности дисперсных частиц и сопутствующие этому электрические явления обычно связывают с избирательной адсорбцией одного из ионов электролита, находящегося в дисперсионной среде, либо с ионизацией поверхностных молекул вещества.

Появление нескомпенсированного заряда на поверхности глинистых частиц может быть вызвано различными причинами. Механическое нарушение кристаллической решетки

глинистых частиц по их краям — одна из таких причин. Диспергирование глинистых частиц в процессе бурения или в механических диспергаторах приводит к дальнейшему нарушению связей вокруг краев алюмокремниевых структурных единиц и повышению нескомпенсированности зарядов. Другая причина появления этих зарядов — изоморфное замещение внутри кристаллической решетки глинистых минералов. Среди возможных многочисленных замещений следует отметить замещение Si^{4+} на Al^{3+} в тетраэдрическом слое и взаимное замещение Mg^{2+} , Fe^{3+} и Al^{3+} в октаэдрическом слое.

Возникший заряд структурной ячейки полностью или частично уравнивается адсорбированными катионами. Поскольку в октаэдрических слоях заряды действуют на большие расстояния, чем в тетраэдрах, то с последними катионы связаны наиболее прочными силами.

Заряд частиц может быть различным. К положительно заряженным частицам относятся, например, гидроокиси металлов Fe, Al, Cr, а также основные красители, в том числе и метиленовая голубая, используемая при анализе "коллоидальности" глин. Примерами отрицательно заряженных частиц являются частицы глин, почв, торфа, цемента и шлаков; золи металлов Au, Cu, Cd, Pb; сульфиды металлов As, Sb, Pt, Sn; пентаокись ванадия, кремниевая кислота, кислотные красители, крахмал и др.

В дисперсной системе на границе раздела двух фаз различного химического состава обычно происходит перераспределение электрического заряда, связанное с переходом заряженных частиц (ионов, электронов) из одной среды в другую. В связи с этим возникает заряд на поверхности одной фазы и равный ему, но противоположный по знаку заряд в другой фазе. Это приводит к появлению двойного электрического слоя на границе раздела фаз.

Глинистые частицы в сухом виде электронейтральны, так как анионы алюмосиликатного ядра полностью компенсируются положительными ионами. В водной среде, для которой характерна большая диэлектрическая постоянная, связь катионов с алюмосиликатным ядром ослабевает, и они легко диссоциируют от поверхности частиц, в результате чего и образуется двойной электрический слой.

На рис. 3.1 схематически показано образование двойного слоя на примере золя двуокиси кремния. При взаимодействии с водой молекулы, находящиеся на поверхности, гидратируются и образуют кремнекислоту, которая диссоциирует по уравнению

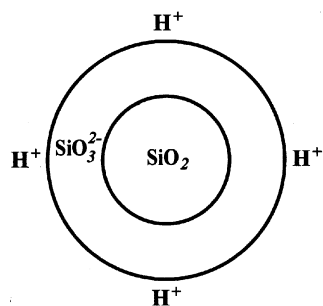


Рис. 3.1. Схема образования двойного электрического слоя золя двуокиси кремния

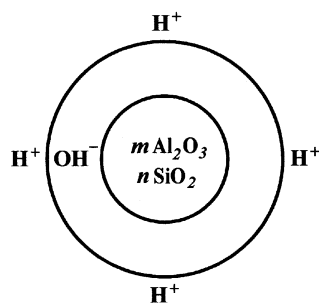


Рис. 3.2. Схема образования двойного электрического слоя вокруг глинистой частицы

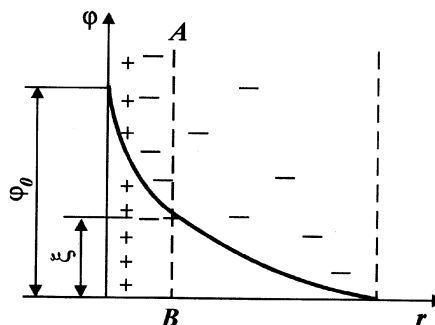


Ионы SiO_3^{2-} (потенциалопределяющие) обуславливают отрицательный заряд поверхности (поверхностный заряд), а катионы H^+ (противоионы) переходят в раствор, образуя второй слой двойного электрического слоя.

Строение двойного электрического слоя глинистой частицы схематически показано на рис. 3.2. Гидроксильные ионы на поверхности частицы обуславливают ее отрицательный заряд. Ионы водорода составляют положительную обкладку двойного электрического слоя. При этом, по-видимому, возможны и явления, рассмотренные выше для двуокиси кремния. Наличие в поверхностном слое глинистых частиц тех или иных ионов, которые способны образовывать сольваты, обуславливает ряд свойств глин и глинистых дисперсий (вязкость, набухание, ионный обмен и т.д.).

В настоящее время строение двойного электрического слоя достаточно изучено. Первой и наиболее простой теорией строения этого слоя была теория Гельмгольца—Перрена, согласно которой двойной слой рассматривается как плоский конденсатор с расстоянием δ между обкладками. Потенциал в таком слое падает очень круто. Величина поверхностного заряда, как это следует из известной формулы для плоского конденсатора, прямо пропорциональна диэлектрической проницаемости среды ϵ , находящейся между прокладками, и разности потенциалов ϕ_0 между дисперсной фазой и раствором. На рис. 3.3 дана схема такого двойного электрического слоя, где отрицательный заряд имеет твердая поверхность. Следует отметить, что общий скачок потенциала в таком слое является в то же время и скачком потенциала между

Рис. 3.3. Схема двойного электрического слоя и падения потенциала по Гуи—Чэпмену



твёрдой фазой и раствором, т.е. носит чисто термодинамический характер.

Теория Гельмгольца—Перрена не объясняет многих явлений в дисперсных системах и теперь имеет только исторический характер. Основным ее недостатком является малая, приближающаяся к молекулярным размерам, толщина двойного слоя. Это, в частности, не позволяет объяснить электрокинетические явления, которые связаны с перемещением твёрдой и жидкой фаз относительно друг друга.

Согласно теории Гуи—Чэпмена, противоионы не могут быть сосредоточены только у межфазной поверхности, а должны быть также рассеяны и в жидкой фазе на некотором расстоянии от границы раздела. Структура двойного электрического поля определяется совместным воздействием на противоионы электрического поля заряженной поверхности твёрдой частицы и теплового движения. Электрическое поле притягивает противоионы к границе фаз, а тепловое движение рассеивает их в объеме жидкой фазы. С увеличением расстояния от фазовой границы сила электрического поля ослабевает, в связи с чем концентрация противоионов падает и становится равной их концентрации в объеме жидкой фазы. Следует отметить, что концентрация ионов того же знака, что и адсорбированные поверхностью ионы (потенциалопределяющие), уменьшается с приближением к границе раздела фаз. Таким образом, теория Гуи—Чэпмена объясняет возникновение диффузного слоя противоионов, находящегося в динамическом равновесии. Для такого двойного электрического слоя характерен постепенный переход от потенциала одной фазы до потенциала другой.

Теория Гуи—Чэпмена позволяет объяснить не только электрокинетические явления, но и различие электрокинетического и термодинамического потенциалов. Плоскость

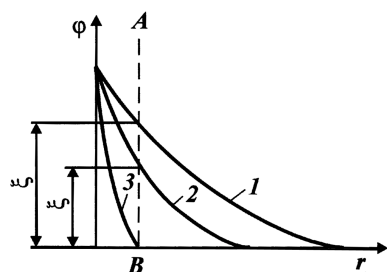


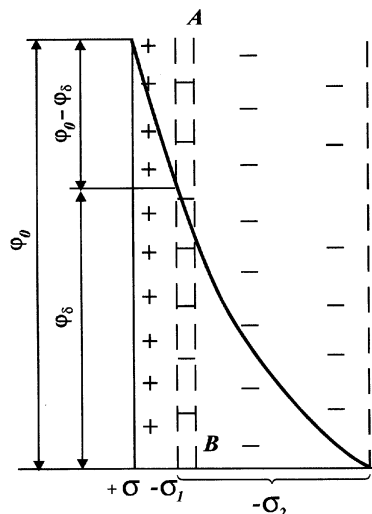
Рис. 3.4. Влияние введения возрастающих количеств индифферентного электролита на величину электрокинетического потенциала (количество электролита увеличивается от кривой 1 к кривой 3)

скольжения AB при относительном перемещении твердой и жидкой фаз лежит внутри двойного электрического слоя, где потенциал отличен от потенциала другой фазы. Этот потенциал (ζ -потенциал), называемый электрокинетическим и соответствующий заряду σ части диффузного слоя, является частью всего потенциала и определяет электрокинетические свойства дисперсных систем.

Различие между электрокинетическим и термодинамическим потенциалами наиболее отчетливо проявляется при добавлении в систему индифферентных электролитов. С увеличением концентрации электролита толщина диффузного слоя уменьшается в связи с тем, что для компенсации потенциалопределяющих ионов требуется всегда одно и то же эквивалентное количество ионов противоположного знака (рис. 3.4). Сжатие двойного электрического слоя обуславливает изменение распределения в нем потенциала, а следовательно, изменение и величины ζ -потенциала. В пределе диффузный слой может сжаться до моноионного слоя и превратиться тем самым в слой Гельмгольца—Перрена. В этом случае плоскость скольжения находится на большем расстоянии, чем толщина двойного слоя, и ζ -потенциал становится равным нулю. Термодинамический потенциал при добавлении электролита практически не меняется.

Наряду с достоинствами теория Гуи—Чэпмена имеет и ряд недостатков. С ее помощью невозможно выявить причины расхождения экспериментально и теоретически найденных значений емкости двойного электрического слоя. Трудно объяснить явления перемены знака электрокинетического потенциала при введении в систему электролита с многовалентным ионом, заряд которого противоположен по знаку заряду дисперсной фазы, а также причину различного влияния ионов одинаковой валентности на двойной электрический слой.

Рис. 3.5. Схема двойного электрического слоя по Штерну



Эти и другие затруднения в значительной мере преодолены теорией Штерна, предложенной в 1924 г. и являющейся развитием двух предыдущих теорий.

Согласно теории Штерна о строении двойного электрического слоя, необходимо учитывать следующие факторы: 1) реальные ионы имеют определенные объемы, и их центры находятся на расстояниях, не менее ионных радиусов от поверхности раздела фаз; 2) на малом расстоянии взаимодействие ионов с твердой фазой обусловлено действием не только электрического поля, но и молекулярных (адсорбционных) сил. Схематическое строение двойного электрического слоя по Штерну представлено на рис. 3.5.

По теории Штерна первый слой или несколько первых слоев противоионов притягиваются к стенке под действием электрического поля и адсорбционных сил (гельмгольцевский или штерновский слой). Остальные противоионы, компенсирующие заряд потенциалопределяющих ионов, образуют диффузную часть двойного слоя (слой Гуи).

Полное падение потенциала складывается из падения потенциала φ_δ в диффузной части двойного слоя и разности потенциалов $\varphi_0 - \varphi_\delta$ между обкладками конденсатора (φ_0 — разность потенциалов между дисперсной фазой и дисперсионной средой). Поскольку расстояние границы скольжения АВ от поверхности раздела фаз может несколько превышать величину δ , то потенциал φ_δ на границе слоя Гельмгольца и слоя Гуи не всегда равен ζ -потенциалу.

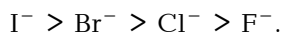
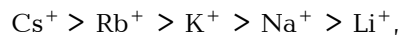
При введении электролитов в систему согласно теории Гуи – Чэпмена слой Гуи сжимается, а ζ -потенциал падает.

Распределение противоионов в двойном электрическом слое, по теории Штерна, в значительной степени зависит от их природы. При наличии противоионов различной валентности диффузный слой тем тоньше, а электрокинетический потенциал тем меньше, чем выше валентность иона. При наличии противоионов одинаковой валентности толщина двойного электрического слоя определяется специфической адсорбционной способностью ионов, обусловленной их поляризуемостью и гидратацией (или истинным радиусом ионов). Чем больше поляризуемость иона, тем меньше толщина двойного электрического слоя, так как при этом возникают дополнительные адсорбционные силы между твердой фазой и наведенным диполем. Кроме того, ион может ближе подойти к поверхности.

Гидратация ионов уменьшается с увеличением их истинного радиуса. В связи с этим уменьшение гидратации способствует сжатию двойного электрического слоя.

Исследования Енни и Рейтемейера отрицательно заряженных частиц водной суспензии глины, содержащей одно- и двухвалентные противоионы, показали, что в соответствии с теорией способность уменьшать электрокинетический потенциал возрастает в ряду одновалентных ионов от Li^+ к Cs^+ , а в ряду двухвалентных – от Mg^{2+} к Ba^{2+} .

Поляризуемость анионов обычно выше, чем катионов, что обусловлено большим размером первых и, следовательно, их деформируемостью. В связи с этим чаще всего на поверхности твердой фазы возникает отрицательный заряд. Одновалентные катионы и анионы по способности к поляризации располагаются в ряды:



Теория Штерна объясняет и явление перезарядки поверхности твердой фазы при введении в систему многовалентных ионов, поскольку учитывает их большую адсорбируемость, связанную с поляризуемостью.

ЭЛЕКТРОКИНЕТИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ В ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМАХ И СТРОЕНИЕ МИЦЕЛЛЫ

Явления, связанные с передвижением частиц или жидкости под воздействием разности потенциалов, или, наоборот, воз-

никновение разности потенциалов при передвижении частиц или жидкости, получили название электрокинетических явлений.

Перенос частиц в электрическом поле называется электрофорезом или катафорезом. Скорость такого переноса тем выше, чем больше приложенная разность потенциалов и диэлектрическая проницаемость среды, и тем меньше, чем выше вязкость среды.

Перемещение жидкости под действием электрического поля названо электроосмосом или электроэндоосмосом. При этом, как показал Видеман в 1852 г., количество жидкости, прошедшей через капилляры пористой диафрагмы, пропорционально силе тока и при постоянной силе тока не зависит от площади сечения или толщины диафрагмы.

