Данный файл представлен исключительно в ознакомительных целях.

Уважаемый читатель!
Если вы скопируете данный файл,
Вы должны незамедлительно удалить его сразу после ознакомления с содержанием.
Копируя и сохраняя его Вы принимаете на себя всю ответственность, согласно действующему международному законодательству .
Все авторские права на данный файл сохраняются за правообладателем.
Любое коммерческое и иное использование кроме предварительного ознакомления запрещено.

Публикация данного документа не преследует никакой коммерческой выгоды. Но такие документы способствуют быстрейшему профессиональному и духовному росту читателей и являются рекламой бумажных изданий таких документов.

Я.А. Рязанов



Энциклопедия

ПО БУРОВЫМ РАСТВОРАМ

ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ Д.И.МЕНДЕЛЕЕВА

Периоды	Ряды	Группы элементов I а	I б	II а	II б	III а	III б	IV а	IV б	V а	V б	VI а	VI б	VII а	VII б	VIII б	VIII а	Энергетические уровни
1	1	H 1 водород 1,008															He 2 гелий 4,003	K
2	2	Li 3 литий 6,941		Be 4 бериллий 9,0122		B 5 бор 10,811		C 6 углерод 12,011		N 7 азот 14,007		O 8 кислород 15,999		F 9 фтор 18,998			Ne 10 неон 20,179	K L
3	3	Na 11 натрий 22,99		Mg 12 магний 24,312		Al 13 алюминий 26,092		Si 14 кремний 28,086		P 15 фосфор 30,974		S 16 сера 32,064		Cl 17 хлор 35,453			Ar 18 аргон 39,948	K L M
4	4	K 19 калий 39,102		Ca 20 кальций 40,08		21 Sc скандий 44,956		22 Ti титан 47,956		23 V ванадий 50,941		24 Cr хром 51,996		25 Mn марганец 54,938		26 Fe железо 55,849 27 Co кобальт 58,933 28 Ni никель 58,7		K L M N
	5	29 Cu медь 63,546		30 Zn цинк 65,37		Ga 31 галлий 69,72		Ge 32 германий 72,59		As 33 мышьяк 74,922		Se 34 селен 78,96		Br 35 бром 79,904			Kr 36 криптон 83,8	K L M N
5	6	Rb 37 рубидий 85,468		Sr 38 стронций 87,62		39 Y иттрий 88,906		40 Zr цирконий 91,22		41 Nb ниобий 92,906		42 Mo молибден 95,94		43 Tc технеций [99]		44 Ru рутений 101,07 45 Rh родий 102,906 46 Pd палладий 106,4		K L M N O
	7	47 Ag серебро 107,868		48 Cd кадмий 112,41		In 49 индий 114,82		Sn 50 олово 118,69		Sb 51 сурьма 121,75		Te 52 теллур 127,6		I 53 иод 126,905			Xe 54 ксенон 131,3	K L M N O
6	8	Cs 55 цезий 132,905		Ba 56 барий 137,34		57–71 лантаноиды		72 Hf гафний 178,49		73 Ta тантал 180,948		74 W вольфрам 183,85		75 Re рений 186,207		76 Os осмий 190,2 77 Ir иридий 192,22 78 Pt платина 195,09		K L M N O P
	9	79 Au золото 196,967		80 Hg ртуть 200,59		Tl 81 таллий 204,37		Pb 82 свинец 207,19		Bi 83 висмут 208,98		Po 84 полоний [210]		At 85 астат [210]			Rn 86 радон [222]	K L M N O P
7	10	Fr 87 франций [223]		Ra 88 радий [226]		89–103 актиноиды		104 Rf резерфордий [261]		105 Db дубний [262]		106 Sg сиборгий [263]		107 Bh борий [262]		108 Hn ханий [265] 109 Mt мейтнерий 110		K L M N O P Q
Высшие оксиды		R_2O		RO		R_2O_3		RO_2		R_2O_5		RO_3		R_2O_7		RO_4		
Летучие водородные соединения								RH_4		RH_3		H_2R		HR				

Лантаноиды

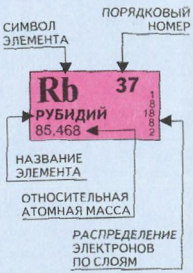
57 La лантан 138,906	58 Ce церий 140,12	59 Pr празеодим 140,908	60 Nd неодим 144,24	61 Pm прометий [145]	62 Sm самарий 150,4	63 Eu европий 151,96	64 Gd гадолиний 157,25	65 Tb тербий 158,926	66 Dy диспрозий 162,5	67 Ho гольмий 164,93	68 Er эрбий 167,26	69 Tm тулий 168,934	70 Yb иттербий 173,04	71 Lu лютеций 174,97	K L M N O P Q

Актиноиды

89 Ac актиний [227]	90 Th торий 232,038	91 Pa протактиний [231]	92 U уран 238,29	93 Np нептуний [237]	94 Pu плутоний [244]	95 Am америций [243]	96 Cm кюрий [247]	97 Bk берклий [247]	98 Cf калифорний [251]	99 Es эйнштейний [254]	100 Fm фермий [257]	101 Md менделевий [258]	102 No нобелий [259]	103 Lr лоуренсий [260]	K L M N O P Q



Д.И. Менделеев
1834–1907



s-элементы

p-элементы

d-элементы

f-элементы

Я не поставлю свою подпись под выполненной работой, пока в неё не будет вложено всё лучшее, что во мне есть

Автор

Одна толковая книга может оставить не у дел многих репетиторов и советников

Автор

Все книги хороши, только много нелюбимых, скучных и бесполезных

Автор

Я.А. Рязанов

Энциклопедия

ПО БУРОВЫМ РАСТВОРАМ

Издательство «Летопись»
2005

ББК 33.36я2
УДК 622.32(03)
Р 99

Автор-составитель: Я.А. Рязанов

Рецензент: О.К. Ангелопуло — доктор технических наук, профессор РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина, академик РАЕН, лауреат государственных премий.

Я. А. Рязанов
Р 99 Энциклопедия по буровым растворам.— Оренбург: издательство «Летопись», 2005.— 664 с.

ISBN 5-88788-128-3

Книга предназначена для инженерно-технических работников, ведущих буровые работы, а также будет полезна научным сотрудникам, студентам ВУЗов, учащимся техникумов (колледжей) и училищ данного профиля.

ISBN 5-88788-128-3 ББК 33.36я2

© Рязанов Я. А., 2005
© Издательство «Летопись», 2005

НПК
ТРЕЙДХИММАШ
ЗАО

125315, г. Москва. ул. Усиевича, д. 18
тел/факс: (095) 978-64-39, 740-27-20
E-mail: npkthm@inbox.ru

ВНИМАНИЕ!

Руководителям нефтегазовых и геологоразведочных организаций, ведущих бурение скважин на нефть, газ и другие полезные ископаемые

ЗАО научно-производственная компания «ТРЕЙДХИММАШ» предлагает комплексное решение вопросов, связанных с поставкой и сервисным обслуживанием материалов, химреагентов и различного оборудования ведущих мировых фирм и приглашает предприятия к долговременному взаимовыгодному сотрудничеству по следующим позициям:

— бурение и сервисное обслуживание скважин с поставкой и применением систем телеметрии и диагностики;
— профессиональный подбор рецептуры бурового раствора с учетом геологических особенностей Вашего региона;
— поставка и монтаж систем очистки бурового раствора со сдачей «под ключ», обучение персонала и сервисное обслуживание;
— поставка лабораторных приборов и оборудования лучших мировых фирм в комплекте для контроля свойств буровых растворов.
— поставка химреагентов для буровых и тампонажных растворов отечественного и импортного производства:

- **КМЦ** (высоко и низковязкие);
- **ПАЦ** натриевые и калиевые (высоко- и низковязкие);
- **ЗАГУСТИТЕЛИ,** повышающие вязкость буровых растворов, на основе синтетических и природных биополимеров;
- **ПАВ и ПЕНООБРАЗОВАТЕЛИ** для бурения скважин с газовой продувкой;
- **СМАЗОЧНЫЕ ДОБАВКИ и ПРОТИВОПРИХВАТНЫЕ ЖИДКОСТИ;**
- **ИНГИБИТОРЫ КОРРОЗИИ, БАКТЕРИЦИДЫ, ПОГЛОТИТЕЛИ СЕРОВОДОРОДА;**
- **Полиакриламиды,** используемые в качестве флоккулянтов, приготовление ВУС и снижения фильтрации;
- **ГАЗОБЛОКАТОРЫ** на углеродной основе, предотвращающие газовую миграцию через тампонажные растворы;
- **РАЗЖИЖИТЕЛИ,** снижающие стабилизирующую вязкость;
- **КОНЦЕНТРИРОВАННЫЕ ГЕЛЕОБРАЗНЫЕ ПЕНОГАСИТЕЛИ** для буровых и тампонажных растворов;
- **Жидкие ЗАМЕДЛИТЕЛИ СХВАТЫВАНИЯ** на основе лигносульфоната для тампонажных растворов;
- **ЭМУЛЬГАТОРЫ** для получения гидрофобных эмульсионных растворов;
- **Порошкообразная БУФЕРНАЯ КОМПОЗИЦИЯ** с высокими моющими свойствами;
- **АНТИФРИКЦИОННАЯ ДОБАВКА** для повышения геологических и снижения противозадирных свойств бурового раствора;
- **СОРБЕНТЫ,** используемые для сбора пролитой нефти.

Продукция всегда в наличии на складах в г. Москва и г. Нижневартовск.

СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие ... 11

ГЛАВА 1 **ОСНОВЫ ХИМИИ**
Общие сведения ... 22
1.1 **Основы коллоидной химии** ... 23
1.1.1 Свойства дисперсных систем ... 23
1.1.2 Молекулярно-кинетические свойства дисперсных систем ... 26
1.1.3 Поверхностные явления ... 28
1.1.4 Электрокинетические явления ... 35
1.1.5 Получение дисперсных систем ... 37
1.1.6 Флокуляция, коагуляция и коалесценция ... 38

ГЛАВА 2 **ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ СВОЙСТВ БУРОВЫХ РАСТВОРОВ**
2.1 **Реология буровых растворов** ... 46
2.1.1 Пластическая вязкость ... 46
2.1.2 Предельное динамическое напряжение сдвига ... 49
2.1.3 Эффективная вязкость ... 50
2.1.4 Предельное статическое напряжение сдвига ... 51
2.1.5 Условная вязкость ... 54
2.2 **Плотность** ... 55
2.3 **Фильтрация** ... 57
2.4 **Определение липкости глинистой корки** ... 63
2.5 **Определение концентрации водородных ионов (pH)** ... 64
2.6 **Определение стабильности** ... 65
2.7 **Определение содержания песка** ... 66
2.8 **Определение содержания и состава твердой фазы** ... 67
2.8.1 Метод высушивания ... 67
2.8.2 Определение концентрации карбонатных пород ... 68
2.8.3 Определение содержания утяжелителя в твердой фазе ... 69
2.9 **Определение содержания газа** ... 69
2.10 **Определение содержания воды** ... 71
2.11 **Периодичность замера показателей буровых растворов** ... 73
2.12 **Анализ фильтрата бурового раствора** ... 74
2.12.1 Концентрация растворов ... 74
2.12.2 Приготовление растворов ... 77
2.12.3 Определение минерализации фильтрата ... 88
2.12.4 Определение жесткости воды ... 92
2.12.5 Определение качества дистиллированной воды ... 93
2.12.6 Определение щелочности фильтратов ... 93
2.12.7 Определение сульфат-иона ... 95
2.12.8 Определение активности извести ... 96

ГЛАВА 3 **БУРОВЫЕ РАСТВОРЫ**
3.1 Назначение буровых растворов ... 98
3.2 Классификация буровых растворов ... 99
3.3 Условия эксплуатации буровых растворов ... 101
3.3.1 Естественный пресный нестабилизированный глинистый раствор ... 104
3.3.2 Пресные глинистые растворы ... 105
3.3.3 Минерализованные глинистые растворы ... 106
3.3.4 Карбонатно-глинистые растворы ... 112
3.3.5 Известковые глинистые растворы ... 113
3.3.6 Гипсовые глинистые растворы ... 118
3.3.7 Хлоркальциевые глинистые растворы ... 120
3.3.8 Малосиликатные глинистые растворы ... 122
3.3.9 Калиевые глинистые растворы ... 123
3.3.10 Глицериновые глинистые растворы ... 130
3.3.11 Малоглинистые растворы ... 131
3.3.12 Недиспергирующие малоглинистые растворы ... 134
3.3.13 Недиспергирующие безглинистые растворы ... 136
3.3.14 Полимерсолевые растворы ... 138
3.3.15 Растворы электролитов (солей) ... 138
3.3.16 Гидрогели солей ... 139
3.3.17 Вода ... 145
3.3.18 Известково-битумный раствор ... 146
3.3.19 Инвертные эмульсии ... 156
3.3.20 Аэрированные растворы ... 160
3.3.21 Пены ... 163
3.3.22 Воздух ... 165

ГЛАВА 4 **МАТЕРИАЛЫ И ХИМРЕАГЕНТЫ**
4.1 Глины и глинопорошки ... 170
4.1.1 Минералогия глин и ионный обмен ... 170
4.1.2 Коллоидность глин ... 174
4.1.3 Определение выхода раствора ... 177
4.1.4 Гидратация и набухание глин ... 180
4.1.5 Определение набухания глин ... 181
4.1.6 Определение солестойкости глин ... 183
4.1.7 Определение содержания песка ... 183
4.1.8 Определение потребности глины ... 184
4.1.9 Модифицирование глин ... 185
4.1.10 Технические требования к глинам ... 188
4.1.11 Глинопорошки ... 188
4.1.12 Определение влажности глинопорошков ... 192
4.1.13 Определение выхода раствора из глинопорошка ... 192
4.1.14 Расход глинопорошка ... 194
4.1.15 Технические требования к глинопорошкам ... 195

4.2 **Утяжелители** ... 197
4.2.1 Определение расхода утяжелителя ... 203
4.2.2 Определение влаги в утяжелителе ... 204
4.2.3 Определение плотности утяжелителя ... 204
4.2.4 Экспресс-метод определения плотности утяжелителя ... 205
4.2.5 Определение водорастворимых солей ... 205
4.3 **Химические реагенты** ... 206
4.3.1 Понизители фильтрации ... 207
4.3.2 Понизители вязкости (пептизаторы) ... 235
4.3.3 Регуляторы щелочности ... 244
4.3.4 Ингибиторы термоокислительной деструкции ... 245
4.3.5 Ингибиторы гидратации и набухания глин ... 247
4.3.6 Реагенты, связывающие ионы кальция и магния ... 254
4.3.7 Пеногасители ... 256
4.3.8 Смазочные добавки ... 261
4.3.9 Эмульгаторы ... 268
4.3.10 Деэмульгаторы ... 271
4.3.11 Поверхностно-активные вещества ... 273

ГЛАВА 5 **ТАМПОНАЖНЫЕ ЦЕМЕНТЫ, РАСТВОРЫ И ДОБАВКИ**
5.1 **Классификация тампонажных материалов** ... 278
5.2 **Состав портландцемента и технические требования** ... 279
5.3 **Свойства цементного камня и условия его эксплуатации** ... 284
5.4 **Гидратация цемента** ... 286
5.5 **Контракция** ... 288
5.6 **Набухание и усадка** ... 290
5.7 **Самопроизвольное расширение** ... 290
5.8 **Коррозия** ... 291
5.8.1 Коррозия выщелачивания ... 291
5.8.2 Кислотная коррозия ... 293
5.8.3 Углекислотная коррозия ... 294
5.8.4 Магнезиальная коррозия ... 295
5.8.5 Сульфатная коррозия ... 296
5.9 **Водоцементное отношение** ... 297
5.10 **Температура** ... 297
5.11 **Давление** ... 299
5.12 **Проницаемость цементного камня** ... 301
5.13 **Замерзание поровой жидкости** ... 302
5.14 **Облегченные цементы, растворы и добавки** ... 303
5.14.1 Облегчающие добавки ... 304
5.14.2 Кремнеземистые (пуццолановые) добавки ... 311
5.14.3 Вулканические добавки ... 313
5.14.4 Добавки техногенного (отходы) происхождения ... 315
5.14.5 Карбонатные добавки ... 317
5.14.6 Дисперсно-армированные облегченные растворы ... 318
5.14.7 Добавки органического происхождения ... 320

5.14.8 Аэрированные тампонажные растворы ... 324
5.14.9 Облегченные тампонажные смеси дезинтеграторного происхождения ... 329
5.15 Утяжеленные тампонажные цементы и растворы ... 330
5.16 Термостойкие тампонажные цементы и растворы ... 333
5.16.1 Цементно-песчаные (кремнеземистые) смеси ... 333
5.16.2 Шлакопесчаные цементы совместного помола ... 334
5.16.3 Шлакопесчаный цемент армированный ... 336
5.16.4 Белито-кремнеземистый цемент ... 336
5.16.5 Цемент тампонажный для паронагнетательных скважин ... 338
5.17 Коррозионностойкие цементы и растворы ... 339
5.17.1 Глиноземистый цемент ... 340
5.17.2 Цемент тампонажный утяжеленный безклинкерный коррозионностойкий (ЦТУК) ... 341
5.17.3 Шлаковый гидрогранатный цемент ... 341
5.17.4 Никелевый шлакопортландцемент ... 343
5.17.5 Магнезиальный цемент ... 343
5.18 Расширяющиеся тампонажные цементы ... 343
5.18.1 Гипсоглиноземистый расширяющийся цемент ... 346
5.18.2 Водонепроницаемый расширяющийся цемент ... 347
5.18.3 Напрягающий цемент ... 348
5.18.4 Расширяющиеся тампонажные цементы с добавками оксидов кальция и магния ... 348
5.18.5 Сероводородостойкий расширяющийся тампонажный цемент ... 351
5.18.6 Расширяющийся гипсоцементный раствор ... 351
5.19 Низкотемпературные тампонажные цементы ... 352
5.19.1 Гидрофобный портландцемент ... 353
5.20 Обращенный нефтеэмульсионный тампонажный раствор ... 354
5.21 Буферные жидкости ... 360
5.22 Регулирование свойств тампонажных растворов ... 366
5.22.1 Краткая характеристика некоторых химреагентов ... 376
5.23 Методы измерения физико-механических свойств тампонажных материалов, растворов и камня ... 383
5.23.1 Правила отбора глин ... 383
5.23.2 Определение плотности сыпучих веществ ... 384
5.23.3 Определение объемной (насыпной) массы ... 385
5.23.4 Подготовка цемента (смеси) и жидкости затворения ... 386
5.23.5 Определение реологических свойств тампонажного раствора ... 394
5.23.6 Определение растекаемости ... 396
5.23.7 Определение плотности ... 397
5.23.8 Определение времени загустевания ... 398
5.23.9 Определение сроков схватывания ... 399
5.23.10 Определение седиментационной устойчивости ... 400
5.23.11 Определение фильтрации ... 401
5.23.12 Определение прочности цементного камня ... 402
5.24 Гидравлический расчет цементирования ... 403