Потенциал седиментации (эффект Дорна) обнаруживается при оседании частиц в жидкости, если в нее поместить два электрода на разной глубине. Это явление обратное электрофорезу.

Потенциал протекания (эффект Квинке) возникает при протекании жидкости через пористую перегородку, спереди и сзади которой помещены электроды.

Возникновение электрокинетических явлений связано с наличием противоположных зарядов на поверхности твердой фазы и в жидкости. При действии электрического поля на частицы, несущие двойной электрический слой, происходят явления, напоминающие электролиз. Частица с частью диффузного слоя, противоположного только частично компенсируют ее заряд, движется к одному электроду, а остальные противоположные — к другому электроду, имеющему противоположный им заряд. Плоскости скольжения внутри жидкой фазы соответствует электрокинетический потенциал, который и определяет электрокинетические явления.

Наиболее полно изучены явления электрофореза и электроосмоса, поскольку измерение электрофоретической подвижности или скорости электроосмотического переноса позволяет наиболее просто вычислить весьма важную характеристику дисперсных систем — ζ -потенциал. Так, известное уравнение Смолуховского связывает скорость электрофоретического переноса v с величиной ζ -потенциала:

$$v = \frac{\varepsilon \zeta H}{4\pi\eta},$$

где ε — диэлектрическая проницаемость среды; η — вязкость жидкости; H — градиент потенциала.

Способность коллоидно-дисперсных систем обычно сравнивают по величине электрофоретической подвижности

$$v_0 = v/H.$$

Указанная формула применима и для расчетов электроосмоса.

При выводе формулы Смолуховского сделаны некоторые упрощения и не вполне обоснованные допущения, что приводит к некоторому несоответствию величин, определенных экспериментально и теоретически. В частности, теорией не предусмотрено, что вследствие повышенной концентрации ионов в двойном электрическом слое значения ϵ и η могут быть иными, чем в дисперсионной среде. Кроме того, согласно выводам Б.В. Дерягина, вязкость жидкости у твердой поверхности может быть увеличена. Следует также учитывать, что ϵ и η являются макроконстантами вещества, и использование их для характеристики явлений в слоях молекулярной толщины является не вполне строгим. Однако даже при этих недостатках оценка электрокинетического потенциала весьма существенна при исследовании дисперсных систем.

Приведем ряд значений ζ -потенциала (мВ) для различных дисперсий.

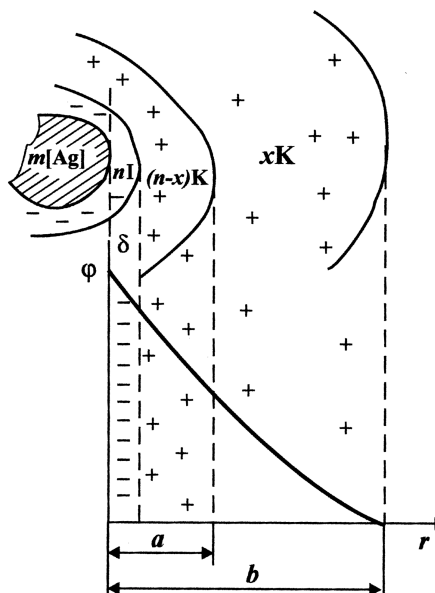
Суспензия глины	- 49
Суспензия кварца	- 44
Золь золота	- 32
Золь гидроокиси железа	+ 52

Исследования электрокинетических явлений показали, что частицы дисперсной фазы в дисперсной системе представляют собой часть сложных образований, названных мицеллами. Мицеллой называется наименьшее количество коллоидного вещества, способного к самостоятельному существованию. Мицелла, теорию строения которой разрабатывали Дюкло, Фаянс и другие ученые, состоит из ядра кристаллической структуры или аморфного строения и окружающего его двойного электрического слоя из сольватированных ионов, а также диффузной части слоя противоионов.

На рис. 3.6 схематически приведено строение простейшей мицеллы на примере золя AgI в межмицеллярной жидкости — растворе KI.

Внутри мицеллы находится кристаллик, состоящий из молекул AgI (агрегат). На его поверхности в слое толщиной δ располагаются достраивающие его ионы (потенциалобразующие), которые придают ему заряд. Агрегат с потенциалопределяющими ионами составляет ядро мицеллы. Вблизи яд-

Рис. 3.6. Схематическое изображение мицеллы



ра, в адсорбционном слое толщиной a , находится часть катионов, прочно связанных с ним электростатическими и адсорбционными силами. Ядро вместе с частью прочно связанных с ним катионов называют коллоидной частицей. В отличие от мицеллы, являющейся в целом электронейтральной, частица несет электрический заряд. Диффузный слой мицеллы толщиной b составляют катионы, которые находятся ближе к периферийной части. Граница между диффузным слоем и собственно коллоидной частицей, по которой происходит разрыв мицеллы, является границей скольжения. Скачок потенциала на этой границе называют электрокинетическим потенциалом, который меньше, чем полный скачок потенциала ϕ . Анализируя строение мицеллы, кроме того, выделяют противоионный слой, состоящий из связанного и диффузного слоев противоионов, а также ионогенный комплекс (двойной электрический слой), состоящий из противоионного и ионного слоев.

Строение мицеллы, у которой ионогенная часть образуется с помощью электролита, отличающегося по химической природе от вещества дисперсионной среды, на примере золя AgI в слабом растворе KI можно выразить следующей формулой:

$$\{m[\text{AgI}]n\text{I}^-(n-x)\text{K}^+\}x\text{K}^+,$$

где $m[\text{AgI}]$ — количество молекул AgI , содержащихся в агрегате мицеллы; $n\text{I}^-$ — количество потенциалопределяющих ионов; $(n-x)\text{K}^+$ — количество противоионов в непосредственной близости от ядра; $x\text{K}^+$ — количество противоионов в диффузном слое; $m \gg n$.

Форму мицеллы можно считать сферической только в статическом смысле. Более правильно приписать ей форму бесформенного облака. Строение мицеллы, образованной глинистой частицей, по аналогии можно представить формулой

$$\{[m\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{SiO}_2]q\text{OH}^-(q-x)\text{H}^+\}x\text{H}^+.$$

ВЛИЯНИЕ РАЗЛИЧНЫХ ФАКТОРОВ НА ВЕЛИЧИНУ ЭЛЕКТРОКИНЕТИЧЕСКОГО ПОТЕНЦИАЛА

Величина электрокинетического потенциала характеризует устойчивость коллоидных систем и, в частности, глинистых суспензий. В связи с этим представляет интерес рассмотреть влияние на его величину различных факторов.

Влияние индифферентных и неиндифферентных электролитов. Индифферентные электролиты не имеют ионов, способных достраивать кристаллическую решетку коллоидной частицы. Введение таких электролитов наиболее часто используется на практике для коагуляции коллоидных систем. Механизм этого явления связан с увеличением концентрации катионов и сжатием двойного электрического слоя. При этом электрокинетический потенциал уменьшается, а термодинамический практически не изменяется.

С увеличением концентрации электролита, один из ионов которого одинаков с противоионами диффузного слоя, ζ -потенциал понижается за счет сжатия диффузного слоя Гуи, пока не станет равным нулю, что соответствует изоэлектрическому состоянию системы.

При добавлении электролита, не содержащего общего иона с электролитом-стабилизатором, происходит обмен противоиона коллоидной системы на эквивалентное количество соответствующего по знаку иона вводимого электролита. Равновесие при обмене смещается в сторону иона с более высокой валентностью.

Многовалентные ионы с зарядом, противоположным заряду поверхности твердой фазы, вследствие сильных электрических взаимодействий, обусловленных их валентностью, а также из-за большей адсорбируемости, связанной с поляри-

зуюмостью этих ионов, могут втягиваться в гельмгольцевский слой. В результате этого возможна не только нейтрализация, но и перезарядка твердой поверхности. При этом φ_0 -потенциал остается неизменным, так как чужеродные ионы не способны достраивать кристаллическую решетку твердой фазы, а ζ -потенциал меняет знак. Увеличение концентрации электролита приводит к сжатию диффузного слоя и снижению электрокинетического потенциала.

Перезарядка может быть осуществлена не только многовалентными ионами (ионы тория, алюминия), но и с помощью одновалентных ионов, обладающих большим адсорбционным потенциалом (ионы многих алкалоидов и основных красителей). Это обусловлено тем, что такие крупные ионы способны не только поляризоваться, но являются также постоянными диполями.

Перезарядка частиц, и в частности глинистых, несущих отрицательный заряд, может быть осуществлена при помощи ионов Al^{3+} и Th^{4+} , а также одновалентных органических катионов с высоким адсорбционным потенциалом.

С увеличением концентрации неиндифферентного электролита, один из ионов которого способен достраивать кристаллическую решетку частиц дисперсной фазы, электрокинетический потенциал, обеспечивающий устойчивость коллоидной системы, вначале возрастает, а потом снижается. Это обусловлено тем, что при малых концентрациях электролита происходит достраивание кристаллической решетки, вызванное поверхностным действием иона, а при больших концентрациях, по мере завершения достройки кристаллической решетки диффузный слой начинает сжиматься.

При введении неиндифферентного электролита возможна перезарядка коллоидных частиц, которая отличается от рассмотренного выше случая тем, что здесь изменяется не только ζ -потенциал, но и φ_0 -потенциал.

Влияние pH среды. Величина электрокинетического потенциала существенно зависит от pH среды. Это объясняется тем, что водородные ионы вследствие малого радиуса, а гидроксидные ионы из-за большого дипольного момента, способны адсорбироваться на поверхности, изменяя ее потенциал.

Влияние содержания твердой фазы. Разбавление или концентрирование дисперсных систем изменяет величину электрокинетического потенциала, что, в частности, необходимо учитывать при сопоставлении свойств различных глинистых суспензий. При разбавлении ζ -потенциал должен, с одной

стороны, увеличиваться вследствие уменьшения концентрации противоионов в растворе и утолщения двойного электрического слоя, а с другой — уменьшаться в результате десорбции потенциалообразующих ионов с поверхности твердой фазы. Изменение электрокинетического потенциала определяется суммарным воздействием этих факторов. При концентрировании системы протекают противоположные процессы.

Влияние температуры. С повышением температуры возрастает интенсивность теплового движения противоионов и увеличивается толщина двойного электрического слоя, что вызывает рост ζ -потенциала. Однако при этом может возрастать десорбция потенциалоопределяющих ионов, обуславливающая падение φ_0 -потенциала и ζ -потенциала. В связи с этим, как и в предыдущем случае, ζ -потенциал для различных систем с повышением температуры может изменяться по-разному.

Влияние природы дисперсионной среды. Исследования показали, что величина электрокинетического потенциала возрастает с увеличением полярности жидкой фазы.

Несмотря на то что изучение электрокинетического потенциала таких систем, как буровые и тампонажные растворы, имеет большое теоретическое и практическое значение, исследований в данном направлении практически не проводилось. Однако даже немногие проведенные работы позволяют более глубоко проанализировать механизм воздействия различных факторов на эти системы:

увеличение ζ -потенциала глинистых частиц приводит к понижению водоотдачи суспензии;

с увеличением концентрации щелочи в суспензии значение ζ -потенциала вначале растет, а затем падает, что хорошо согласуется с изменением технологических параметров;

добавка в глинистый буровой раствор фенолформальдегидной смолы, которая способствует понижению водоотдачи и повышению вязкости этой системы, приводит к повышению ζ -потенциала;

увеличение ζ -потенциала при обработке суспензии сунилом хорошо объясняется адсорбционными свойствами реагента;

обработка суспензии УЦР наряду с улучшением качества системы привела к увеличению ζ -потенциала глинистых частиц до 13,9 мВ;

изменение ζ -потенциала при добавлении NaCl и термостатировании позволило оценить солестойкость и термостойкость этих реагентов.

Наличие электрических свойств в дисперсных системах обусловило возможность применения электрического тока в нефтепромысловой практике. При бурении скважин действие постоянного электрического тока может быть использовано для регулирования структурно-механических свойств буровых растворов, обогащения и улучшения качества глин, укрепления стенок скважин, освобождения прихваченного инструмента и других целей.

§ 2. РЕАГЕНТЫ И ДОБАВКИ ДЛЯ РЕГУЛИРОВАНИЯ СВОЙСТВ БУРОВЫХ ПРОМЫВочНЫХ РАСТВОРОВ

Для обеспечения необходимых свойств буровые растворы обрабатывают химическими реагентами. Различают первоначальную обработку бурового раствора, когда его готовят к началу бурения, и дополнительную обработку для поддержания или изменения свойств раствора в процессе проводки ствола скважины.

Обогащение бурового раствора твердой фазой происходит в основном при разбурировании глинистых пород, легко диспергирующихся и переходящих в раствор. Такое перенасыщение мелкодисперсными частицами приводит к росту вязкости и предельного статического напряжения сдвига.

Минерализация бурового раствора возникает как за счет проявлений пластовых вод, так и вследствие проходки каменных солей, ангидритов, гипсов. Она может вызвать изменение как структурно-механических, так и фильтрационных показателей.

В связи с ростом глубин бурения забойные температуры и давления достигли больших величин и в значительной степени стали влиять на качество буровых систем.

Высокие температуры и давления приводят к повышению водоотдачи и снижению вязкости раствора. Предельное статическое напряжение сдвига (СНС) при этом, как правило, повышается. Однако иногда с ростом температур СНС может и снижаться.

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. Эти две задачи взаимосвязаны.

Под стабилизацией бурового раствора понимается приведение его в устойчивое состояние. Сущность процесса стабилизации — предотвращение укрупнения (агрегирования) твердой фазы за счет гидрофильности частиц, адсорбционной защитной пленки и соответствующего заряда оболочек.

Образование гидратных оболочек и увеличение их размеров при обработке бурового раствора химическими реагентами приводит к уменьшению содержания свободной воды и соответственно к увеличению количества связанной воды.

Адсорбционные защитные пленки на поверхности частиц являются структурно-механическим барьером, препятствующим их агрегированию. Такие пленки, как правило, отличаются высокой гидрофильностью.