ГЛАВА 6 **ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ПРЕДУПРЕЖДЕНИЯ И ЛИКВИДАЦИИ ОСЛОЖНЕНИЙ**
Общие сведения ... 408
6.1 **Поглощения** ... 408
6.1.1 Предупреждение поглощения ... 410
6.1.2 Ликвидация поглощений ... 411
6.1.3 Тампонажные смеси ... 413
6.1.4 Полимерные тампонажные смеси (растворы) ... 413
6.1.5 Отверждаемый глинистый раствор ... 415
6.1.6 Изоляционная смесь на основе биополимера ... 417
6.1.7 Полиакриламидцементная паста ... 417
6.1.8 Полиакриламидглинистая паста ... 418
6.1.9 Изоляционные смеси на основе гипана ... 418
6.1.10 Термохимический способ ликвидации поглощений ... 418
6.1.11 Органоминеральные тампонажные смеси ... 419
6.1.12 Гидродинамическая струйная кольматация ... 420
6.1.13 Кольматация истинными растворами ... 422
6.1.14 Наполнители ... 423
6.1.15 Краткие сведения о химреагентах для ликвидации поглощений ... 424
6.2 **Обвалы глинистых пород** ... 430
6.3 **Пластическая деформация пород** ... 435
6.3.1 Растепление многолетних мерзлых пород ... 437
6.4 **Прихваты** ... 438
6.4.1 Нефтяная ванна ... 440
6.4.2 Водяная ванна ... 441
6.4.3 Кислотная ванна ... 442
6.4.4 Щелочная ванна ... 443
6.5 **Нефтеводогазопроявления** ... 444
6.6 **Проявление кислых газов** ... 449
Общие сведения ... 449
6.6.1 Характеристика кислых газов ... 455
6.6.2 Определение содержания сероводорода и сульфидов в буровых растворах ... 458
6.6.3 Влияние сероводорода на свойства буровых растворов ... 463
6.6.4 Нейтрализация сероводорода в буровых растворах ... 468
6.6.5 Ингибиторы коррозии ... 477

ГЛАВА 7 **ОБОРУДОВАНИЕ ПО ПРИГОТОВЛЕНИЮ, ОЧИСТКЕ, ПЕРЕМЕШИВАНИЮ И ДЕГАЗАЦИИ БУРОВЫХ РАСТВОРОВ**
7.1. **Приготовление буровых растворов** ... 488
7.1.1. Глиномешалка МГ2-4х ... 488
7.1.2. Фрезерно-струйная мельница ... 488
7.1.3. Агрегат приготовления промывочных жидкостей АППЖ-4 ... 489
7.1.4. Гидромониторные смесители ... 490
7.1.5. Гидравлические смесители эжекторного типа ГДМ-1 ... 491
7.1.6. Блок приготовления буровых растворов ... 492

7.2. **Очистка буровых растворов** 494
7.2.1. Вибросита 496
7.2.2. Гидроциклонные пескоотделители 500
7.2.3. Центрифуги 504
7.3. **Перемешиватели буровых растворов** 507
7.3.1 Гидравлические перемешиватели 507
7.3.2 Механические перемешиватели 508
7.3.3. Гидравлический диспергатор 509
7.4. **Дегазация буровых растворов** 510

ГЛАВА 8 **ОСНОВЫ ЭКОЛОГИИ**
Общие сведения 516
8.1. **Антропогенное разрушение окружающей среды** 521
8.1.1. Энергетическая промышленность 523
8.1.2 Металлургический комплекс 523
8.1.3 Топливно-энергетический комплекс 524
8.1.4 Химический и нефтехимический комплекс 530
8.1.5 Транспортно-дорожный комплекс 530
8.1.6 Город и человек 531
8.1.7 Радиоактивное загрязнение 542
8.1.8 Электромагнитное поле и человек 544
8.2. **Строительство скважин** 546
8.2.1 Проектирование скважин 547
8.2.2 Бурение скважин 550
8.2.3 Определение химического потребления кислорода (ХПК) 550
8.2.4 Определение биологического потребления кислорода (БПК) 554
8.2.5 Токсичность химреагентов 555
8.2.6 Испытание скважин и очистка отходов бурения 558
8.2.7 Охрана недр и окружающей среды от воздействия углеводородов 567
8.2.8 Сбор плавающей нефти 572

ПРИЛОЖЕНИЯ
Приложение 1. Растворимость веществ в зависимости от температуры 579
Приложение 2. Расход утяжелителей 595
Приложение 3. Снижение плотности бурового раствора от добавки жидких веществ и расход утяжелителя для ее восстановления 602
Приложение 4. Содержание глины в глинистой суспензии в зависимости от плотности 603
Приложение 5. Содержание мела в меловой суспензии 604
Приложение 6. Содержание извести в растворе известкового молока 605
Приложение 7. Содержание кальцинированной соды в растворе 605
Приложение 8. Содержание каустической соды в растворе 606
Приложение 9. Содержание гидроксида калия в растворе 607
Приложение 10. Содержание хлорида натрия в растворе 609
Приложение 11. Содержание хлорида кальция в растворе 609

Приложение 12. Содержание МИН-1, хлорида калия и ионов калия в растворе МИН-1 609
Приложение 13. Содержание бишофита, хлорида магния и ионов магния в растворе 610
Приложение 14. Содержание некоторых веществ в растворах 613
Приложение 15. Содержание алюмината натрия в растворе при каустическом модуле, равном 2 617
Приложение 16. Содержание сухой ССБ в растворе 617
Приложение 17. Расход химреагентов для связывания ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} 619
Приложение 18. Содержание ГКЖ-11Н в растворе 621
Приложение 19. Содержание суперпластификатора С-3 в растворе 621
Приложение 20. Содержание соляной и серной кислот в растворе 622
Приложение 21. Температура замерзания растворов NaCl, $MgCl_2$, $CaCl_2$ 623
Приложение 22. Высушивание жидкости и газов от воды 625
Приложение 23. Продолжительность одного цикла (ч-мин.) циркуляции бурового раствора в скважине в зависимости от ее глубины, диаметра и подачи насоса 626
Приложение 24. Объем жидкости, необходимый для долива в скважину при подъеме бурильной колонны (без обратного клапана), $м^3$ 627
Приложение 25. Объем 1 м скважины 628
Приложение 26. Объем 1 м внутреннего пространства и металла обсадных труб 629
Приложение 27. Объемы 1 м внутреннего пространства и металла бурильных труб 630
Приложение 28. Объемы 1 м межколонного пространства обсадных труб, $м^3$ 632
Приложение 29. Физические величины и их единицы 634
Приложение 30. Формулы по определению размеров основных геометрических тел 651
Приложение 31. Действия со степенями и корнями 653
Приложение 32. Проценты 654

Список литературы 655

ПРЕДИСЛОВИЕ

Первый мой справочник по буровым растворам вышел в свет в 1979 г. едва ли не самым крупным разовым тиражом в истории издательства «Недра» и был продан в течение 2-х недель. Но за последние годы в области промывки и цементирования скважин, приборов и оборудования произошли значительные изменения, поэтому, а также учитывая многочисленные просьбы, я посчитал необходимым написать новую книгу на более высоком уровне. Основной целью книги является изложение в доступной форме современных требований к буровым растворам, а также к некоторым прикладным дисциплинам, чтобы ею мог пользоваться расширенный круг специалистов. Так как буровые растворы являются коллоидными дисперсными системами, то в гл. 1 приведены основы коллоидной химии; в гл. 2 даны физико-химические методы контроля свойств буровых растворов; в гл. 3 отражены классификация, функции и основные типы буровых растворов и физико-химические методы регулирования их свойств; в гл. 4 описана классификация основных материалов и химреагентов, применяемых в России и СНГ с указанием заводов-изготовителей, по отдельным из которых даны сравнения с зарубежными аналогами; в гл. 5 показана классификация, состав и свойства всех основных типов тампонажных материалов, растворов и буферных жидкостей и физико-химические методы контроля и регулирования их свойств; в гл. 6 приведена характеристика всех основных осложнений, связанных с буровыми растворами, физико-химические методы их предупреждения и ликвидации; в гл. 7 описаны технические характеристики оборудования по заготовке, перемешиванию, очистке и дегазации буровых растворов, выпускаемого в России и СНГ; в гл. 8 достаточно полно освещены экологические проблемы в промышленности, в том числе в топливно-энергетическом комплексе и геологии, с указанием основных методов сохранения биоценоза и ряд примеров, показывающих губительное воздействие неутилизированных отходов. В приложениях показаны табличные данные по растворимости и содержанию многих веществ

в зависимости от плотности и температуры; объемов скважин, бурильных и обсадных труб; единиц физических величин; математических формул и др.

В книге кратко приведено научное обоснование и показан механизм действия буровых растворов, материалов и химреагентов, различные расчеты и допустимые критерии, которые смогут обеспечить решение многих вопросов при разработке рецептур в каждом отдельном случае, и поэтому данная работа будет надежным путеводителем и советчиком в мире практических и теоретических знаний по данной тематике, аналогов которой по моему мнению пока не существует. Поскольку принципы и практика создания рецептур при бурении, креплении и ликвидации осложнений примерно одинаковы в развитых странах (разница только в эффективности материалов и оборудования), то данная книга может быть полезна и специалистам зарубежья. И в заключении хотел бы отметить, что при работе над этой книгой в течении 14 лет использован собственный опыт 30-летней работы в области буровых растворов, различные отчеты и литературные источники, неполный перечень которых приведен в списке литературы, и авторам которых я выражаю глубокую благодарность за их нелегкий труд.

Выражаю искреннюю признательность генеральному директору ООО «Оренбургская буровая сервисная компания» ТНК-ВР Степанову В.Н. за моральную, материальную и организационную поддержку.