Процесс стабилизации обычно сопровождается пептизацией раствора, т.е. разьединением агрегатов частичек твердой фазы на более мелкие, что повышает плотность и прочность фильтрационной корки. Оба эти фактора — стабилизация и пептизация бурового раствора — обеспечивают снижение водоотдачи.

Повышение количества связанной воды, увеличение числа дисперсных частиц в твердой фазе несколько повышают вязкость и СНС.

Регулирование структурно-механических свойств промывочных жидкостей может быть направлено как на повышение их вязкости и предельного статического напряжения сдвига, так и на уменьшение этих показателей.

При обработке химическими реагентами для стабилизации буровых растворов избыточное количество реагентов может быть причиной чрезмерного увеличения толщины гидратных оболочек, что вследствие резкого уменьшения сил взаимного притяжения приводит к падению прочности структуры и ее нарушению, т.е. к коагуляции. Неправильная рецептура ввода реагентов для регулирования структурно-механических свойств буровых растворов также может привести к коагуляции.

Реагенты, применяемые для обработки буровых растворов, по характеру действия и назначению можно разделить на две группы: электролиты и защитные высокомолекулярные вещества. Кроме того, для регулирования свойств буровых растворов используются добавки, которые делятся на следующие группы: поверхностно-активные вещества, снижающие поверхностное натяжение на границе с газом и нефтью; пеногасители; утяжелители и смазочные добавки.

ЭЛЕКТРОЛИТЫ

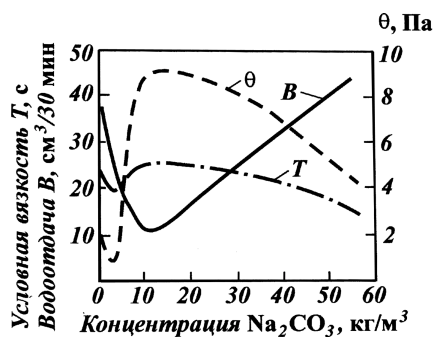
Действие электролитов на буровые растворы связано с состоянием ионных оболочек, окружающих частицы твердой фазы. Толщина этих оболочек и их заряд зависят от концентрации ионов в жидкой фазе и от свойств этих ионов.

Эффект обработки электролитами определяется концентрацией добавляемых в раствор ионов и их свойствами — в первую очередь, валентностью. Наибольшее значение имеют катионы, хотя свойства анионов также сказываются на показателях буровых растворов.

Рассмотрим на примере кальцинированной соды влияние концентрации электролита на свойства глинистой суспензии. При увеличении концентрации Na_2CO_3 до $3-5 \text{ кг/м}^3$ предельное статическое напряжение сдвига и вязкость убывают до некоторого минимума (рис. 3.7). Это объясняется увеличением сил отталкивания, затрудняющих слипание частиц и способствующих дальнейшему их распаду на более мелкие частицы. Уменьшение размера частиц и увеличение толщины гидратационного слоя обеспечивают повышение плотности фильтрационной корки, значительное снижение водоотдачи и улучшение стабильности бурового раствора. Область, в которой повышение концентрации реагента приводит к уменьшению вязкости, предельного статического напряжения сдвига и водоотдачи, называют областью стабилизации.

При дальнейшем добавлении электролита заряд и гидратация частиц начинают уменьшаться, в результате чего возрастают возможности слипания частиц друг с другом. Вначале слипание происходит преимущественно по граням и углам частиц. При этом усиливаются тиксотропные свойства бурового раствора, повышаются вязкость и предельное стати-

Рис. 3.7. Зависимость предельного статического напряжения сдвига θ , водоотдачи B и условной вязкости T от концентрации Na_2CO_3



ческое напряжение сдвига. Этот интервал изменения концентрации электролита называется областью структурообразования.

Наконец, при больших концентрациях электролита заряд ионного облака приближается к нулю, так как свободные отрицательные заряды поверхностей частиц глины полностью насыщаются катионами из раствора; соответственно уменьшается гидратация частиц. При этом частицы глины слипаются друг с другом в любых положениях и образуют крупные агрегаты, оседающие в растворе. Эта область высоких концентраций электролита называется областью коагуляции.

Для двух- и более валентных катионов область стабилизации отсутствует, и сравнительно небольшие концентрации электролитов вызывают коагуляцию системы.

При обработке буровых растворов электролитами происходит обмен катионов, находящихся на поверхности частиц глины и в дисперсионной среде.

Если при этом катионы, повышающие стабильность дисперсной системы промывочной жидкости (например, Na^+ , Li^+), замещают у поверхности частиц глины катионы, ухудшающие стабильность системы (H^+ , Ca^{2+} , Al^{3+}), то происходит стабилизация раствора. В противном случае происходят структурообразование и коагуляция.

Влияние анионов на свойства буровых растворов проявляется следующим образом. Например, они могут связывать катионы H^+ и повышать рН раствора, способствуя его стабилизации. Они могут связывать ионы Ca^+ и удалять их из раствора. Так, анион CO_3^{2-} с Ca^{2+} образует труднорастворимое соединение – мел CaCO_3 .

На практике различное действие анионов легко заметить. Так, если NaOH и Na_2CO_3 дают ярко выраженную область стабилизации, то NaCl вызывает только структурообразование и коагуляцию.

Из электролитов для обработки буровых растворов чаще всего применяют кальцинированную и каустическую соду, жидкое стекло, поваренную соль, известь, цемент и фосфаты.

Кальцинированная сода (углекислый натрий) Na_2CO_3 – белый, мелкокристаллический порошок плотностью $2,5 \text{ г/см}^3$, доставляется на буровые в бумажных многослойных мешках массой до 50 кг. Кальцинированная сода плохо растворяется в холодной воде. С повышением температуры ее растворимость увеличивается. Na_2CO_3 – один из наиболее употребляемых реагентов. Этот реагент дает возможность получить

пригодные для бурения промывочные жидкости из глин, которые без химической обработки не могут быть использованы. Такие кальциевые глины при обработке кальцинированной содой переходят в хорошо набухаемые и легко диспергируемые натриевые.

Кальцинированная сода — одно из основных средств для смягчения жесткой воды (содержащей большое количество ионов кальция и магния). Она применяется для связывания ионов кальция в растворах, содержащих гипс, ангидрит, цемент.

Каустическая сода (едкий натр, каустик) NaOH поступает на буровые в твердом виде в железных барабанах по 100–200 кг либо в виде тяжелой густой синеватого, иногда желтоватого цвета жидкости.

Как твердая, так и жидкая каустическая сода сильно впитывает пары воды, имеющиеся в воздухе. Поэтому ее всегда надо держать закрытой. Каустическая сода действует на показатели буровых растворов подобно кальцинированной. Однако она не обладает способностью удалять из растворов кальций.

Каустическая сода значительно дороже кальцинированной и как самостоятельный реагент применяется мало. При бурении на естественных карбонатных растворах она служит для диспергации карбонатного шлама и перевода его в твердую фазу бурового раствора. Каустическая сода широко применяется как составная часть многих реагентов — защитных коллоидов.

Плотность твердой каустической соды 2,02 г/см³. Поэтому при получении ее в жидком виде, определив плотность раствора, нетрудно подсчитать концентрацию.

Жидкое стекло (силикат натрия или калия). Общая химическая формула щелочных силикатов имеет вид $R_2O \cdot nSiO_2$, где R_2O может быть Na_2O или K_2O ; n — число молекул кремнезема.

В бурении применяется силикат натрия, водный раствор которого представляет собой вязкую жидкость от светло-желтого до желто-коричневого и серого цвета. Плотность жидкого стекла составляет 1,3–1,8 г/см³. Жидкое стекло следует хранить в закрытых емкостях, так как на воздухе оно разлагается с выделением нерастворимого осадка — аморфного кремнезема.

При добавлении жидкого стекла к буровым растворам в количестве до 3–5 % по массовой доле от объема его вяз-

кость и предельное статическое напряжение сдвига значительно повышаются.

Жидкое стекло способствует росту рН системы, добавки его могут привести к росту значения рН до 12 и выше. Силикат натрия применяют при борьбе с поглощениями как для повышения вязкости, так и в качестве составной части быстросхватывающихся паст для закупоривания трещин и каверн.

Кроме того, на основе жидкого стекла готовят специальные силикатные буровые растворы. Силикатные растворы из жидкого стекла, воды, соли и бентонитовой глины применяют для предупреждения набухания и гидратации склонных к обвалам глинистых сланцев.

Поваренная соль (хлористый натрий) NaCl может быть использована для повышения структурно-механических свойств буровых растворов, обработанных защитными коллоидами, в частности, углещелочным реагентом. Для повышения СНС поваренная соль применяется также при бурении на карбонатно-глинистых суспензиях.

Насыщенные растворы соли используют при проходке пластов каменной соли, в которых вода или пресный буровой раствор, растворяя стенки скважины, образует каверны, а также в отложениях, представленных набухающими глинами.

Известь Ca(OH)₂ используется для специальных целей обработки буровых растворов как реагент-структурообразователь.

Добавление извести в количестве 3–5 % к объему раствора значительно повышает его вязкость. Хорошие результаты получают при обработке известью буровых растворов, потерявших восприимчивость к химическим реагентам. Известь применяют также для получения кальциевых растворов (совместно с каустической содой, танинами или лигносульфонатами).

Цемент. Действие цемента на промывочные жидкости подобно влиянию извести; оно также связано с образованием ионов кальция. Цемент можно применять для повышения показателей вязкости и предельного напряжения сдвига. Случайное, не регламентированное попадание цемента в буровые растворы, так же как и извести, приводит к нежелательным результатам: значительно увеличивается водоотдача, растет толщина фильтрационной корки. Поэтому указанные электролиты должны использоваться весьма осторожно и только после тщательной лабораторной проверки.

Углекислый барий BaCO₃ представляет собой белый или

светло-серый тяжелый порошок. Применяется для удаления из буровых растворов ионов Ca^{2+} и SO_4^{2-} . С этими ионами он образует практически нерастворимый осадок BaSO_4 и CaCO_3 .

Фосфаты. Различные соли фосфатной кислоты — гексаметафосфат натрия $(\text{NaPO}_3)_6$, тетрафосфат натрия $\text{Na}_6\text{P}_4\text{O}_{13}$, пирофосфат натрия $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ — применяются в качестве понизителей вязкости и предельного напряжения сдвига. Эти реагенты используются и для удаления ионов кальция. Фосфаты не обеспечивают длительного воздействия, они не термостойки и при температурах 80–100 °С теряют активность.

ЗАЩИТНЫЕ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ВЕЩЕСТВА (КОЛЛОИДЫ)

Реагенты этой группы распадаются в воде на крупные молекулы, которые покрывают частички глины (адсорбируются на них) и создают вокруг последних защитные слои. При этом повышается гидрофильность глинистых частиц и агрегативная устойчивость системы. Макромолекулы таких реагентов, а также слои, образуемые ими на элементарных кристалликах глины, способствуют увеличению плотности фильтрационных корок, в результате чего снижается водоотдача буровых растворов.

Адсорбируясь на гранях и ребрах глинистых частиц, высокомолекулярные соединения в большинстве случаев уменьшают их сцепление друг с другом, снижая вязкость и предельное статическое напряжение сдвига системы.

В качестве защитных высокомолекулярных веществ применяются углещелочной реагент (УЩР), торфощелочной реагент (ТЩР), сульфит-спиртовая барда (ССБ), конденсированная сульфит-спиртовая барда (КССБ), окисленный и замещенный лигносульфонат (окзил), окисленные гидролизные лигнины (нитролигнин и хлорлигнин), сульфированный нитролигнин (сунил), полифенольный лесохимический реагент (ПФЛХ), пековый реагент (пекор), сульфитно-корьевого реагент (сулькор), синтан-5, крахмал, карбоксиметилцеллюлоза (КМЦ), сульфозфирцеллюлоза (СЭЦ), гидролизованный полиакрилонитрил (гипан, К-4), метакриловый сополимер (метас), гидролизованный полиакриламид (РС-2) и др.

Углещелочной реагент (УЩР) является одним из самых эффективных, дешевых и доступных. УЩР, как и подобный ему реагент ТЩР, был разработан В.С. Барановым и нашел наиболее широкое распространение. Получают его воздейст-

вием каустической соды NaOH на бурый уголь. При этом содержащиеся в буром угле гуминовые кислоты, не растворимые в воде, растворяются в каустической соде.

Содержание гуминовых кислот в бурых углях и торфе может значительно колебаться; в буром угле оно может изменяться от долей процента до 100 % органической массы. По техническим условиям содержание гуминовых кислот в буром угле должно быть не менее 35 %. При воздействии каустической соды на бурый уголь или торф образуются натриевые соли гуминовых кислот.

Для получения качественного УЩР очень важно обеспечить максимальное извлечение из бурого угля гуминовых кислот. На основании научных исследований и практических рекомендаций выработаны следующие оптимальные соотношения его компонентов: бурого угля 10–15 %, сухой каустической соды 2–5 % (по массе к объему реагента). Наиболее эффективным считается УЩР, содержащий 13 % бурого угля и 2 % каустической соды. Запись состава реагента ведется упрощенно, например УЩР-13-2.

На буровых углещелочной реагент приготавливают в глиномешалках. При этом необходимо учитывать влажность бурого угля, которая может достигать 20–50 %. Реагент хорошего качества должен содержать 4–5 % гуминовых веществ.

Адсорбируясь на поверхности твердой фазы, натриевые соли гуминовых кислот улучшают взаимосвязь глинистых частичек с дисперсионной средой – водой, создавая прочные гидратные оболочки, препятствующие сближению, слипанию частичек и предупреждающие коагуляцию. В то же время эти вещества способствуют дальнейшему диспергированию более крупных частичек твердой фазы, т.е. являются пептизаторами.

При оптимальных добавках УЩР значительно снижается водоотдача и улучшаются структурно-механические свойства буровых растворов. При высоких концентрациях УЩР гидратные оболочки частичек твердой фазы могут намного увеличиваться, что приводит к относительно большому удалению частиц друг от друга и уменьшению сил притяжения между ними. При этом может произойти разрушение структуры, резкое падение СНС и значительное увеличение водоотдачи.

Чтобы повысить восприимчивость переобогащенных УЩР буровых растворов к дальнейшей обработке, в них вводят добавки высококачественных глин. В подобных случаях хорошие результаты дает известкование (обработка известью, NaOH и ССБ).

Наряду с большими достоинствами УЩР имеет и некоторые недостатки, основной из которых — значительная чувствительность обработанных им буровых растворов к действию агрессивных ионов. При повышенной минерализации среды может резко возрасти водоотдача и даже произойти выпадение твердой дисперсной фазы. Кроме того, как показали исследования, растворы, обработанные УЩР, способствуют повышению липкости корок на стенке скважины и частиц выбуренной породы.

Следует отметить, что в последние годы наряду с поставками бурого угля и отдельно каустической соды для приготовления УЩР на буровых освоено приготовление сухого углещелочного реагента, который поступает к потребителю в виде порошка, упакованного в бумажные мешки.

Торфощелочной реагент (ТЩР), как уже указывалось выше, подобен УЩР. Главное отличие ТЩР в том, что он, а также обработанные им буровые растворы имеют большую вязкость. Оптимальное соотношение компонентов ТЩР следующее: 10 % торфа и 2 % каустической соды. Торфощелочной реагент менее активен, чем УЩР.

Сульфит-спиртовая барда (ССБ) — отход производства целлюлозы при сульфитном способе варки. По внешнему виду это густая темно-бурая жидкость. В зависимости от степени выпаривания ССБ может быть жидкой или твердой. Реагент для использования его в литейном производстве, куда в основном он и направляется, должен иметь плотность 1,28 г/см³, что соответствует содержанию в нем 50 % сухих веществ.

Действие ССБ на буровые растворы обусловлено наличием в ней лигносульфоновых кислот. Лигносульфоновые кислоты растворяются в воде и без добавления щелочи, но так как ССБ обычно имеет кислую реакцию ($\text{pH} = 5 \div 6$), то при изготовлении реагентов на буровых в нее необходимо добавлять щелочь.

В состав щелочного реагента входит обычно от 20 до 40 % ССБ (в расчете на сухое вещество) и 3–5 % сухого едкого натра по массе от объема реагента. Приготавливая реагент из ССБ, можно применять не каустическую соду, а кальцинированную, что не только экономично, но и улучшает качество реагента за счет уменьшения концентрации ионов кальция.

Сульфит-спиртовая барда на буровые растворы действует иначе, чем УЩР и ТЩР. При обработке ССБ буровых растворов, приготовленных на пресной воде, значительное сни-

жение водоотдачи происходит только при добавлении больших количеств реагента.

С повышением минерализации эффективность ССБ возрастает, поэтому иногда специально готовят буровые растворы, обработанные ССБ (без щелочи), с добавлением 15–20 % поваренной соли по массе от объема (сульфит-солевые растворы). Для приготовления таких буровых растворов применяются некачественные, мало набухающие глины. Добавка ССБ, помимо снижения водоотдачи, уменьшает вязкость и статическое напряжение сдвига. Основным недостатком этого реагента — способность вспенивать буровые растворы.

Конденсированная сульфит-спиртовая барда (КССБ) — реагент, разработанный В.С. Барановым, является продуктом конденсации сульфит-спиртовой барды (ССБ) с формальдегидом и фенолом в кислой среде, с последующей нейтрализацией каустиком до $\text{pH} = 6 \div 7$. Она поступает на буровые в порошкообразном или жидком виде. КССБ довольно активно снижает водоотдачу буровых растворов, приготовленных как на пресной, так и на минерализованной воде. Растворы, обработанные этим реагентом, устойчивы против воздействия цемента, электролитов, а также при высоких температурах (до 200 °С) и давлениях (до 80 МПа). Они имеют пониженную липкость, и при их фильтрации отлагаются тонкие плотные корки.

Реагент выпускается трех марок: КССБ-1 — для улучшения качества обычных буровых и известковых растворов, приготовленных на пресной воде, при содержании в них солей до 10 %; КССБ-2 — для обработки растворов, содержащих более 10 % солей, а также известковых и высококальциевых; КССБ-4 — для улучшения качества буровых растворов, как пресных, так и высокоминерализованных при температурах выше 130 °С.

Окисленный и замещенный лигносульфонат (окзил) представляет собой продукт окисления сульфит-спиртовой барды хромпиком в кислой среде. Буровым предприятиям окзил поставляется в виде темно-коричневой жидкости плотностью 1,12–1,14 г/см³ с содержанием сухого вещества 25 % ($\text{pH} = 3 \div 5$) или в виде сыпучего однородного порошка зеленовато-коричневого цвета.

Окзил является высокоактивным понизителем вязкости и предельного статического напряжения сдвига, он устойчив в широком диапазоне температур (20–200 °С) и при бурении в глинах, гипсах, адгидритах, аргиллитах. Эффективно работает в ингибированных, известковых, гипсовых, хлоркальцие-

вых растворах. Основное условие успешного применения указанного продукта – поддержание рН бурового раствора не ниже 8,5–9. При меньшей щелочности его действие проявляется недостаточно.

В пресных и слабоминерализованных буровых растворах окзил эффективно снижает водоотдачу. Он хорошо сочетается со всеми известными реагентами (УЩР, КМЦ, крахмалом, КССБ, гипаном, метасом и др.).

Для обработки промывочных жидкостей окзил применяется в виде водных растворов 2,5-, 5- и 10 %-ной концентрации. Соотношение окзила и каустика обычно колеблется от 1 : 0,1 до 1 : 0,3 (в расчете на воздушно-сухое вещество).

Окисленный лигнин – реагент, получаемый окислением гидролизного лигнина азотной кислотой (нитролигнин) или хлором (хлорлигнин), который представляет собой сыпучую желтовато-коричневую массу (типа опилок), растворимую в щелочной среде. Окисленный лигнин используется в качестве понизителя вязкости и напряжения сдвига и применяется в виде 5 %-ного водного раствора при соотношении с каустиком от 1 : 0,2 до 1 : 0,5.

Сульфинированный нитролигнин (сунил) получают путем сульфирования нитролигнина солями сернистой кислоты в нейтральной среде. Выпускается в жидком и пастообразном виде. Хорошо растворим в воде. Сунил является эффективным понизителем вязкости и статического напряжения сдвига, применяется в виде 10 %-ного водного раствора, рН которого составляет 7. Сунил используется без добавок каустической соды. Обработанные им буровые растворы могут иметь рН, близкий к 7.

Лесохимический полифенольный реагент (ПФЛХ) является продуктом формальдегидной конденсации полифенолов растворимых смол термоллиза древесины. Готовый продукт представляет собой твердое вещество темно-коричневого цвета, полностью растворяющееся в воде и водных растворах щелочей. ПФЛХ используется в качестве понизителя вязкости и СНС. Для обработки буровых растворов он применяется в виде водных или водно-щелочных растворов 5–10 %-ной концентрации. Соотношение ПФЛХ и щелочи варьируется от 1 : 0,1 до 1 : 0,5.

Пековый реагент (пекор) представляет собой фенолокислый продукт взаимодействия натриевых солей с раствором оксиметансульфоната натрия. В качестве исходного сырья для его производства применяются отходы смолопереработки – древесно-смоляные пеки. Поставляется в виде твердого про-

дукта коричневого цвета влажностью 10–20 %. Реагент растворим в воде и растворах щелочей. Используется в качестве понизителя вязкости и напряжения сдвига растворов.

Сульфитно-корьевого реагент (сулькор) – сульфированный щелочной экстракт одурины или коры хвойных деревьев – представляет собой темно-коричневое твердое вещество, хорошо растворимое в воде и щелочных растворах. Применяется в виде 5–10 %-ного раствора в соотношении со щелочью от 1 : 0,1 до 1 : 0,3. Из практических данных можно заключить, что этот реагент в большей степени, чем все вышеуказанные таниновые продукты, снижает водоотдачу. Как понизитель вязкости и предельного статического напряжения сдвига он также весьма эффективен.

Синтан-5, получаемый в результате конденсации фенолов с формальдегидом, представляет собой твердое коричневое вещество, растворимое в воде. Его применяют в виде 5–10 %-ных растворов. Синтан-5 используется в качестве понизителя вязкости и напряжения сдвига. Часто его добавляют в растворы вместе с каустической содой; оптимальное соотношение составляет от 1 : 0,1 до 1 : 0,3.

Квебрахо. Экстракт квебрахо широко применяется в зарубежной практике. Его готовят из древесины дерева квебрахо. Процесс получения экстракта состоит в экстрагировании танина горячей водой из дробленой древесины квебрахо. Полученный экстракт выпаривают и превращают в порошок темно-красного цвета, к которому во избежание слеживания на влажном воздухе в плотную массу добавляют порошок бентонита или мела. Общим признаком для всех танинсодержащих продуктов является наличие в их составе фенольного ароматического ядра. В воде они растворяются, образуя коллоидные частицы.

За рубежом и в России различные таниновые продукты используются, главным образом, в качестве понизителей вязкости и статического напряжения сдвига. Водоотдачу они снижают незначительно.

Хроматы применяются для разжижения загустевших под воздействием высоких температур и давлений промыточных жидкостей. Вводятся в очень малых количествах (0,01–0,05 %) в сочетании с реагентами УЦР, ССБ, ПФЛХ, нитролигнином, гипаном и др. Используются как бихроматы калия, натрия, так и монокроматы ($\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, Na_2CrO_4 , K_2CrO_4). Представляют собой желтые и оранжевые порошки.

Обработка хроматами оказалась весьма эффективной. Впервые такая обработка у нас была внедрена на скважинах

Северного Кавказа при температурах 160–220 °С, в результате чего была решена проблема регулирования свойств буровых растворов в горячих скважинах. Однако соединения хрома признаны вредными.

Крахмал — смесь полисахаридов, имеющих общую формулу $(C_6H_{10}O_5)_n$, содержится в большинстве растений. Для обработки промывочных жидкостей могут использоваться различные виды крахмала: картофельный, кукурузный, рисовый, пшеничный и др. Крахмал применяется в виде щелочного клейстера. Количество щелочи в нем определяется опытным путем. В среднем требуется 1–1,5 % каустической соды (на сухое вещество). В сильноминерализованных водах добавки щелочи повышаются до 2–4 %. Крахмальный реагент готовится с максимальной концентрацией в нем сухого продукта 8–10 %, позволяющей сохранить текучесть раствора.

Крахмальный реагент целесообразно применять для снижения водоотдачи при проходке сильнозасоленных пород (по существу при любой минерализации). Растворы крахмала подвергаются бактериальному разложению (ферментации), поэтому длительное хранение их до использования не рекомендуется. В последнее время начинает применяться модифицированный крахмал, химически и термически обработанный, хорошо растворимый в воде и не требующий добавок щелочи. Крахмал не термостоек. Его не рекомендуется применять при забойных температурах выше 100 °С. Он хорошо совместим с другими реагентами. Особенно эффективно комбинирование его с КМЦ.

Карбоксиметилцеллюлоза (КМЦ) — растворяющееся в воде волокнистое вещество желтоватого цвета — представляет собой натриевую соль целлюлозогликолевой кислоты. КМЦ получают действием на щелочную целлюлозу монохлоруксусной кислоты или ее натриевой соли. Плотность сухой КМЦ составляет 1,7 г/см³. Она растворяется в количестве до 10 %, затем растворимость ее ухудшается.

В качестве реагента понизителя водоотдачи КМЦ весьма активна. В некоторых случаях она снижает и СНС. При введении КМЦ вязкость раствора не уменьшается; нередко при добавках КМЦ его вязкость даже возрастает. Применяется главным образом при повышенной минерализации (в количестве 0,5–1 % сухого вещества) в тех случаях, когда УЩР уже не может стабилизировать буровые растворы.

В зависимости от условий бурения для обработки буровых растворов используются различные марки КМЦ, отличающиеся друг от друга степенью полимеризации. С увеличением

молярной массы реагента возрастает его эффективность как понизителя водоотдачи.

Из группы реагентов КМЦ наиболее эффективен КМЦ-600, который отличается более высокой степенью полимеризации (600 ± 30) и вязкостью ($16 - 17$ мПа · с).

Сульфозфирцеллюлоза (СЭЦ) – белый или желтоватый продукт, представляющий собой натриевую соль кислого сернокислого эфира целлюлозы. При нейтрализации избытка кислоты щелочью образуется сульфат натрия, количество которого в техническом продукте достигает 45 %. СЭЦ, как в форме кислоты, так и в форме солей различных металлов, хорошо растворима в холодной воде. Преимуществом СЭЦ по сравнению с КМЦ является высокая устойчивость к действию агрессивных солей двух- и трехвалентных металлов.

Гидролизированный полиакрилонитрил (гипан) – продукт гидролиза полиакрилонитрила, разработан Э.Г. Кистером и Д.Е. Злотником, выпускается в виде 10–15 %-ного водного раствора и представляет собой вязкую жидкость желтого цвета. Гипан используется как понизитель водоотдачи. Он весьма эффективен (наибольшая эффективность отмечается в высокотемпературных условиях – при $140 - 200$ °С), обеспечивает устойчивую низкую водоотдачу при большой солености, особенно в сочетании с другими защитными реагентами (ССБ, КМЦ, крахмалом).

В слабоминерализованных средах при высоких забойных температурах скважин Ставрополя и Кубани он широко используется совместно с УЩР. В Пермской области при хлорнатриевой агрессии гипан применяется в сочетании с ССБ.

Расход этого реагента для обработки пресных буровых растворов весьма невелик: 0,2–0,5 % (в пересчете на сухое вещество). В зависимости от забойной температуры оптимальные добавки гипана, необходимые для снижения водоотдачи минерализованных и слабоминерализованных буровых растворах, колеблются в пределах от 0,50–0,75 % (при $100 - 140$ °С) и от 0,75 до 2,0 % (при $140 - 200$ °С). Различают две модификации реагента: гипан-1 и гипан 0,7.