Я.А. Рязанов

FOREWORD

My first handbook on drilling muds was published in 1979 nearly the largest only edition in the history of the publishing house «Nedra» and was sold out within two weeks. But during last years significant changes took place in the sphere of irrigation and cementing of wells, equipment and devices; that's why, taking into consideration numerous requests, I considered it necessary to write a new book on a higher level of quality. The aim of the book is to give in an easy form of the modern demands to drillings muds and some applied disciplines so it could be used by a wide range of specialists. As drilling muds are colloidal dispersed systems, the chapter 1 gives the basis of colloidal chemistry; the chapter 2 shows the physic-chemical methods of control of drilling muds properties; classification of functions and main types of drilling muds, physic-chemical methods of their characteristics regulation are presented in the chapter 3; the chapter 4 describes the classification of main materials and chemical reagents which are used in Russia and CIS with noting of manufacturers and some of latter are compared with foreign analogues; the chapter 5 shows the classification, composition and properties of all main types of plugging materials, fluids and buffer's fluids, physic-chemical methods of control and regulation of their properties; the chapter 6 demonstrates the characteristics of all major complications caused by drilling muds, physic-chemical methods of their prevention and liquidation; the chapter 7 describes technical characteristics of equipment produced in Russia and CIS for preparation, mixing, cleaning and degassing of drilling muds; the chapter 8 gives the comprehensive description of ecological problems in industry including fuel-energetic complex and geology, main methods of saving biocoenosis, demonstrates examples of destructive impact of non-utilized wastes. The application shows the table data on solubility and composition of many substances in dependence of density and temperature; volumes of wells, drilling pipes and casing; physical units; mathematics formula and etc. The book presents the brief scientific background and principles of work of drilling muds, materials and chemical reagents; various calculations and feasible criteria which can make the development of

mixtures easier in each separate case and that's why this work will be the reliable guide and advisor in the world of practical and theoretical knowledge on this subject which, in my opinion, has no analogues so far. As principles and practice of preparing of mixtures for drilling, holding and liquidation of complications are almost similar in developed countries (there is a difference only in effectiveness of materials and equipment) this book may be useful for foreign specialists as well. At the end I'd like to note that working on this book I used my own experience of 30 years of work in the sphere of drilling solutions, various reports and sources of literature which are not completely listed here; I deeply appreciate all authors' hard work.

I express my sincere gratitude to the director general of Limited Liability Company «Orenburg Drilling Service Company» TNK-VR Stepanov V.N. for moral, finance and organizational support.

Ryasanov Ya.A.

Mein erstes Handbuch über die Bohrflüssigkeiten erschien im Jahre 1979. Das war wohl die grösste Auflage in der Geschichte des Verlages «Nedra» und wurde während der zwei Wochen verkauft. Es hat sich aber in den letzten Jahren auf dem Gebiet der Spülung und Zementierung der Bohrlöcher, Geräte und Ausrüstung vieles verändert. Deswegen und mit Rücksicht auf die zahlreichen Bitten fand ich es notwendig, ein neues Buch auf dem höheren Niveau zu schreiben. Das Ziel des Buches ist die verständliche Darlegung der modernen Forderungen an die Bohrflüsigkeiten, sowie auch die Forderungen an die angewandten Disziplinen für einen breiteren Spezialistenkreis. Da die Bohrflüssigkeiten ein kolloiddisperses System sind, sind im 1. Kapitel die Grundlagen der Kolloidchemie angeführt. In dem 2. Kapitel sind physikalisch-chemische Prüfverfahren der Bohrflüssigkeitseigenschaften dargelegt. In dem 3. Kapitel wurde die Klassifikation der Funktionen und die Haupttype der Bohrflüssigkeiten, die physikalisch-chemische Regelungsverfahren ihrer Eigenschaften wiedergegeben. In dem 4. Kapitel ist die Klassifikation der Hauptstoffe und chemischen Reagenzien beschrieben , die in Russland und in den GUS-Ländern verwendet werden. Die in diesem Kapitel beschriebenen Stoffe und Chemicalien sind mit der Angabe der Herstellerwerke angeführt, einige von ihnen wurden mit den ausländischen Analogen verglichen. In dem 5. Kapitel sind die Klassifikation, die Zusammensetzung und die Eigenschaften aller Haupttypen von Abdichtungsstoffen, Lösungen und Pufferflüssigkeiten, physikalischchemische Prüf- und Regelungsverfahren ihrer Eigenschaften gezeigt. In dem 6. Kapitel werden die Hauptkomplikationen, die mit den Bohrflüssigkeiten verbunden sind, die physikalisch-chemische Vorbeugungs- und Beseitigungsverfahren charakterisiert. In dem 7. Kapitel sind die technischen Angaben der Ausrüstungen für die Bereitstellung, Mischung, Reinigung und Ausgasung der Bohrflüssigkeiten beschrieben, die in Russland und in den GUS-Ländern hergestellt werden. Die Umweltprobleme in der Industrie, darunter auch in dem Brennstoff- und Energiekomplex und Geologie werden in dem 8. Kapitel mit des Angabe des Hauptverfahrens des

Lebensgemeinschaftserhaltens widerspiegelt. Hier ist auch eine Reihe von Beispielen erwähnt, die einen schädlichen Einfluß auf die nicht verwerterten Abfälle zeigen. In den Anhängen sind die Tabellendaten über Auflösbarkeit und den Stoffgehalt, mancher Stoffe abhängig von der Dichtheit und Temperatur; Bohrlochumfang, Bohrgestände und Bohrlochröhre; die Einheiten der physikalischen Werte; die mathematischen Formel usw. angeführt.

Das Buch enthält es wissenschaftliche Begründung und die Wirkungsweise der Bohrflüssigkeiten, Stoffe und chemischen Reagenzien, verschiedene Rechnungen und zulässige Kriterien, die die Lösung verschiedener Fragen bei der Rezepturausarbeitung in jedem Einzelfall erleichtern können. Deshalb kann dieses Werk ein sicherer beste Führer und Ratgeber in der Welt der praktischen und theoretischen Kenntisse in dieser Thematik sein, das, meiner Meinung nach, noch keine Analoga hat. Da die Prinzipien und Praxis der Rezepturausarbeitung beim Bohren, bei der Bohrlochverrohrung und bei der Beseitigung der Komplikationen in den entwickelten Ländern ähnlich sind (der Unterschied besteht nur in der Stoff- und Ausrüstungseffektivität), kann dieses Buch auch für ausländische Spezialisten nützlich sein. Zum Schluß möchte ich auch bemerken, daß ich bei der Arbeit an diesem Buch meine eigene 30-jährige Arbeitserfahrung auf dem Gebiet der Bohrflüssigkeiten, verschiedene Berichte und einschlägig Literatur benutzte, deren unvollzählige Liste in dem Literaturverzeichnis angegeben ist. Ich bezeige meine aufrichtige Dankbarkeit den Autoren für ihre schwierige Arbeit.

Ich möchte meinen aufrichtigen Dank dem Generaldirektor der Gesellschaft mit beschränkter Haftung «Die Orenburger Bohr- und Servicegesellschaft» TNK-WR Stepanow W.N. für morale, materialle Unterstützung und Hilfe bei der Organisation aussprechen.

Rjasanow Ja. A.

PREFACE

Mon premier guide des boues de forage a été publié en 1979 et son tirage était un des plus grands dans l'histoire de la maison d'édition «Ressources minerales». L'édition est épuisée en 15 jours. Les grands changements se sont passés dans le domaine du lavage et de la cimentation des puits, des Instruments et d'équipement, voilà pourquoi et à cause de nombreuses demandes j'ai decidé d'écrire le nouveau livre au niveau plus élevè.

Le but essentiel du livre consiste d'exposer accessiblement les exigences modernes envers les boues de forage et aussi les exigences envers certaines disciplines appliquées, pour que les specialistes puissent l'utiliser. Comme les boues de forage sont des systèmes colloïdaux dispersifs le ch. 1 présente les bases de la chimie colloïdale, le ch.2 décrit les méthodes physiques et chimiques du contrôl des propriétés des boues de forage, dans le ch.3 sont refletés la classification des fonctions et les types principaux des boues de forage et les méthodes physiques et chimiques de la régulation de leurs propriétés, le ch.4 présente la classification des materiaux principaux et des agents chimiques qu'on utilise en Russie et en Cooperation des Etats Indépendants avec l'indication des usines producteurs et certaines d'eux sont comparées avec les analogues étrangers, le ch.5 montre la classification, la composition et les propriétés de tous les types principaux des materiaux du tamponage, des boues et des liquides de tampon et aussi les méthodes physiques et chimiques du contrôl et de la régulation de leurs propriétés, le ch.6 donne la caracteristique de toutes les complications principales qui sont liees avec les boues de forage, les méthodes physiques et chimiques de leur prévention et liquidation, le ch.7 présente les caractéristiques techniques d'équipements du stockage, du mélange, du raffinage, du dégazage des boues de forage qu'on produit en Russie et en CEI, le ch.8 éclaircit assez largement les problèmes écologiques de l'industrie y compris du complexe énergetique et de combustible et en géologie, avec indication des méthodes essentielles de la conservation de la biocenose et une serie des exemples montrant l'influence pernicieuse des dechets non-utilises. Dans les applications on

montre les données de table concernant la dissolubilité et le contenu de plusieurs agents en dependance de la temperature et de la densité, des volumes des puits, des tubes de forage et de cuvelages, des unites des grandeurs, des formules mathématiques.

Le livre donne brievement l'argumentation scientifique et montre le mécanisme d'action des boues de forage, des materiaux et des agents chimiques, de differents calculs et les critères admissibles qui peuvent alleger la résolution de plusieurs questions concernant l'elaboration de la formule dans chaque cas separe, et c'est pourquoi ce travail sera le guide sûr et le conseiller dans le monde des connaissances pratiques et theoriques sur ce thème, et qui n'a pas d'analogues, selon mon avis.

Autant que les principes et la pratique de la création des formules au forage, a la fixation et a la liquidation des complications sont presque les mêmes dans les pays développés (la difference conciste en efficacité des materiaux et équipement), ce livre peut être utile pour les specialistes étrangers.

En conclusion je voudrais noter que pendant mon travail sur ce livre, j'ai utilisé mon propre experience de 30 ans du travail dans le domaine des boues de forage, divers rapports et sourses litteraires, dont l'inventaire incomplet est donné dans la liste de la litterature. Je remercie les auteurs de ces ouvrages pour leur travail difficile.

J'exprime la gratitude sincère au directeur general de la SARL «la compagnie d'Orenbourg de sondage et de service» TNK-VR Stepanov V.N. pour le soutien moral, financier et d'organisation.

J.A.Rjazanov

PREFACIO

Mi primer guía de soluciones lavadoras salio a la luz en 1979 y tenia una tirada casi la mas graide en la historia de la editorial «NEDRA». Fue vendida durante dos semanas. Pero muchos cambios han occurrido durante los Ultimos años an la esfera de lavado y cementación de pozos, en la de instrumentos y maquinaria. Por esta racion, y tomando en consideración numerosas peticiones, he estimado necesario escribir un libro nuevo que correspondiera a la nueva realidad. La tarea principal del libro es presentar en una forma mas comprensible los requerimientos contemporaneos para soluciones lavadoras y para los metodos de satisfacerlos, y también para unas asignaturas aplicadas. Todo esto permitira usar el libro a un círculo ampliado de especialistas.

Como las soluciones lavadoras son sistemas coloidales de dispersion, el capitulo 1 contiene fundamentos de química coloidal, el capitulo 2 contiene metodos físicos y químicos para controlar las propiedades de soluciones lavadoras, capitulo 3 presenta una clasificación de funciones y los tipos basicos de soluciones lavadoras y también metodos físicos y químicos para regular propiedades de soluciones. Capitulo 4 contiene la descripción de una clasificación de los materiales y reactivos principales que se usan en Rusia y CEI (con mención de sus empresas productoras), unos de los cuales estan comparados con sus analoges extranjeros. Capitulo 5 da una clasificación, composición y propiedades de todos los tipos basicos de materiales para aislamiemo por cementación forzada, soluciones y liquidos amortiguadores. Además, aqui hay metodos físicos y químicos para controlar y regular sus propiedades. Capitulo 6 caracteriza todas las complicaciones basicas que ocurren durante trabajo con soluciones lavadoras y describe los metodos físicos y químicos para prevenir y liquidar estas complicaciones. Capitulo 7 describe caracteristicas técnicas de los equipos para preparar, mezclar, purificar y degasificar soluciones lavadoras, los que producen en Rusia y CEI. Capitulo 8 ilustra bastante completamente los problemas ecologicos en industria, incluso biocenosis. Hay un numero de ejemplos que muestran efectos luestos de desechos no utilizados.

El apendice contiene tablas con datos de solubilidad y contenido para muchas sustancias segun sus densidades y temperaturas, vomenes de pozos, tubos de sondeo, canos para entubación. Aqui hay tambien unidades de magnitudes físicas, formula matemáticas, etc.

El libro tiene una breve base cientifica y muestra mecanismo de funcionamiento de soluciones lavadoras, materiales y reactivos. Hay agui distinos calculos y valores admisibles los cuales pueden facilitar la solucion de muchos problemas que se encuentran durante elaboración de formulación para cada aplicación especifica. Por eso, este trabajo sera el guía sólido por materiales teoréticos y practicos del tema, y según mi opinion, este trabajo no hay analogos. Como los principios y la practica de hacer formulaciones para perforación, refuerzo de pozos y liquidatción de agravamientos en los países desarrollados son aproximadamente iguales, este libro puede ser util para especialistas extranjeros también.

Quisiera concluir notando que en curso de trabajo sobre este libro de usado mi propia experiencia de 30 años en esfera de soluciones lavadoras, distintos informes y publicaciones la lista abreviada de los cuales esta mencionada en la lista de ediciones, y a cuyos autores expreso mi profunda gratitud por su labor penoso.

Expreso mi gratitud sincera a director general de «Compania servicios de sondeo de Orenburgo», TNK-VR, Stepanov V.N., para ayuda moral y material, para ayuda de organización.

Ya.A. Ryazanov

Химия — это столбовая дорога настоящего и будущего развития цивилизации

Автор

ГЛАВА 1

ОСНОВЫ ХИМИИ

ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ

Исторические и археологические данные говорят о том, что химические процессы были известны в древнем Египте 4500 лет назад, а как наука, химия начала формироваться из алхимии во второй половине 18-го века. Сегодня, наряду с основными разделами химии (органическая, неорганическая, физическая, аналитическая), появились нефтехимия, электрохимия, химия полимеров, коллоидная химия, радиационная и лазерная химия, космохимия, агрохимия, плазмохимия (4-е агрегатное состояние вещества и др.). За последние годы взаимопроникновение различных наук и техники привело к таким поразительным результатам, что становится трудно предсказать, каких открытий следует ожидать в ближайшее время. Поэтому, без химии, являющейся точной и экспериментальной наукой, и химических технологий уже невозможно дальнейшее развитие цивилизации. Количество статей в периодической химической литературе достигает двух миллионов в год, почти 20% мировых патентов выдаются на открытия и изобретения в области химии, ежегодное число вновь синтезированных соединений превышает 300000, не считая закрытых публикаций. Средний горожанин использует в повседневной жизни не менее 300-500 химических продуктов, из них около 60 — текстильные изделия, примерно 200 — в быту, на работе и во время отдыха, приблизительно 50 медикаментов и столько же продуктов питания и средств приготовления пищи.

Только для изготовления пищевых продуктов применяется почти 900 химических реактивов, а всего для удовлетворения мыслимых потребностей человека выпускается более 1 млн. веществ, выпускаемых химической промышленностью. При подготовке нескольких лекарственных препаратов необходимо изготовить не менее 4000 веществ, а для средств защиты растений эта цифра достигает 10000. 13 тонн золы бурого угля, уловленной из дымовых газов, заменяет 1 тонну цемента, а переработка около 110 тыс. тонн отходов нефти и нефтепродуктов позволяет получить 75 тыс. тонн

высокоценных компонентов смазочных масел, для изготовления которых потребовалось бы 700 тыс. тонн природной нефти. Облучение гамма-лучами бетона, предварительно пропитанного мономером, приводит к образованию полимербетона, прочность которого в 4 раза выше обычного и т.д. Кроме этого, в последние годы появились уточнения классических терминов. Например, атомным весом (массой) называется заряд ядра атома, валентностью — степень окисления (в отдельных случаях) и т.д.

Поскольку буровые растворы относятся к коллоидным системам, то ниже будет кратко рассмотрены основы коллоидной химии.

1.1 ОСНОВЫ КОЛЛОИДНОЙ ХИМИИ

Коллоидная химия как самостоятельная наука начала формироваться в середине XIX века. В настоящее время невозможно указать отрасль народного хозяйства, в которой в той или иной степени не использовались бы коллоидные системы и коллоидные процессы. *Коллоидная химия* — это наука о свойствах гетерогенных высокодисперсных систем и протекающих в них поверхностных явлениях, при этом она базируется в основном на знаниях физики и, в меньшей степени, химии.

1.1.1 Свойства дисперсных систем

Дисперсная система состоит из дисперсной фазы (глинопорошок, соли, гидроксиды, цемент и др.) и дисперсионной среды (вода, углеводородные жидкости). Дисперсная фаза, в зависимости от наименования, имеет одинаковые физические и химические свойства и отделена от дисперсионной среды поверхностью раздела. Дисперсионная среда обладает иными физическими и химическими свойствами по сравнению с дисперсной фазой и служит для диспергирования последней, реже для получения конденсированной твердой фазы. Дисперсная фаза представлена чаще твердыми веществами, реже аморфными (обладающими одновременно свойствами твердых тел и

жидкостей) и жидкостями (в эмульсиях). Коллоидные частицы в дисперсной системе (буровом растворе) составляют незначительную часть, но именно они играют важнейшую роль в получении стабильной коллоидной системы за счет создания большой поверхности раздела фаз. Что же представляют из себя коллоидные частицы? Это частицы, размер которых находится между видимыми невооруженным глазом и атомами, молекулами и ионами — 10^{-3} — 10^{-1} мкм. Для сравнения микрогетерогенные — 10^{-1} — 10 мкм (порошки, суспензии, эмульсии, пены) и грубодисперсные >10 мкм (см. также гл. 4).

На диспергирование и растворимость твердой фазы влияет тип и состав дисперсионной среды, температура и др. Так, например, барит в пресной воде практически не растворим, но при наличии «примесей» (1% хлорида магния) его растворимость повышается в 14 раз, растворимость гипса в 10%-ном растворе хлорида натрия — в 3 раза и т.д. Повышенная температура, как правило, способствует дополнительному диспергированию или агрегированию твердой фазы в зависимости от условий применения. При этом одно и то же вещество в различных условиях может быть в виде кристаллов и в виде коллоидного раствора. Например, хлорид натрия в воде дает истинный раствор, а в бензоле — коллоидный.

Степень дисперсности является одной из важнейших характеристик дисперсной фазы и определяется величиной, обратной поперечному диаметру частицы (а)

$$Д = \frac{1}{a}, \text{ см}^{-1}.$$

С увеличением степени дисперсности резко возрастает общая поверхность раздела фаз, при этом система приобретает высокую устойчивость к седиментации.