Реагент К-4 – продукт неполного гидролиза полиакрилонитрила с едким натром при соотношении компонентов 2,5 : 1. Реагент выпускается в виде 10 %-ного водного раствора.

Метакриловый сополимер (метас) является сополимером метакриловой кислоты и метакриламида. Выпускается в виде порошка или гранул белого или желтовато-серого цвета с влажностью до 40 %. Метас снижает водоотдачу буровых

растворов, содержащих любое количество хлористого натрия. Этот реагент эффективен как при низких, так и при высоких температурах (до 250 °С). В зависимости от свойств глины и ее концентрации, содержания соли, величины рН, забойной температуры и других факторов добавки метаса для получения необходимой водоотдачи колеблются от 0,2 до 2 %.

Для обработки буровых растворов метас применяется в виде водощелочных растворов 7–10 %-ной концентрации. Соотношения этого реагента и каустика должны быть 1 : 0,35; 1 : 0,45 (из расчета на сухое вещество).

Гидролизированный полиакриламид (РС-2) получают при гидролизе полиакриламида (ПАА) со щелочью в присутствии триполифосфата. ПАА представляет собой раствор 8 %-ной концентрации. Гидролиз полиакриламида можно производить на буровой — в глиномешалке. К 600 г ПАА добавляют 60 кг щелочи, 60 кг триполифосфата натрия и доливают воду — до 4 м³. Смесь перемешивают до получения однородного раствора.

Реагент РС-2 содержит 1,5–2,0 % сухого вещества. Наиболее перспективно его применение для стабилизации буровых растворов с низким содержанием твердой фазы.

ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫЕ ВЕЩЕСТВА

Одним из методов интенсификации отдачи продуктивных пластов является вскрытие их с использованием буровых растворов с добавками поверхностно-активных веществ, т.е. веществ, понижающих поверхностное натяжение на границах жидкость — газ, жидкость — жидкость. Поверхностно-активные вещества по химическому соединению разделяются на три группы:

1) неионогенные, к которым относятся спирты, слабодиссоциирующие карбоновые кислоты и амины, продукты конденсации полимеризованной окиси этилена, желатина, белковые вещества, полисахариды;

2) анионоактивные, диссоциирующие в водной среде на поверхностно-активные анионы и инактивные катионы (ионы водорода или металлов). Это — мыла, сульфокислоты, эфиры серной кислоты и их соли;

3) катионоактивные, молекулы которых диссоциируют на ионы, из которых поверхностно-активным является катион. К таким ПАВ относятся органические азотсодержащие основания и их соли — соли алкил- и акриламинов четырехзамещенных аммониевых оснований.

В качестве добавок к буровым растворам для вскрытия продуктивных пластов наибольшее применение получили водорастворимые ПАВ ионогенного типа (анионоактивные) — сульфонол, сульфонатриевые соли (СНС) — и неионогенные — ОП-10, УФЭ₈.

Некоторые исследователи указывают на более эффективное действие неионогенных поверхностно-активных веществ (ОП-10) по сравнению с анионоактивными (сульфонол, СНС), так как последние высаливаются в минерализованных средах.

Количество вводимых ПАВ определяется их способностью снижать поверхностное натяжение и адсорбцией на твердой фазе буровых растворов.

При обработках ПАВ меньше всего расходуется сульфонола (0,1–0,5 %); сульфонатриевые соли применяются в больших количествах (1–2 %); УФЭ₈ и ОП-10 занимают промежуточное положение между ними. Добавки ПАВ могут привести к образованию пены, для гашения которой используются специальные вещества — пеногасители.

ПЕНОГАСИТЕЛИ

Химическая обработка буровых растворов сульфит-спиртовой бардой, конденсированной сульфит-спиртовой бардой, оксизолом, окисленным лигнином, пекором, сулькором и некоторыми другими подобными реагентами приводит к вспениванию системы. Интенсивность образования пены и ее стойкость зависят от свойств растворов, состава вводимых добавок и геолого-технических условий проводки скважины.

Для предупреждения и ликвидации вспенивания в буровой практике применяются специальные вещества — пеногасители. В некоторых случаях принимаются меры механического разрушения пены при помощи различных дегазаторов.

В настоящее время наиболее широко распространены следующие пеногасители: сивушное масло, соапсток, костный жир, флотомасло, кальциевый мылонафт, полиметилсилоксановые жидкости (ПМС), синтетические жирные кислоты (СЖК), окисленный петролатум, нейтрализованный черный контакт (НЧК), резиновая или полиэтиленовая крошка в соляровом масле (РС и ПЭС).

Высокоэффективен пеногаситель РС на основе резины СКС-30 АРМ 15. Хорошие результаты получены при использовании смеси окисленного петролатума с графитом в соляровом масле.

УТЯЖЕЛИТЕЛИ

Из обычных глин не удается получить буровые растворы плотностью выше $1,3 \text{ г/см}^3$ ввиду сильного повышения вязкости. Дальнейшее повышение плотности может быть произведено только путем добавления к этой системе утяжелителей — тонко размолотых порошков тяжелых минералов. В качестве утяжелителей чаще всего применяют барит, гематит и магнетит.

Барит BaSO_4 представляет собой тонкий белый или сероватый порошок. Лучшим считается беловский барит, плотность которого равна $4,1 - 4,2 \text{ г/см}^3$. Преимуществами барита являются малое содержание растворимых солей (электролитов), повышающих вязкость буровых растворов, и сравнительно небольшая твердость его зерен. Твердость зерен утяжелителя определяет износ деталей буровых насосов и турбобуров, а также бурильных труб и долот.

Гематит Fe_2O_3 представляет собой красно-бурый порошок плотностью $4,3 - 4,6 \text{ г/см}^3$. Преимуществом гематита является высокая плотность, позволяющая получать высокую плотность промывочных жидкостей; недостатком — значительная твердость зерен, обуславливающая сильный износ деталей бурового оборудования и инструмента.

Магнетит Fe_3O_4 применяется реже, чем барит и гематит. Он представляет собой черный порошок с металлическим блеском плотностью $4,2 - 4,4 \text{ г/см}^3$, имеет те же достоинства и недостатки, что и гематит.

Концентрат колошниковой пыли начали применять сравнительно недавно в связи с недостатком барита и гематита. Его получают путем переработки отходов металлургических заводов. Состоит в основном из окислов железа Fe_2O_3 и Fe_3O_4 с примесью металлического железа. Плотность концентрата $4,00 - 4,50 \text{ г/см}^3$.

СМАЗОЧНЫЕ ДОБАВКИ

Для улучшения смазочных свойств буровых растворов с целью предупреждения прихватов бурового инструмента широко применяются добавки нефти и графита. В зависимости от геолого-технических условий могут вводиться различные количества указанных веществ. Добавки нефти для разных районов колеблются в пределах от 5 до 15 %, причем такая обработка проводится с расчетом получения стойких эмульсий. Графит вводится в количестве 1–2 % по массе к объему

буровых растворов. Графит снижает вязкость и статическое напряжение сдвига раствора. Добавки нефти, наоборот, приводят к росту этих показателей, а также к уменьшению плотности.

Резкое улучшение смазочных свойств буровых растворов, главным образом для повышения стойкости опор долот, достигается применением специальных активных добавок, образующих на поверхностях трения смазочные слои, устойчивые к действию температур и давлений.

В последнее время широко применяется смазочная добавка к буровым растворам СМАД-1, которая представляет собой смесь окисленного петролатума (кислотное число не ниже 40) с дизельным топливом в соотношении 0,4 : 0,6.

§ 3. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ДЕЙСТВИЯ РЕАГЕНТОВ

КЛАССИФИКАЦИЯ И МЕХАНИЗМ ДЕЙСТВИЯ РЕАГЕНТОВ-РЕГУЛЯТОРОВ СТРУКТУРНО-МЕХАНИЧЕСКИХ И ФИЛЬТРАЦИОННЫХ СВОЙСТВ БУРОВЫХ РАСТВОРОВ

Понижители вязкости и предельного (статического и динамического) напряжения сдвига. В настоящее время известно большое число реагентов, служащих для уменьшения вязкости и предельного (статического и динамического) напряжения сдвига буровых растворов. Многие из этих веществ применяются также для повышения подвижности — пластификации тампонажных цементных растворов.

Реагенты, используемые для снижения вязкости и предельного напряжения сдвига, по химическому составу можно распределить на четыре группы (табл. 3.1).

Повышение подвижности буровых растворов добавками рассматриваемых реагентов достигается снижением пластической вязкости и предельного напряжения сдвига. Механизм указанного процесса сводится к следующему.

Глинистые минералы в воде в виде пластинчатых чешуйчатых частиц под действием ненасыщенных валентных связей (на обломанных краях) и сил, проявляющихся в результате диссоциаций обменных катионов на их поверхностях, сцепляются друг с другом. При этом образуется структурированная система, разрушение которой требует приложения определенного усилия.

Таблица 3.1.

Номер группы	Наименование группы	Реагенты
I	Гуматы	Углекислотный реагент (УЩР), окисленный гуматный реагент (ОГР), сульфированный нитрогуматный реагент (СНГР) и др.
II	Производные лигнина	Активированные гидролизные лигнины: нитролигнин, хлорлигнин, сульфированный нитролигнин (сунил), лигнин, окисленный перекисью водорода (лиоксид), и др. Лигносulfонаты: лигносульфонат кальция, феррохромлигносульфонат (ФХЛС), хромлигносульфонат (окзил), конденсированная сульфит-спиртовая барда (КССБ), сульфит-спиртовая барда (ССБ) и др.
III	Природные таниновые продукты и синтаны	Экстракт квебрахо, каштановый экстракт, полифенолы лесохимические (ПФЛХ), вункартан, пековый реагент (пекор), сульфитно-коревой реагент (сулькор), синтан-5 и др.
IV	Комплексные фосфаты	Гексаметофосфат натрия, пирофосфат, тринатрий-фосфат и др.

В результате взаимодействия молекул (макромолекул) реагента с ионами и атомами на углах и ребрах глинистых частиц проявляющиеся здесь свободные валентности полностью или частично компенсируются. Силы сцепления частиц друг с другом ослабевают, прочность структурированной системы уменьшается и соответственно снижается предельное напряжение сдвига. Хемосорбция реагента на кристалликах глины также способствует стабилизации системы, разукрупнению агрегатов.

Д.В. Хан пришел к выводу, что в процессе взаимодействия глинистых минералов с гуминовыми веществами принимают участие химические, физико-химические и физические силы, а прочность органоминеральных соединений в значительной

мере определяется не только природой взаимодействующих компонентов, но и формами их связи.

Изучение существующих в настоящее время представлений и анализ строения понизителей вязкостей и предельного напряжения сдвига позволили установить общее в характере взаимодействия реагентов с минералами глины: все разжижители обладают способностью к хемосорбции на глинистых частицах; образующиеся при этом поверхностные соединения отличаются достаточной прочностью и гидрофильностью.

Характерным признаком понизителей вязкости и предельного напряжения сдвига промывочных жидкостей является наличие в составе их молекул ионогенных групп (карбоксилы, энольных гидроксилы, сульфоновых, оксимных и др.) и структурных единиц, склонных к координационным связям (спиртового гидроксильного, карбонильных, тиоэфирных, аминных групп). Разжижающее действие рассматриваемых веществ определяется способностью их молекул (или ионов) сочетаться двумя или несколькими связями с реакционноспособными атомами глинистой частицы, образуя при этом циклические соединения. Критерием эффективности таких реагентов служат энергия и число связей, образующихся в процессе взаимодействия с активными центрами кристаллической решетки глинистого минерала.

Разжижающее действие зависит не только от наличия и благоприятного расположения функциональных групп и структурных элементов в молекуле, но и от размера и конфигурации последней.

С ростом глубины бурения при проводке скважин возникают трудности, связанные с загустеванием глинистых растворов из-за высоких забойных температур и давлений. Использование разжижителей (углекислотного реагента, сульфит-спиртовой барды, окисленного гидролизного лигнина и др.) уже не обеспечивает эффективного и достаточно длительного снижения вязкости и предельного напряжения сдвига. Решение проблемы повышения подвижности буровых растворов для высокотемпературных условий Северного Кавказа было достигнуто применением известных разжижителей (УЦР, ССБ, нитролигнина) в сочетании с малыми добавками солей хрома.

Добавки реагентов-полимеров понизителей водоотдачи (КМЦ, крахмала, гидролизованного полиакрилонитрила и полиакриламида), с большой молекулярной массой в обычных условиях повышают показатели структурно-механических

свойств промывочных жидкостей. Однако в горячих скважинах при высокой минерализации среды эти вещества снижают предельное напряжение сдвига.

Указанное действие КМЦ, крахмала, полиакрилатов на структурно-механические свойства буровых растворов в горячих скважинах отчасти объясняется термической деструкцией их молекул с образованием молекул меньшего размера.

Реагенты-разжижители, сочетаясь с атомами кристаллической решетки, могут сохранять свободные функциональные группы (ОН, СООН, СООНa, SO₃Na), за счет которых и соответствующих элементов молекулы (СО, NH, NH₂) связывается определенное количество воды из жидкой фазы бурового раствора. Образующиеся вокруг глинистых частиц гидратные оболочки препятствуют сцеплению кристалликов друг с другом и снижают трение между ними.

Вода в адсорбционных слоях отличается упорядоченным — компактным расположением молекул, имеет повышенные плотность и вязкость. В зависимости от числа водородных связей и геометрических условий координации вокруг полярных групп реагента может располагаться различное число молекул воды.

Пространственные ограничения в строении молекул препятствуют полной гидратации полярных групп некоторых веществ, например, у соединений ароматического ряда, в основном содержащих фенольные гидроксиды (А.Г. Пасынский).

Полярная группа или звено полимера.....	—ОН	—СООН	>СО	>NH	>СОН	—NH ₂	—CONH (в белке)
Число гидратации в молекулах на группу.....	3	4	2	2	2	2—3	1

Глюкозный остаток (в крахмале) равен 3.