Буровые растворы, являющиеся гетерогенными полидисперсными коллоидными системами, чаще состоят из глины, с размерами частиц 0.001-0.005 мм и более. При этом тонкодисперсные коллоидные частицы обладают большей удельной поверхностью, которая определяется по уравнению

$$S_{уд.} = S_{1,2}/V,$$

где $S_{1,2}$ — поверхность между фазами; V — суммарный объем дисперсной фазы. Следует еще раз отметить, что коллоидное состояние вещества представлено не молекулами, а агрегатами из многих сотен и тысяч молекул, называемых мицеллами (основное отличие от истинных растворов).

В целом, коллоидные свойства дисперсной системы не зависят от ее агрегатного состояния, химической природы и происхождения. По агрегатному состоянию фаз в бурении чаще используются коллоидные системы (твердое тело в жидкости), реже эмульсии (жидкость в жидкости), аэрированные растворы и пены (газ в жидкости). Обязательным условием образования коллоидной системы с поверхностью раздела является малая **растворимость** дисперсной **твердой** фазы в дисперсионной среде.

Коллоидные системы способны рассеивать свет или опалесцировать, что указывает на их неоднородный состав, но не служит строгим доказательством наличия межфазных поверхностей раздела. Коллоидные системы способны к диализу (разновидность осмотического процесса, используемая при очистке пищевых продуктов, крови, воды и т.д.), т.е. с помощью полупроницаемой мембраны из них могут быть удалены «вредные» примеси низкомолекулярных веществ и др., что также указывает на больший размер коллоидных частиц, чем молекул вещества в истинных растворах.

Коллоидные системы, состоящие из одной фазы называются *гомогенными* (истинные растворы), а из двух и более фаз — *гетерогенными*.

При этом в коллоидной химии все системы, имеющие коллоидную степень дисперсности, называются *золями* (большинство буровых растворов). Золи имеют свободнодисперсное состояние частиц и могут быть переведены в гели, имеющие связнодисперсное состояние частиц. Гели могут быть переведены в золи и образовываться за счет коагуляции золей при попадании электролитов и за счет конденсации при добавке щелочи в раствор электролитов с высокой валентностью. Такие системы называются *лиозолями* (от греч. слова lios — жидкость) или

органозолями, при использовании углеводородных жидкостей. В свою очередь лиозоли подразделяются на лиофильные и лиофобные дисперсные системы (от греч. слова filo — люблю воду, углеводородную жидкость, fobo — ненавижу воду, углеводородную жидкость).

В лиофильных системах дисперсная среда (глина) активно взаимодействует с дисперсионной средой (водой) с образованием гидратных или сольватных (при наличии полимеров) оболочек, придающих длительную устойчивость системе во времени. Эти системы относятся к обратимым, где сухой остаток может самопроизвольно диспергироваться. Они могут иметь высокую концентрацию твердой фазы и менее чувствительны к электролитам.

В лиофобных системах дисперсная среда (глина) слабо взаимодействует с дисперсионной средой (водой), поэтому они агрегативно неустойчивы (лабильны), так как постоянно находятся под действием коагулирующих факторов в скважине (температура, наличие электролитов и др.). При этом происходит седиментация грубодисперсных частиц, и для повышения стабильности таких систем необходимы добавки полимеров. Эти системы относятся к необратимым, где сухой остаток не способен самопроизвольно диспергироваться. Они не могут иметь высокую концентрацию твердой фазы и легко коагулируют при добавке электролита.

1.1.2 Молекулярно-кинетические свойства дисперсных систем

Диффузия

Тепловое движение частиц в коллоидных и микрогетерогенных системах называется броуновским, основным проявлением которого является диффузия. *Диффузией* называется самопроизвольно, необратимо протекающий в системе процесс выравнивания концентрации молекул, ионов или тонкодисперсных частиц под влиянием их теплового хаотического движения. При этом, чем выше температура, тем больше скорость диффузии. Диффузия частиц в коллоидных системах протекает весьма медленно в связи с наличием относительно крупных частиц растворенного вещества.

Таблица 1.1.2

Радиус частиц, см	10^{-3}	10^{-4}	10^{-5}	10^{-6}	10^{-7}
Скорость седиментации, см/с	$3.2 \cdot 10^{-2}$	$3.2 \cdot 10^{-4}$	$3.2 \cdot 10^{-6}$	$3.2 \cdot 10^{-8}$	$3.2 \cdot 10^{-10}$
Время, необходимое для оседания частиц на расстояние в 1 см	31с	51.7 мин.	86.2 ч	359 дней	100 лет

Осмотическое давление

Осмотическое давление численно характеризует осмотические свойства раствора (см. гл. 6.2). Под *осмотическим давлением* понимается дополнительное давление (точнее разность давлений за мембраной), которое необходимо приложить к раствору, чтобы осмос прекратился. Это достигается при сходстве компонентов. Например, минерализации раствора и поровой жидкости. При этом осмотическое давление определяется только численной концентрацией и не зависит от природы и размера частиц. Оно, как правило, мало (до 0.5МПа), ввиду большой массы коллоидных частиц и меньшего их количества, по сравнению с истинными растворами (до 7.5 МПа). Характерной особенностью осмотического давления является также его непостоянство, ввиду непрекращающейся агрегации и расхода коллоидных частиц.

Седиментация

Любая дисперсная система испытывает влияние гравитационного поля (земное притяжение), под действием которого грубодисперсные частицы будут оседать (седиментировать) в зависимости от их тяжести.

Способность дисперсных систем сохранять равномерное распределение свободнодисперсных частиц по всему объему называется *седиментацией* или *кинетической устойчивостью*. Коллоидные системы по седиментационной устойчивости и по упругим свойствам занимают промежуточное положение между суспензиями и истинными растворами. Пример влияния размера частиц кварца на скорость их оседания в воде показан в таблице 1.1.2.

Процессы седиментации преобладают в низкоконцентрированных суспензиях и эмульсиях и могут привести к различным осложнениям и авариям. Поэтому для предупреждения седиментации дисперсных частиц вводятся высокомолекулярные добавки, а в эмульсиях — поверхностно-активные вещества.

Седиментационная устойчивость зависит от дисперсности твердой фазы и вязкости дисперсионной среды (чем она выше, тем больше устойчивость), а также от разности плотностей дисперсионной среды и дисперсной фазы (чем она больше, тем ниже устойчивость). Седиментационная устойчивость снижается также при перекристаллизации твердой фазы, приводящей к укрупнению частиц, при растворении конденсированной фазы в гидрогелях, особенно при повышенных температурах и отсутствии адсорбционно-сольватной оболочки на твердых частицах.

1.1.3 Поверхностные явления

Роль поверхностных явлений в дисперсных системах исключительно велика. От них зависят многие технологические свойства буровых растворов (вязкость, скорость седиментации, адсорбция, адгезия и др.). Поверхностные явления происходят за счет электростатической неуравновешенности молекул в поверхностном слое, т.е. на одной стороне поверхностного слоя молекулы заряжены одинаково, а на другой — по-разному, в то время как внутри каждой фазы молекула окружена себе подобной, и их молекулярные силы компенсированы. Поэтому на поверхности возникает электростатический заряд, обладающий очень высоким поверхностным потенциалом (энергией), особенно в глинистых минералах. При этом, чем выше степень дисперсности твердого вещества, тем больше площадь его поверхности, приходящаяся на единицу массы, и тем сильнее влияние поверхностных явлений (площадь поверхности 1 г высококачественной бентонитовой глины может достигать 800-900 $м^2$). Таким образом, на поверхности раздела фаз всегда имеются свободные некомпенсированные молекулярные силы, а на поверхности всякого тела — свободная энергия, называемая поверхностным на-

тяжением, которые численно равны в однокомпонентных жидкостях. Другими словами, *поверхностное натяжение* — это работа которую необходимо произвести, чтобы увеличить поверхность жидкости на 1 см^2. Поверхностное натяжение является следствием существующего внутреннего давления — силы, втягивающей молекулы внутрь жидкости и направленной перпендикулярно поверхности. Причем внутреннее давление тем выше, чем полярнее (вода и др.) вещество (основная причина несжимаемости жидкости). При этом оно стремится уменьшить поверхность раздела до минимальной в конкретных условиях. Под влиянием поверхностного натяжения жидкость всегда стремится принять форму шара, так как она имеет наименьшую поверхность, ограничивающую объем, и значит поверхностная энергия будет минимальной. При повышенной температуре и давлении поверхностное натяжение снижается за счет взаимодействия молекул на поверхности двух фаз. То же происходит и при наличии двух несмешивающихся жидкостей.

Адсорбция

Любое изменение концентрации одного или нескольких компонентов на поверхности раздела фаз называется *сорбцией,* которая подразделяется на следующие виды.

Адсорбция — это влияния самопроизвольного поглощения растворенного вещества поверхностным слоем твердого вещества. При этом вещество, которое адсорбирует растворенное вещество, называется *адсорбентом* (например, глина и др.), вещество, которое адсорбируется, — *адсорбтивом* (вода, растворы полимеров и др.).

Адсорбция играет важнейшую роль в коллоидных системах, обладающих большой поверхностью раздела фаз, так как с ней связаны коагуляция, пептизация, изменение знака заряда частиц и др. Различают физическую, или вандерваальсову адсорбцию, химическую адсорбцию или хемосорбцию, и абсорбцию.

Физическая адсорбция обусловлена межмолекулярным взаимодействием. Она всегда обратима и может быть нелокализованной, когда молекулы адсорбтива могут перемещаться по поверхности адсорбента, и локализованной, когда молекулы не способны пере-

мещаться. Локализованная физическая адсорбция объясняется тем, что поверхность адсорбента состоит из различных атомов и молекул, по разному взаимодействующих с молекулами адсорбтива в первую очередь на активных центрах, и при повышенных температурах может переходить в нелокализованную, ввиду возрастания кинетической энергии. Физическая адсорбция протекает самопроизвольно, при этом адсорбтив стремится занять всю поверхность адсорбента, но этому мешает *десорбция* (процесс обратный адсорбции, протекает с поглощением тепла), вызванная как и диффузия, стремлением к равномерному распределению вещества. Причем, чем выше концентрация адсорбтива, тем больше адсорбция, и чем выше температура, тем меньше физическая адсорбция. Адсорбция протекает с выделением тепла, т.е. экзотермична, и ее лучше осуществлять при нормальных температурах для предотвращения десорбции. Следует учесть, что физическая адсорбция будет активно протекать между сходными по полярности адсорбентом и адсорбтивом, и значительно хуже или вообще не будет между полярными (вода и др.) и неполярными (нефть и др.) адсорбентом и адсорбтивом. При этом, если концентрация адсорбтива в поверхностном слое адсорбента меньше, чем в объеме, то такая адсорбция называется *отрицательной*.

Количественно физическая адсорбция в приближенном варианте определяется по привесу адсорбента, а более точно количеством адсорбтива в объеме адсорбционного слоя на единицу массы адсорбента или на единицу поверхности адсорбента.

Химическая адсорбция (хемосорбция) обусловлена химическими реакциями. Она необратима, так как молекулы адсорбтива связаны с адсорбентом прочной химической связью и не могут перемещаться по поверхности адсорбента. При повышенной температуре хемосорбция увеличивается, десорбция в ней протекает с большим трудом, и почти всегда вместо адсорбтива десорбируется уже другое вещество (основное отличие от физической адсорбции). Часто адсорбция одного и того же адсорбтива на одном и том же адсорбенте в одних условиях может быть физической, а в других — химической. Очень часто также физическая адсорбция предшествует химической — адсорбтив, адсорбированный под действием физических сил, затем свя-

зывается с адсорбентом уже химическими связями. Поэтому резкой границы между двумя видами адсорбции провести невозможно.

Наибольшей адсорбцией обладают гигроскопичные вещества (уголь, хлорид кальция, известь, силикагель и др.), высокодисперсные и пористые материалы. Все растворимые вещества по их способности адсорбироваться на границе жидкость-воздух делятся на *поверхностно-активные* (ПАВ) и *поверхностно инактивные* (ПИВ). ПАВ проявляют положительную адсорбцию и должны обладать поверхностным натяжением, меньшим поверхностного натяжения растворителя и сравнительно малой растворимостью (иначе они уйдут в глубь жидкости). ПАВ снижают межмолекулярное взаимодействие на поверхности раздела фаз, вследствие чего падает поверхностное натяжение. ПАВ относительно воды, обладающей большим поверхностным натяжением, являются многие органические соединения с дифильными (полярными и неполярными) молекулами.

Поверхностно инактивные вещества стремятся уйти с поверхности жидкости в объем, в результате чего происходит отрицательная адсорбция. ПИВ обладают поверхностным натяжением, большим поверхностного натяжения растворителя (иначе они самопроизвольно накапливались бы в поверхностном слое), и обычно высокой растворимостью. ПИВ относительно воды являются все неорганические электролиты (кислоты, щелочи, соли), молекулы которых гигроскопичны и хорошо растворяются в воде, а также некоторые органические вещества, у которых мала или отсутствует неполярная часть молекулы.

Неорганические вещества в неводных растворителях повышают поверхностное натяжение, величина которого зависит от природы растворителя. Если растворитель обладает большим поверхностным натяжением, ПАВ может проявлять значительную поверхностную активность, если растворитель имеет малое поверхностное натяжение, те же вещества могут стать поверхностно инактивными. С повышением концентрации ПАВ, поверхностное натяжение увеличивается, т.е. проявляется отрицательная адсорбция. При небольшой концентрации ПАВ и постоянстве ее значения, она может служить мерой активности вещества (dG/dc), т.е. отношение поверхностного натяже-

ния к концентрации ПАВ. При dG/dc>0 — отрицательная адсорбция, при dG/dc<0 — положительная, при dG/dc=0 — адсорбция не наблюдается (о ПАВ см. также гл.4). При адсорбции газов твердым телом (называется *абсорбция*) их молекулы адсорбируются не прочно, а непрерывно меняются местами с молекулами адсорбента до достижения подвижного равновесия (нелокализованная адсорбция).

При адсорбции в эмульсиях и аэрированных растворах (жидкость-жидкость и жидкость-газ) характерна равноценность всех участков адсорбента (жидкой поверхности) и свободное перемещение молекул адсорбтива по поверхности (нелокализованная адсорбция).

При адсорбции в суспензии (твердое тело-жидкость) на границе раздела фаз следует рассматривать молекулярную адсорбцию и адсорбцию электролитов, а также явление смачивания.

При молекулярной адсорбции скорость адсорбции на твердом теле ограничивается скоростью диффузии молекул растворенного вещества, хотя сама по себе скорость адсорбции велика и происходит при первых контактах двух фаз. При этом молекулы адсорбтива и среды являются конкурентами, где чем больше поверхностное натяжение среды, тем хуже она адсорбируется, и тем лучше будет адсорбция растворенного вещества.

Как уже отмечалось ранее, неполярные адсорбенты, как правило, лучше адсорбируют неполярные адсорбтивы, а полярные адсорбенты — полярные адсорбтивы. При этом все полярные гидрофильные вещества должны хорошо адсорбировать ПАВ из неполярных или слабополярных жидкостей и, наоборот, неполярные гидрофобные поверхности хорошо адсорбируют ПАВ из полярных жидкостей (водных суспензий). Следует учесть, что чем больше молекулярная масса вещества, тем выше его адсорбция, тем меньше его расход (полимеры). При этом адсорбция из суспензий на твердом теле идет медленно в статических условиях. Для ее ускорения и установления адсорбционного равновесия (особенно в высокодисперсных глинах и др.) применяют перемешивание жидкости. Количество вещества молекулярно адсорбированного 1 г адсорбента из суспензии вычисляется по уравнению:

$$a = \frac{(C_0 - C_1)V}{m} \cdot 1000,$$

где C_0 и C_1 — начальная и равновесная концентрация адсорбтива, моль/л; V — объем раствора, из которого происходит адсорбция, л; m — масса адсорбента, г; 1000 — множитель, для перевода измеряемой величины в ммоль/г.

При адсорбции электролитов из раствора на твердом теле имеются некоторые отличия от молекулярной адсорбции. Молекулы электролита в растворе распадаются на ионы и анионы, и их адсорбция зависит от природы адсорбента. Ионы, способные поляризоваться, адсорбируются обычно только на поверхностях, состоящих из полярных молекул. Микроучастки поверхности с определенным зарядом адсорбируют противоположно заряженные ионы. При этом ионы электролита, несущие противоположный знак, непосредственно не адсорбируются, но под действием сил электростатического притяжения остаются вблизи адсорбированных ионов, образуя с ними на поверхности двойной электрический слой (ДЭС). Из ионов одинаковой валентности максимальную адсорбционную способность проявляют ионы наибольшего радиуса. Причина этого явления заключается в большей поляризуемости таких ионов и способности притягиваться поверхностью, а также в меньшей гидратации ионов с большим радиусом. Гидратация вообще препятствует адсорбции ионов, так как наличие гидратной оболочки уменьшает электрическое взаимодействие. При этом, чем больше валентность иона, тем сильнее он притягивается противоположно заряженными микроучастками поверхности, т.е.

$$Fe^{3+} > Al^{3+} > Mg^{2+} > Ca^{2+} > K^{+} > Na^{+}$$

При адсорбции поверхностью ионов той же природы, что и адсорбент, происходит достройка кристаллической решетки адсорбента.

Если на поверхности адсорбента уже адсорбирован электролит, то при его контакте с другим электролитом произойдет *обменная*

адсорбция или обмен ионов между ДЭС адсорбента и средой. Иначе говоря, адсорбент поглощает определенное количество каких-либо ионов, одновременно выделяя в раствор эквивалентное количество других ионов того же знака.

Обменная адсорбция по своей природе приближается к химическим явлениям и зависит от природы твердой фазы, имеющегося на ней ДЭС, а также от природы адсорбируемого иона. Различают кислотные и основные адсорбенты, при этом первые обменивают катионы, а вторые — анионы. Амфотерные адсорбенты в одних условиях обменивают катионы, в других — анионы. Следует также учесть, что обменная адсорбция не всегда обратима, протекает более медленно, чем молекулярная адсорбция, и изменяет pH среды (при выделении водорода pH снижается, при выделении гидроксильной группы — повышается). Ионообменные процессы играют большую роль при использовании буровых растворов, где определяют обменную емкость глинистых минералов (см. гл. 4).

Смачивание

Явление смачивания близко к явлению адсорбции, так как определяет интенсивность взаимодействия молекул различных веществ, за счет действия сил поверхностного натяжения. Если молекулы жидкости взаимодействуют с молекулами твердого тела сильнее, чем между собой, то жидкость растекается или смачивает поверхность с уменьшением поверхностного натяжения (полное смачивание, например, капля воды на стекле). Если молекулы жидкости взаимодействуют друг с другом значительно сильнее, чем с молекулами твердого тела, растекание не произойдет, жидкость будет в виде плоской капли из-за действия сил гравитации (ртуть на любой неметаллической поверхности). Существуют переходные случаи неполного смачивания, когда капля образует с поверхностью твердого тела определенный равновесный угол, называемый краевым углом смачивания.