Таким образом, действие реагента как понизителя вязкости и предельного напряжения сдвига бурового раствора зависит и от его гидрофильности, т.е. топографии, толщины и прочности слоя связанной воды, удерживаемой полярными группами или звеньями активной добавки, в свою очередь, адсорбированной на поверхности глинистого минерала.

Понизители водоотдачи. К понизителям водоотдачи буровых растворов относятся реагенты, распределяющиеся на две группы полимеров, значительно отличающиеся по своей природе и строению:

I. Производные полисахаридов: крахмал, эфиры целлюлозы — карбоксиметилцеллюлоза (КМЦ); сульфозифы целлюлозы (СЭЦ), эстансульфонат целлюлозы (ЭСЦ), карбоксиметилоксиэтилцеллюлоза (КМОЭЦ) и др.

II. Продукты на основе полиакрилатов: гидролизованный полиакрилонитрил (гипан 07, К-4), гидролизованный полиакриламид (РС-2), сополимер метакриловой кислоты с метакриламидом (метас) и др.

К числу активных добавок, предназначенных для уменьшения фильтрации, относят и некоторые реагенты, представленные ранее как понизители вязкости и предельного напряжения сдвига (УЦР, КССБ, сулькор, квебрахо).

Резкую границу между реагентами разжижителями и понизителями водоотдачи провести трудно. Многие из используемых для регулирования показателей свойств буровых растворов добавок, наряду с уменьшением вязкости и предельного напряжения сдвига, также обеспечивают снижение фильтрации жидкой фазы буровых растворов. Однако с возрастанием способности реагента уменьшать водоотдачу снижается действие его как разжижителя. Например, один из наиболее эффективных понизителей водоотдачи — КМЦ только в определенных концентрациях и весьма незначительно уменьшает предельное напряжение сдвига пресных буровых растворов. И, наоборот, с возрастанием активности реагента как разжижителя снижается его способность уменьшать фильтрацию. Примером таких добавок могут служить ПФЛХ, пекор и фосфаты, которые практически не влияют на водоотдачу.

Анализ характера действия регуляторов структурно-механических и фильтрационных свойств буровых растворов позволяет заключить, что с увеличением размера молекулы возрастает эффективность вещества как понизителя водоотдачи. Это подтверждается исследованиями влияния на фильтрационные свойства глинистых суспензий различных фракций гуматного реагента, отличающихся молекулярной массой. При содержании в добавках указанного вещества молекул большей величины они значительно эффективнее снижают водоотдачу. Наоборот, фракции реагента, представленные меньшими размерами молекул, интенсивно разжижают глинистые суспензии, мало влияя на величину фильтрации.

Действие понизителя водоотдачи в первую очередь определяется способностью к обеспечению повышения прочности и плотности (герметичности) фильтрационной корки, образующейся на стенках скважины. Структура корки зависит от

различных факторов: состава твердой фазы и дисперсионной среды, характера их взаимодействия с вводимыми активными добавками, условий окружающей среды (минерализации, температуры, давления) и др.

Интенсивность снижения фильтрации жидкой фазы буровых растворов также обуславливается физико-химическими свойствами образующейся структурированной системы — способностью последней удерживать воду в адсорбционных пленках и ячейках структуры.

В конечном счете скорость и водоотдача в основном определяются следующими факторами: степенью дисперсности глинистых частиц, их минералогическим составом и формой; гидрофильностью и агрегативной устойчивостью системы; свойствами дисперсионной среды, в частности ее вязкостью; размером и строением молекул реагента и концентрацией его в растворе.

Понижители водоотдачи, образуя вокруг кристалликов глины вязкие структурированные слои, обладающие довольно высокой упругостью, механической прочностью и гидрофильностью, повышают плотность упаковки дисперсных частиц в фильтрационной корке. Кроме того, они способствуют увеличению содержания связанной воды в буровых растворах.

Однако, по-видимому, большое влияние на эффективность уменьшения фильтрации оказывают макромолекулы полимера, не связанные с дисперсными частицами и способные плотно закупоривать капиллярные каналы в теле глинистой корки.

КМЦ слабо удерживается на кристалликах глины, поэтому при движении бурового раствора молекулы этого реагента могут удаляться с поверхности дисперсных частиц и переходить в водную среду. Слабая адсорбционная способность реагентов на основе полисахаридов и полиакрилатов объясняется тем, что эти полимеры, в отличие от рассмотренных выше веществ ароматического ряда, не образуют прочных циклических соединений с активными центрами кристаллической решетки глинистых минералов. Чаще всего они удерживаются на поверхности последних за счет не образующих циклов ионных и относительно слабых водородных и ван-дер-ваальсовых сил связи.

При рассмотрении механизма снижения фильтрации необходимо учитывать, что реагенты-полимеры, к которым в первую очередь относятся крахмал и КМЦ, в водной среде набухают и значительно увеличиваются в размере за счет им-

мобилизованной воды. При этом даже весьма малые их добавки приводят к изменению свойств бурового раствора вследствие возникновения в последней достаточно жестких и крупных образований. Так, удлиненные фибриллярные надмолекулярные структуры КМЦ, благодаря насыщению водой, достигают поперечного размера 50–200 мкм, а продольного – до 1000 мкм. В водных растворах даже при сильном разбавлении, когда молекулы КМЦ уже не всегда могут быть обнаружены визуально, их присутствие устанавливается опытным путем по замедлению фильтрации.

С повышением температур реологические и фильтрационные показатели буровых растворов претерпевают значительные изменения. Пластическая (структурная) вязкость необработанных буровых растворов, а также содержащих добавки различных реагентов, уменьшается. Причина этого – снижение вязкости дисперсионной среды, уменьшение степени гидратации, интенсификация броуновского движения и т.д. Качественные изменения предельного (динамического и статического) напряжения сдвига неодинаковы и зависят от степени дисперсности глинистых частиц, их физико-химического состава, концентрации твердой фазы, минерализации среды, свойств взятых для обработки реагентов и пр.

С повышением температуры вследствие десорбции активных добавок, снижения вязкости дисперсионной среды и развития коагуляционных процессов фильтрация жидкой фазы буровых растворов возрастает. К повышению водоотдачи также приводит снижение эффективности химических обработок, обусловленное ухудшением свойств реагентов вследствие их термодеструкции, возрастающих каталитической активности глин и агрессивного влияния минерализованной среды.

Буровые растворы после выдерживания при высоких температуре и давлении свои первоначальные показатели, как правило, уже не восстанавливают.

КРИТЕРИЙ ТЕРМОСТОЙКОСТИ ПОЛИМЕРОВ-СТАБИЛИЗАТОРОВ

Влияние забойной температуры на структурно-механические и фильтрационные показатели химически обработанного бурового раствора связано с изменением свойств дисперсионной фазы, дисперсионной среды и реагента. Одним из основных способов сохранения требуемого качества системы является обеспечение термостойкости вещества, используемого в качестве стабилизатора.

К коагуляционным процессам в системе бурового раствора могут приводить не только процессы термического разложения реагента, но и конформационные превращения его макромолекул. Такое изменение формы макромолекул, не сопровождающееся разрывом химической связи, существенно влияет на способность вещества обеспечивать снижение водоотдачи.

В зависимости от строения полимера его главная цепь может принимать различные конформации. Для некоторых веществ форма макромолекулы изменяется от линейной (нитеобразной) до глобулярной (свернутой в клубок).

Основными факторами, определяющими гибкость макромолекулы, являются величина потенциального барьера вращения, молекулярная масса вещества, размер заместителей, частота пространственной сетки. Конформационным превращениям препятствуют силы внутри- и межмолекулярного взаимодействия, поперечные химические связи в цепи полимера, наличие больших по размерам и массе заместителей. Изменение формы макромолекул реагента в промывочной жидкости может происходить под воздействием температуры, минерализации среды и величины рН.

Высокой способностью к конформационным превращениям отличаются активные добавки на основе полисахаридов (крахмал, КМЦ) и акриловых полимеров (гипан, К-4, полиакриламид ПАА). Макромолекулы К-4, ПАА, ПАА-1 и Са-ПАА при рН = 3,4 переходят от одной конформации к другой. При рН = 4 макромолекулы препаратов выпрямляются и таким образом способствуют образованию структуры в растворе полимера (К.С. Ахмедов). При рН = 3,5 макромолекулы гипана сворачиваются в клубок, образуя глобулярную структуру.

Коагуляционные процессы в системе промывочной жидкости в высокотемпературной скважине в значительной степени обуславливаются как термическим разложением реагента-полимера, так и конформационными превращениями его макромолекул.

Деструкция стабилизатора вызывает необратимые изменения показателей системы, в частности, величины фильтрации. О термическом разрушении реагента свидетельствует высокое значение водоотдачи охлажденного до комнатной температуры бурового раствора. Деструкция стабилизатора зачастую сопровождается явной коагуляцией системы.

Конформация макромолекул вызывает повышение величины фильтрации только в период воздействия высокой тем-

пературы. К такому обратимому повышению водоотдачи при прогреве также приводит изменение некоторых физико-химических свойств системы, в частности, уменьшение вязкости дисперсионной среды.

При забойной температуре величина фильтрации, как правило, достигает больших значений, чем замеренная у охлажденного после прогрева бурового раствора. Последующее восстановление свойств системы не исключает осложнений, связанных с увеличением водоотдачи непосредственно в стволе скважины. Если к указанному добавить, что обратимые изменения (в частности, конформация макромолекул реагента) наступают при температуре, значительно более низкой, чем температура деструкции, то становится очевидной необходимость оценки стабилизирующих свойств активной добавки по ее способности обеспечить требуемую величину фильтрации при забойной температуре.

В качестве критерия эффективности реагента в гидротермальных условиях скважины может служить показатель термостойкости $K_{\text{терм}}$, равный отношению значения водоотдачи раствора при температуре V_t к величине фильтрации после прогрева $V_{\text{прог}}$:

$$K_{\text{терм}} = V_t/V_{\text{прог}}$$

При температуре, вызывающей значительный рост водоотдачи вследствие деструкции и разрыва цепи макромолекулы, $K_{\text{терм}}$ уменьшается.

Из данных табл. 3.2 видно, что для КМЦ-500 с повышением температуры от 150 до 180 °С показатель термостойкости снижается от 6 до 2,6; а при температуре 200 °С, когда размер осколков макромолекулы, по-видимому, приближается к размеру звена, он становится равным 1,1.

Полученные результаты соответствуют представлениям физикохимии полимеров, согласно которым для цепей, имеющих одинаковые термодинамические сегменты, наибольшие конформационные изменения происходят с макромолекулами большего линейного размера.

Как правило (см. табл. 3.2), метас обеспечивает меньшие значения $K_{\text{терм}}$, чем КМЦ-500, что объясняется более высокой стойкостью макромолекулы этого полиакрилового реагента к конформационным изменениям.

Большая жесткость главной цепи макромолекулы метаса обусловлена образованием водородных связей между карбоксильными и остаточными амидными группами. Об этом свидетельствует прекращение щелочного гидролиза полиакрила-

Таблица 3.2

**Результаты определения показателя термостойкости ($K_{\text{терм}}$)
буровых растворов, обработанных КМЦ-500 и метасом**

Температура, °С	КМЦ-500			Метас		
	Водоотдача, см ³		$K_{\text{терм}}$	Водоотдача, см ³		$K_{\text{терм}}$
	после прогрева	при температуре		после прогрева	при температуре	
80	4	20	5	7	9	1,3
100	4	27	6,8	7	10	1,4
120	4,4	30	6,8	8	12	1,4
130	5	34	6,8	9	13	1,4
150	7	42	6,0	10	14	1,4
180	20	51	2,6	10	18	1,8
200	70	87	1,1	11	24	2,2

Примечания. 1. Замеры водоотдачи при температуре производились на приборе, где осуществлялось постоянное перемешивание растворов и поддерживался постоянный перепад давления. 2. Под водоотдачей после прогрева понималась величина фильтрации проб, выдерживаемых в течение 6 ч при заданной температуре, а затем охлажденных до 20 °С.

мида после того, как прореагирует 70 % амидных групп, т.е. тогда, когда каждая остаточная амидная группа окажется заключенной между двумя карбоксильными.

§ 4. КЛАССИФИКАЦИЯ РЕАГЕНТОВ УСТОЙЧИВОСТИ В УСЛОВИЯХ ВЫСОКИХ ЗАБОЙНЫХ ТЕМПЕРАТУР И МИНЕРАЛИЗАЦИИ

С увеличением глубины скважин и распространением буровых работ на площадях, в разрезах которых залегают пласты высокоминерализованных вод и толщи хемогенных пород, все большее значение придается вопросу термостойкости буровых растворов. Наряду с разработкой теоретических представлений о механизме процессов, происходящих в системе вода – глина – утяжелитель – реагент в условиях высоких забойных температур и минерализации, значительное место в работах отечественных и зарубежных исследователей уделяется выяснению термо- и солестойкости используемых в буровой практике регуляторов свойств буровых растворов. При этом пытаются классифицировать реагенты в зависимости от предела устойчивости их в различных гидротермальных условиях скважин.

Все используемые в буровой практике регуляторы свойств буровых растворов по устойчивости в условиях высокой забойной температуры разделяются на пять классов, соответст-

Таблица 3.3

Классификация реагентов-регуляторов свойств буровых растворов в зависимости от их устойчивости при различной забойной температуры

Тип реагента	Температурный предел устойчивости, °С				
	100	130	160	190	200
Разжижители	Фосфаты	Природные таниновые продукты	Окисленные лигнины, ССБ	Гуматы, КССБ ¹	Гуматы ¹ в сочетании с хроматами, ФХЛС, оксидом, ОССБ
Понижители водоотдачи	—	Крахмал, эфиры целлюлозы со степенью полимеризации 300	Эфиры целлюлозы со степенью полимеризации 500 и более	Эфиры целлюлозы со степенью полимеризации 500 с антиокислителями (ФЭС, ОГР, СНГР)	Продукты на основе полиакрилатов, фуриловоноволачный реагент

¹Могут также использоваться в качестве понижителей водоотдачи.

Таблица 3.4

Классификация реагентов-регуляторов свойств буровых растворов в зависимости от их устойчивости в условиях минерализации

Реагенты	Содержание хлористого натрия, %			Содержание хлористого натрия более 10 % и до 0,2 % ионов Ca ²⁺ и Mg ²⁺
	< 3	3 – 10	> 10	
Разжижители	Фосфаты, природные таниновые продукты, нитролигнин, хлорлигнин, гуматы ¹	Синтаны, сунил [*]	Лигносульффонаты, СНГР ¹	Лигносульффонаты ¹
Понижители водоотдачи	—		Крахмал, производные целлюлозы (КМЦ, СЭЦ и др.); полиакрилаты (гипан, метас, К-4)	Сульфо- и оксипроизводные целлюлозы, сульфированные полиакрилаты

¹Могут также использоваться в качестве понижителей водоотдачи.

бойной температуры разделяются на пять классов, соответственно термостойких до температур 100, 130, 160, 190 и 220 °С (табл. 3.3).

Термостойкость реагента может быть повышена при определенном сочетании его с другим веществом. Так, устойчивость против высоких забойных температур УЦР, ССБ и нитролигнина возрастает при комбинировании их с добавками хроматов. Увеличение термостойкости эфиров целлюлозы достигается совмещением их с ФЭС, ОГР и СНГР. Термодеструкция полимера несколько сдерживается повышением рН раствора.

Используемые для обработки буровых растворов разжижители и понизители водоотдачи по устойчивости и воздействию агрессивных ионов К.Ф. Паулс распределяет на четыре группы.

Известна несколько иная классификация (табл. 3.4): в группу ограниченно солестойких реагентов введены синтанты (ПФАХ, синтан-5 и др.), лигносульфонаты (ССБ и КССБ) отнесены к солестойким добавкам, а из числа веществ, устойчивых в растворах и содержащих более 10 % NaCl и 0,2 % ионов Ca^{2+} и Mo^{2+} , исключен сунил.

ПУТИ ПОВЫШЕНИЯ ЭФФЕКТИВНОСТИ ЭФИРОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ И ПОЛИАКРИЛАТОВ

Для повышения устойчивости КМЦ в высокотемпературных и сильноминерализованных условиях этот реагент сочетают со специальными добавками — ингибиторами термоокислительной деструкции.

В качестве антиокислителей синтетических полимеров чаще всего применяют продукты типа фенолов и аминов. Объяснение действия ингибиторов термоокислительной деструкции основывается на представлении о дезактивизации кинетических цепей путем подсоединения к макрорадикалам подвижного водорода от молекул антиоксиданта либо свободного радикала-акцептора. По-видимому, процесс предохранения стабилизатора от деструкции в гидротермальных условиях скважины может идти и по иному пути. Добавка легкоокисляемого вещества, принимающего на себя атаку кислорода, способствует сохранению активности понизителя водоотдачи.

Сотрудниками ГАНГ в качестве антиокислителей КМЦ было предложено использовать фенолы эстонских сланцев (ФЭС) и синтезированные на их основе сульфотелированные новолаки.

В ТФВНИИнефти и б. КФВНИИнефти разработаны рецептуры повышения термостойкости эфиров целлюлозы при сочетании их с окисленным гуматным реагентом (ОГР) или с сульфированным нитрогуматным реагентом (СНГР).

Из известных в буровой практике ингибиторов термоокислительной деструкции наиболее эффективен СНГР, отличающийся высокой устойчивостью как против забойных температур, так и против агрессии поливалентных катионов. Добавка 2–4 % этого реагента позволяет использовать высоковязкую КМЦ для стабилизации насыщенной хлористым натрием промывочной жидкости, содержащей 1 % гипса при температуре 180 °С.

В табл. 3.5 приведены данные сопоставления действия ФЭС и СНГР в качестве ингибитора термоокислительной деструкции КМЦ-500.

Исследованиями ГАНГ было показано, что эффективность защиты КМЦ от разрушения повышается при добавке ФЭС к исходным продуктам в процессе заводского синтеза. Полученный таким образом реагент, названный карбофеном, проходил промышленные испытания на высокотемпературных скважинах Ставрополя. Перспективным является создание на основе эфиров целлюлозы реагента, имеющего повышенную по сравнению с высоковязкой КМЦ устойчивость к высокоминерализованным условиям, в частности, к агрессии поливалентных катионов.

При синтезе реагентов-регуляторов свойств буровых растворов с целью обеспечения их растворимости и повышения активности принимаются меры к накоплению в макромолекуле соответствующих полярных заместителей (гидроксильных, карбоксильных, нитро- и аминсульфогрупп).

Получение веществ с заданными свойствами обеспечивается окислением, нитрованием, сульфированием, хлорированием исходного продукта, чаще всего представляющего собой сырье природного происхождения, содержащее гуматы, лигнин, полисахариды.

В последнее время разработаны понизители водоотдачи промывочных жидкостей на основе акриловых полимеров, растворимость и реакционная способность которых достигается обработкой щелочью, приводящей к образованию в составе макромолекул полиакрилонитрила и полиакриламида карбоксильных групп.

Разработка термосолестойких реагентов осложняется необходимостью удовлетворения разнообразных, часто даже

Таблица 3.5

Сопоставление характера действия ФЭС и СНГР в качестве ингибиторов термоокислительной деструкции КМЦ (2,5 %)

Температура, °С	При добавках 2 % ФЭС					При добавках 4 % СНГР				
	После нагрева в течение 6 ч				Водоотдача в процессе прогрева, см ³ , при Δр = 5 МПа	После нагрева в течение 6 ч				Водоотдача в процессе прогрева, см ³ , при Δр = 5 МПа
	Вязкость T _{100°} , с	Водоотдача, см ³	СНС _{1/10°} , Па	рН		Вязкость T _{100°} , с	Водоотдача, см ³	СНС _{1/10°} , Па	рН	
25	70	3	0/0	10	3	40	6	0,6/3,3	8-7	6
100	65	3	0/0	10	10	42	5	1,8/4,2	8-7	9
150	50	3	0/0	10	40	21	3	3,1/5,1	8-6	15
180	42	3,5	0/0	10	80	19	5	4,8/6,0	8-6	24
200	28	4	0/0	10		14	6	5,6/6,9	8-6	—

противоречивых требований. Например, благоприятное для повышения растворимости и солеустойчивости накопление функциональных групп ухудшает термостойкость вещества, так как с повышением температуры частицы с большим отрицательным зарядом легче отталкиваются друг от друга и отщепляются в виде воды, хлористого водорода, аммиака, спирта и т.д.

Решение задачи создания устойчивого в условиях высоких забойных температур реагента не всегда сочетается с разработкой мер по повышению его солестойкости. Примером может служить гидролизованный полиакрилонитрил (гипан), достаточная прочность и жесткость макромолекул которого позволяет использовать его в горячих скважинах. Однако образующиеся в процессе щелочного гидролиза группы COONa , обеспечивающие хорошую растворимость и реакционную способность вещества, делают его уязвимым к агрессии поливалентных катионов. Поэтому при синтезе реагента особенную важность приобретает учет всех факторов, влияющих на его свойства. Весьма важны правильный выбор исходного продукта и определение путей для накопления в макромолекуле соответствующих функциональных групп, наиболее полно отвечающих условиям использования вещества.

§ 5. **Широкое распространение буровых работ, увеличение глубины и совершенствование технологии проводки скважин повысили требования к тампонажным материалам. Возникла необходимость в целенаправленном изменении свойств цементных растворов и образующегося камня путем обработки их химическими реагентами.**

Широкое распространение буровых работ, увеличение глубины и совершенствование технологии проводки скважин повысили требования к тампонажным материалам. Возникла необходимость в целенаправленном изменении свойств цементных растворов и образующегося камня путем обработки их химическими реагентами.

Высокие забойные температуры (достигающие на площадях Северного Кавказа 160–200 °С) привели к ускоренному схватыванию тампонажных растворов. В связи с этим особенное значение приобрела химическая обработка, которая обеспечивает подвижность цементных суспензий в течение достаточно длительного времени, необходимого для производства тампонажных работ.

В северных и восточных нефтяных районах страны при креплении верхней части ствола скважин кондукторами и техническими обсадными колоннами, наоборот, возникает

необходимость в сокращении продолжительности пребывания цемента в жидком состоянии. Требуется ускорить схватывание и твердение тампонажного материала добавками соответствующих реагентов.

С целью обеспечения полноты вытеснения из кольцевого затрубного пространства бурового раствора тампонажным продавка его производится при турбулентном режиме течения.

С ростом глубины скважин, уменьшением их диаметров и повышением подъема цементного раствора за обсадными колоннами повышается гидродинамическое давление в затрубном пространстве, на величину которого большое влияние оказывает скорость движения восходящего потока. Значительное увеличение скорости, связанное с необходимостью обеспечения турбулентного режима течения, ограничивается опасностью гидроразрыва пластов и ухода цементного раствора в образующиеся трещины. Поэтому теперь принимаются меры для турбулизации потока повышением подвижности цементных суспензий, обработкой их реагентами-разжижителями, снижающими пластическую вязкость и предельное напряжение сдвига.

Используемые в буровой практике тампонажные растворы отличаются высоким содержанием воды. При движении вверх по затрубному пространству они отфильтровывают жидкую фазу в слагающие ствол скважины проницаемые породы. Потеря воды вызывает уменьшение подвижности, неравномерное загустевание и схватывание тампонажных растворов, в результате чего цемент не поднимается на расчетную высоту.

Для снижения фильтрации цементные суспензии обрабатывают веществами, которые повышают вязкость дисперсионной среды, увеличивают содержание связанной воды и обеспечивают непроницаемость образующейся на стенках скважины корки.

Реагенты-регуляторы свойств тампонажных растворов (ускорители и замедлители схватывания, разжижители и понизители водоотдачи) по составу и строению молекул принадлежат к различным группам веществ. Подавляющее большинство из них применяется и при химической обработке промысловых буровых растворов.

Для сокращения сроков схватывания или времени загустевания растворов из тампонажного цемента применяют реагенты-ускорители, для увеличения — реагенты-замедлители. В качестве ускорителей сроков схватывания применяют в

большинстве случаев хлорид кальция CaCl_2 (2–3 % от массы цемента); для этих же целей используют хлорид алюминия AlCl_3 (до 10 %) и небольшие дозировки хлорида натрия NaCl (до 2–3 %). Введение больших количеств NaCl замедляет структурообразование в цементных растворах. Эти же реагенты служат для ускорения сроков схватывания цементных растворов при цементировании скважин в зонах вечной мерзлоты.

Реагенты-ускорители (как и реагенты-замедлители) предварительно растворяют в воде, после чего этой водой затворяют цемент. Полученный цементный раствор закачивают в скважину. Принципиально возможно введение реагентов в цемент при помоле или смешении его с наполнителями. Однако этот путь сложен, может быть осуществлен в специальных условиях, гарантия получения раствора с одинаковыми свойствами в процессе его изготовления из всей партии цемента не может быть обеспечена. Поэтому обычно прибегают к первому способу. Учитывая, что он осуществляется в промышленных условиях, необходимо обеспечить полное соответствие свойств рецептур цементных растворов, полученных в лабораторных и промышленных условиях.

В связи с повышением забойных температур и давлений и ускорением сроков схватывания цементных растворов необходимо изыскивать реагенты-замедлители. Хотя в настоящее время известно несколько десятков замедлителей сроков схватывания растворов (борная кислота, крахмал, сернокислородное железо, сахар, декстрин, синтан и др.), практическое применение имеют немногие: лигносульфонаты кальция, сульфит-спиртовая барда, сульфит-дрожжевая бражка, карбоксиметилгидроксиэтилцеллюлоза (КМГЭЦ) и МЛЗ (в США), карбоксиметилцеллюлоза (КМЦ), технический винный камень, а также виннокаменная кислота (ВК), гипан, лесохимические полифенолы и др. Кроме того, в США применяют окисленную целлюлозу, таннат натрия, декстрин, пирогалловую кислоту и др.

ССБ отличается непостоянством замедляющих свойств и не на все цементы действует одинаково. Более эффективно она воздействует на цементы Карадагского завода, менее активно – на цементы Новороссийского завода. ССБ должна отвечать техническим условиям на приготовление, приемку и хранение; 50 %-ная концентрация ССБ соответствует плотности 1,26–1,28 г/см³.

Цементные растворы из лежалого цемента легче обрабатываются сульфит-спиртовой бардой по сравнению с раство-

рами из цемента свежего помола. В раствор рекомендуется вводить не более 1,5 % ССБ от массы цемента, но в большинстве случаев уже 0,5 % приводит к пенообразованию.

Время действия и устойчивость адсорбционных слоев и суммарный эффект замедления ПАВ следует определять непосредственно на цементных растворах путем установления сроков схватывания, вязкости и других свойств.

Во всех случаях при исследованиях и промышленном применении замедлитель растворяют в воде, которой затем затворяют цемент. Степень воздействия замедлителей на цемент зависит от многих факторов: срока и условий хранения цемента, его химико-минералогического состава, свойств самого замедлителя и т.п. Поэтому рецептуру необходимо подбирать только с теми цементами, водой и замедлителем, которые будут использованы для цементирования незадолго до операции. Если один раз подобранный состав раствора дает приемлемое время начала схватывания, то по истечении некоторого времени хранения цемента сроки схватывания, как правило, удлиняются.

С увеличением дозировки ССБ сроки схватывания цементных растворов замедляются. При повышении температуры и давления требуется увеличение расхода ССБ, так как ускоряются адсорбционные процессы, быстрее происходят гидролиз и гидратация цемента.

При использовании ССБ цементные растворы разжижаются, поэтому ее широко применяют для снижения водоцементного отношения и повышения плотности и даже ускорения сроков схватывания цементного раствора (при малых водоцементных отношениях). Вместе с тем при добавках ССБ цементные растворы сильно вспениваются, что создает затруднения при цементировочных работах. Иногда в приемном чане агрегата образуется такое количество пены, что невозможно продолжать операцию — насосы засасывают воздух, а подсчет объема закачиваемой жидкости становится затруднительным. В качестве пеногасителя целесообразно применять нейтрализованный черный контакт (НЧК), небольшие количества которого (0,1–0,3 %) снижают эффект пенообразования, не влияя на сроки схватывания. Хорошим пеногасителем является кальциевая соль нафтеновых кислот (0,1–0,2 %).

Замедляющими свойствами при температурах примерно до 130 °С и высоких давлениях обладает КМЦ. Она не вспенивает растворы, стабильна, очень активна и, воздействуя на цемент, замедляет сроки схватывания раствора в соответствии

со взятым количеством. Для применения КМЦ приготавливают 5–10 %-ный водный раствор при температуре 60–80 °С. Перемешивание (лучше гидравлическим путем) ускоряет процесс растворения КМЦ.

Приготовление раствора КМЦ на буровой (особенно в зимнее время) несколько затруднено из-за отсутствия специальных бань. Поэтому его целесообразно растворять в воде заранее и доставлять на буровую в виде раствора.

Раствор КМЦ – стойкий коллоидный раствор, не теряющий со временем замедляющих свойств. Уже при добавке 7–10 % КМЦ раствор представляет весьма вязкую массу. Причина такого резкого повышения вязкости раствора при незначительных дозировках КМЦ объясняется строением карбоксиметилцеллюлозы, которая, как известно, относится к высокомолекулярным соединениям. Их молекулы вытянуты в длинные цепочки, образующие в растворе пространственные структурные решетки, в петлях которых находится захваченная (иммобилизованная) вода. Естественно, такая система сильно загущена, но несколько теряет стабильность при перемешивании. Поэтому с увеличением дозировки КМЦ более 0,3–0,5 % заметно снижается подвижность цементных и цементно-песчаных растворов.

Опыты показали, что для получения цементных растворов с приемлемыми сроками схватывания рабочими являются дозировки до 1,0 % КМЦ (от массы цемента). Структурные сетки, образующиеся в цементном растворе при обработке его КМЦ, разрушаются, и тем интенсивнее, чем больше скорость перемешивания или движения раствора. Вода высвобождается, раствор разжижается. Молекулярные цепи ориентируются вдоль потока. При остановках процесса прокачивания раствора в зависимости от температурных условий структурная сетка может возникнуть вновь, поэтому для возобновления процесса приходится создавать более высокие давления.

С ростом температуры вязкость цементных растворов, обработанных КМЦ, несколько уменьшается (имеется в виду вязкость, вызванная обработкой КМЦ), что объясняется повышением интенсивности молекулярного движения и затруднением образования структур. Возможность образования структурной сетки может быть уменьшена введением ССБ.

При температуре 22 °С введение 0,3 % КМЦ настолько эффективно замедляет сроки схватывания цементного раствора, что он не твердеет в течение более чем 2 сут. При

температуре 75 °С добавка 0,5 % КМЦ позволяет получить растворы со сроками схватывания около 7–9 ч.

При температуре 120–130 °С начинается деструкция КМЦ, и выше температуры 140 °С она не пригодна к использованию.

КМЦ способствует некоторому снижению механической прочности камня.

Более эффективно КМЦ замедляет сроки схватывания растворов из лежалого цемента. Растворы из свежемолотого цемента иногда довольно трудно поддаются обработке КМЦ. На некоторые марки цемента она не оказывает эффективного воздействия уже при температуре 110–120 °С.

Исследования показали, что при температуре, близкой к 170 °С, и давлении около 60 МПа КМЦ, ССБ, крахмал и другие высокомолекулярные органические замедлители разлагаются.

В качестве замедлителя сроков схватывания цементных растворов предложены также лесохимические полифенолы (ПФЛХ). При анализе эффекта воздействия как замедлителя отмечено непостоянное тормозящее действие; добавки реагента до 0,3 % при температуре 75 °С действуют замедляюще; при больших дозировках (до 1 %) конец схватывания затягивается, тогда как начало схватывания ускоряется. При более высокой температуре замедляющее действие ПФЛХ значительно падает.

Применяется также комбинированный замедлитель сроков схватывания цементных растворов. Он состоит из смеси гипана, КМЦ или ССБ с хромпиком (бихромата натрия $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$), количество которых подбирают исходя из конкретных условий применительно к выбранным вяжущим и наполнителям. Гипан представляет собой сополимер полиакрилата натрия, полиакриламида и полиакрилонитрила.

Раздельное введение гипана и хромпика мало отражается на сроках схватывания тампонажных растворов. Подобная совместная дозировка этих реагентов приводит к резкому увеличению сроков схватывания растворов и способствует их разжижению. Хромпик повышает замедляющие свойства гипана, КМЦ и ССБ при высоких температурах и давлениях. Соотношение гипана (КМЦ или ССБ) и хромпика обычно берется равным 2 : 1.

Наиболее распространенные дозировки, применяемые при обработке цементных растворов при температурах 110–140 °С и давлениях 30–50 МПа, следующие: 0,4–0,6 % гипана и 0,2–0,3 % хромпика.

В филиале СевкавНИИПинефти разработан новый замедлитель (Л-6) сроков схватывания для цементных растворов в условиях действия температур до 170 °С. Он получен гидролизным путем из пентозанов, содержащихся в кукурузных кочерыжках (в количестве 27–29 % в пересчете на сухое вещество) и отходах пищевой промышленности. Этот замедлитель представляет собой сложную смесь различных кислот и оксикислот (щавелевой, триоксиглутаровой, ксинолоновой и др.), а также их солей. Добавка 1,5–2 % замедлителя Л-6 от массы цемента при температуре 170 °С и давлении до 70 МПа позволяет обеспечить начало схватывания раствора до 2 ч. На многие показатели твердеющего цементного раствора и образующегося из него камня действие реагента аналогично действию ВКК, хотя его стоимость в несколько раз ниже.

В СевкавНИИПинефти разработан замедлитель сроков схватывания тампонажных растворов, для изготовления которого использовались отходы переработки винограда, яблок, алычи. Там же была разработана новая технология производства замедлителя сроков схватывания тампонажных растворов на основе винных дрожжей (ВД). Технология приготовления замедлителя заключается в том, что в воде растворяют едкий натр и добавляют ВД. После перемешивания в течение 2–3 ч образуется устойчивый раствор без осадка. Приготовленный реагент способен пластифицировать тампонажные растворы и снижать их водоотдачу.

Лабораторные исследования показывают, что цементный раствор, содержащий 3 % замедлителя, имеет начало схватывания 7 ч при температуре 130 °С и давлении 60 МПа. Физико-механические свойства камня при этом не ухудшаются.

При температуре 150 °С и выше и значительном давлении устойчивым замедлителем является виннокаменная кислота (ВК) $C_2H_2(OH)_2 \cdot (COOH)_2$, которая сокращает сроки схватывания более эффективно, чем другие распространенные замедлители. Виннокаменная, или диоксиянтарная, кислота — бесцветное твердое вещество без запаха с температурой плавления 170 °С. С повышением температуры ее растворимость в воде возрастает. При температуре 0 °С в 100 г воды растворяется 115 частей, а при 100 °С — 343 части. При долгом нагревании и температуре выше 180 °С кислота разлагается. Виннокаменная кислота встречается в свободном состоянии или в виде солей в различных растениях. Главный источник виннокаменной кислоты — отходы винного производства.

При температуре 90 °С добавка 0,5 % ВК (от массы цемента) замедляет сроки схватывания столь значительно, что через 36 ч раствор остается жидким. При температуре 150 °С и давлении 50 МПа это же количество ВК замедляет начало схватывания до 1 ч 30 мин. Для получения раствора с началом схватывания 1,5–2,0 ч при температуре 170 °С и давлении 60 МПа требуется 1,0–1,3 % ВК. Для виннокаменной кислоты как замедлителя характерна низкая избирательная способность – при большом числе проб цемента получены примерно одинаковые результаты. Начало схватывания цементного раствора с добавкой 1 % виннокаменной кислоты при температуре 200 °С и давлении 70 МПа наступает, как правило, не позже чем через 50 мин.

Увеличение сроков схватывания до 1 ч 30 мин при указанных условиях обеспечивается комбинированным реагентом (ВКБК), состоящим из 1,25 % ВК и 0,25–0,50 % борной кислоты (БК). На подвижность цементных и цементно-песчаных растворов ВК и ВКБК заметного влияния не оказывают. Эти реагенты в отличие от других замедлителей улучшают структуру камня, делают ее мелкозернистой, монолитной и повышают механическую прочность. При температуре 110–120 °С вследствие длительного схватывания цементного раствора прочность камня через 2 сут имеет пониженное значение.

Сильными замедляющими свойствами обладает технический винный камень (ТВК), являющийся отходом пищевой промышленности. Винный камень – кислый виннокислый калий $\text{K}_2\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_6$ содержится в соке, коре, листьях растений. Он образуется при брожении вин, накапливается в виде осадка в бродильных чанах, на внутренних стенках бочек в виде твердых корок. Технический винный камень состоит из смеси виннокислого калия, виннокислого кальция и примесей.

ТВК эффективно замедляет сроки схватывания цементных и цементно-песчаных растворов при температуре до 200 °С и давлении до 70 МПа.

Незначительное количество ТВК (до 0,1 %) при температуре меньше 100 °С способствует некоторому ускорению сроков схватывания цементных растворов. ТВК обеспечивает эффективное замедление сроков схватывания цементных растворов во всем диапазоне температур от 100 до 200 °С и при давлении до 100 МПа. Введение 0,25–0,75 % борной кислоты облегчает возможность замедления сроков схватывания как цементных, так и цементно-песчаных растворов. Большие количества ТВК плохо растворимы. Введение ТВК спо-

способствует повышению прочности цементного и цементно-песчаного камней, твердеющих при температуре около 200 °С и давлении до 70 МПа.

Водоотдача тампонажных растворов может быть понижена введением в них бентонитовых порошков (или других минеральных структурообразователей) и химических реагентов: полиоксиэтилена, КМЦ, КМГЭЦ, КССБ, нитролигнина, полиакриламида, окзила, модифицированного крахмала и др.

Пеногашение цементных растворов активно осуществляется окисленным парафином ОКП-50, суспензией полиэтилена, синтетическими жирными кислотами, мылостоксом, окисленным петролатумом, полиамидом, ВМС-12, НИК, НЧНР, синтетическими маслами. Но следует помнить, что введение их в цементные растворы может изменить реологические параметры последних и сроки схватывания.

§ 6. Вещества, используемые для ускорения или замедления сроков схватывания, повышения подвижности и снижения водоотдачи тампонажных растворов, по своему химическому составу могут быть соответственно классифицированы. При этом реагенты, входящие в одну и ту же группу (подобные по природе и строению), как правило, оказывают аналогичное влияние на свойства цементных суспензий.

Вещества, используемые для ускорения или замедления сроков схватывания, повышения подвижности и снижения водоотдачи тампонажных растворов, по своему химическому составу могут быть соответственно классифицированы. При этом реагенты, входящие в одну и ту же группу (подобные по природе и строению), как правило, оказывают аналогичное влияние на свойства цементных суспензий.

Реагенты-ускорители схватывания относятся к неорганическим низкомолекулярным соединениям — электролитам. Это — хлориды натрия и кальция, каустик и кальцинированная сода, жидкое стекло. Ускоряющий эффект также обеспечивают добавки хлорида алюминия, сернокислого глинозема, фтористого натрия, хлорида цинка.

Замедлители схватывания — реагенты, образующие вокруг цементных частиц экранирующие пленки и препятствующие процессу гидратационного твердения. Указанного рода активные добавки по химическому строению могут быть разделены на восемь групп:

1. Окси-, аминокислоты (их соли), лимонная, виннокаменная, триоксиглутаровая, глюконовая, гептановая,

этилендиаминтетрауксусная, 2, 4-диоксибензойная, 3, 4, 5-триоксибензойная кислота и др.

2. Сахара — сахароза, глюкоза, калактоза, глюкогептанат натрия и др.

3. Бораты и фосфаты — борная кислота, бура, гексаметафосфат натрия, пирофосфат, тринатрийфосфат и др.

4. Производные лигнина: а) активированные гидролизные лигнины — нитролигнин, хлорлигнин, сульфированный нитролигнин, лигнин, окисленный перекисью водорода, и др.; б) лигносульфонаты — лигносульфонат кальция, феррохромлигносульфонат, хромлигносульфонат, конденсированная сульфит-спиртовая барда и др.

5. Природные таниновые продукты и синтаны — экстракт квебрахо, каштановый экстракт, сульфитно-коревой реагент, синтан-5, пековый реагент, полифенольный лесохимический реагент, дубитель Д-4 и др.

6. Гуматы — углещелочной, окисленный гуматный и сульфированный нитрогуматный реагенты и др.

7. Производные полисахаридов: а) крахмал, кислый сульфированный крахмал; б) эфиры целлюлозы — карбоксиметилцеллюлоза, сульфозфирцеллюлоза, этансульфонатцеллюлоза, карбоксиметилоксиэтилцеллюлоза, алкилгидроксиалкилцеллюлоза и др.

8. Продукты на основе виниловых-акриловых полимеров: гидролизированный полиакрилонитрил, гидролизированный полиакриламид, сополимер метакриловой кислоты с метакриламидом, поливинилсульфонаты, сульфированный поливинилтолуол, поливинилпирролидон и др.

Помимо реагентов, входящих в число рассмотренных восьми групп, замедляющее действие могут обеспечить поверхностно-активные мылообразные вещества: сульфонол, сульфонатриевые соли, эфиры полиэтиленгликоля и алкилфенолов; некоторые алифатические и ароматические спирты; глицерин, пентаэритрит, гидрохинон, триэтаноламин и т.д. Однако в большинстве случаев их эффективность недостаточна.

К разжижителям тампонажных растворов относятся вещества первых шести групп замедлителей схватывания. Некоторое повышение подвижности цементных суспензий обеспечивают также мылообразные вещества и ряд спиртов, в частности триэтаноламин.