Следует отметить, что лучшее смачивание будет происходить при близкой полярности молекул жидкости и твердого тела. Например, вода хорошо смачивает большинство неорганических веществ с гид-

рофильной поверхностью, а из органических — многие полимеры и другие вещества, имеющие гидрофобную поверхность, лучше смачиваются неполярными углеводородами. Следует отметить, что истинный краевой угол смачивания θ определить весьма затруднительно, так как оказывают влияние загрязнения, окисление и шероховатость поверхности, адсорбция воздуха и др. (при $\theta = 90^\circ$ смачивание отсутствует). Смачивание играет важную роль в приготовлении и регулировании параметров буровых растворов, флокуляции, пенообразовании и т.д.

Адгезия

К явлению адсорбции и смачивания довольно близки также явления адгезии. *Адгезия* — явление, при котором две взаимно нерастворимые жидкости: жидкость и твердое тело и два твердых тела при тесном контакте под действием молекулярных или электрических сил прочно прилипают друг к другу. В бурении адгезия проявляется в сальникообразовании на долоте, прилипании труб и осаждение на их поверхности различных веществ.

1.1.4 Электрокинетические явления

Наличие у частиц дисперсной системы электрического заряда открыто в 1808 г. (Россия) где отмечено, что частицы глины в электрическом поле и при наличии разности потенциалов на электродах переносятся с постоянной скоростью к положительному полюсу (явление *электрофореза*). Эта скорость увеличивается при возрастании разности потенциалов и диэлектрической проницаемости среды и уменьшается при большей вязкости среды.

Другой характеристикой электрокинетических явлений является *электроосмос*. В нем через полупроницаемую мембрану (глинистую корку) проходит положительно заряженная жидкость, количество которой пропорционально силе тока и при его постоянстве не зависит от площади сечения и толщины мембраны.

Основная причина обоих явлений, называемых *электрокинетическими* — наличие разноименных зарядов у твердой и жидкой фаз

на межфазной поверхности. Легче всего они проявляются в высокодисперсных системах с большой удельной поверхностью.

Как же образуются заряды на межфазной границе раздела фаз? Заряд на коллоидных частицах лиозолей (большинство буровых растворов), проявляющийся при электрофорезе и электроосмосе, обусловлен наличием на их поверхности двойного электрического слоя из ионов, возникающего либо в результате избирательной адсорбции одного из ионов электролита, либо за счет ионизации поверхностных молекул веществ. В жидких средах, где отсутствует диссоциация электролитов, электрокинетические явления не наблюдаются. Электрокинетические явления оказывают влияние на структурно-механические, реологические, фильтрационные, коррозионные свойства буровых и тампонажных растворов. Они могут быть причиной повышения давления на выкиде буровых насосов, сальникообразования, прихватов, поломок бурильного инструмента, газирования растворов, образования каналов в цементном камне и снижения сцепления цементного камня с обсадными трубами.

Двойной электрический слой

Как уже ранее отмечалось, ионы электролита, несущие противоположный знак (противоионы), непосредственно не адсорбируются, но под действием сил электростатического притяжения остаются вблизи адсорбированных ионов, образуя с ними на поверхности двойной электрический слой (ДЭС). Известно, что глины имеют отрицательный поверхностный заряд на базальной поверхности, и обменные катионы в ней выступают в виде противоионов. При этом ближайший к поверхности твердой частицы слой катионов перемещается вместе с ней, а ионы в диффузной части ДЭС независимо передвигаются к катоду, образуя разность потенциалов между плоскостью сдвига и основной массой раствора, называемую *электрокинетическим,* или *дзета-потенциалом.* В чистой воде дзета-потенциал максимален, и диффузная часть ДЭС имеет наибольшую толщину. Добавление в суспензию электролитов приводит к сокращению толщины ДЭС и снижению дзета-потенциала, причем последний снижается с повышением валентности катионов, особенно

при вытеснении ионов с низкой валентностью. При снижении концентрации коллоидных частиц до определенного предела и повышенной температуре, толщина ДЭС увеличивается, но при этом будет возрастать десорбция потенциалоопределяющих ионов. Образование ДЭС в результате адсорбции одного из ионов может происходить как при достройке кристаллической решетки, так и при ее отсутствии, а в глинистых минералах связано с ионообменом катионов. При наличии электролитов в суспензии, твердая фаза является диэлектриком, а жидкость проводит электрический ток.

1.1.5 Получение дисперсных систем

Диспергационный метод

Этот метод является физико-химическим, так как диспергирование крупной твердой фазы в жидкой среде происходит с образованием новой большой удельной поверхности раздела фаз и сопровождается уменьшением свободной поверхностной энергии (поверхностного натяжения). Процесс получения дисперсных систем диспергационным методом включает помол твердой фазы (при необходимости), смачивание частиц жидкостью, пептизацию и перемешивание. В качестве пептизаторов используются кальцинированная сода и фосфаты. При этом не обязательно, чтобы вся поверхность частиц была покрыта адсорбированным пептизатором, но от его количества зависит дисперсность частиц. При повышенной температуре и перемешивании скорость пептизации возрастает. Пептизация резко отличается от растворения, т.к. после насыщения системы, содержание растворенного вещества перестает зависеть от количества вещества, взятого для растворения.

Конденсационный метод

В основе этого метода чаще лежат химические процессы при осуществлении реакций восстановления, окисления или двойного обмена, при которых образуется труднорастворимая конденсированная твердая фаза. В бурении такой метод используется при получении гидрогелей: при вводе основания в растворы солей хлоридов и

сульфатов магния, железа, алюминия и других металлов, образуются гидроксиды этих металлов (конденсированная фаза) по схеме: $MgCl_2 + NaOH \rightarrow Mg(OH)_2\downarrow + 2NaCl$.

Скорость кристаллизации может уменьшаться или увеличиваться для различных веществ при пониженной или повышенной температуре, наличии «затравок» и т.д. При этом рост зародышей или кристаллов можно предотвратить или замедлить путем добавок различных веществ (полимеры и др.). Этот метод достаточно полно описан в гл.3, здесь же отметим, что этот же принцип образования конденсированной твердой фазы заложен при получении солегелей и гидросолегелей. Основу солегелей составляют смесь поливалентных солей хлоридов и сульфатов по схеме: $CaCl_2 + MgSO_4 \rightarrow CaSO_4\downarrow + MgCl_2$, а гидросолегей — смесь поливалентных солей и щелочных солей (силикаты натрия, калия, фосфаты натрия, ГКЖ-11 Н и др.).

По этому же принципу получают гидрогели из высокомолекулярных полимеров и биополимеров путем высаливания или регулируемого сшивания их молекул при вводе неорганических соединений, которые имеют хорошую перспективу.

1.1.6 Флокуляция, коагуляция и коалесценция

Коллоидные частицы остаются во взвешенном состоянии неопределенно долгое время и могут осаждаться, если будет их агрегация. Но самостоятельно данное явление не происходит из-за взаимодействия между сильно диффундированными двойными электрическими слоями (ДЭС), особенно в бентонитовых суспензиях. Крупные и мелкие частицы выбуренной породы из глинистых растворов и технической воды удаляются средствами механической очистки не полностью, особенно при высоких скоростях бурения. Частицы размером 10 мкм и менее удаляются только при совместной механической и химической очистке. Поэтому в бентонитовую суспензию, с содержанием не более 4% твердых частиц, и техническую воду добавляются акриловые полимеры, способствующие эффективной очистке таких растворов, механизм действия которых заключается в следующем. Каждая молекула полимера за счет фи-

зико-химической адсорбции соединяет две частицы выбуренной породы с быстрым образованием крупных, прочных хлопьев (флокул), которые под действием сил гравитации выпадают в осадок. При этом резко возрастает фильтрация, и появляется осветленная жидкость. Этот процесс называется *флокуляцией* (более точное название гетерокоагуляцией), а используемые вещества *флокулянтами*. Флокуляция — синоним коагуляции, где процесс образования хлопьев происходит без изменения электрических свойств частиц. Причем применение флокулянтов самостоятельно недостаточно эффективно без наличия солей (электролитов) в воде, которые в ней всегда присутствуют, повышая степень удаления частиц. В зависимости от выполняемых функций флокулянты бывают двойного, селективного (избирательного) и общего действия.

Двухфункциональные полимеры (ГПАА) осаждают грубодисперсные твердые частицы выбуренной породы и увеличивают вязкость бентонитового раствора.

Селективные флокулянты флокулируют выбуренную породу, но не повышают вязкость бентонитового раствора. Флокулянты общего действия флокулируют как частицы выбуренной породы, так и частицы бентонита и применяются только при промывке технической водой. В зависимости от свойств функциональных групп и степени их диссоциации в водных растворах полимерные флокулянты делятся на ионогенные и неионогенные полиэлектролиты. Первые подразделяются на анионоактивные, катионоактивные и катионо-анионные (амфотерные). Анионоактивные диссоциируют в водном растворе на сложный полимерный анион и простой катион (гипан, ГПАА, КМЦ, полиакрилат и альгинат натрия, гликолят крахмала и др.) и действуют при pH = 7.5-9.

Катионоактивные диссоциируют в воде на сложный полимерный катион и простой анион (полиэтиленимин,ВА-2, ВА-3 — соединения на основе полистирола и поливинилтолуола, ВА-102, ВА-212 — соединения на основе этилового и изопропилового эфиров метакриловой кислоты и др.) и действуют при pH = 7 и менее.

Катионо-анионные, содержащие основные и кислые группы (ПАА, белки) диссоциируют в воде в зависимости от величины pH.

Неионогенные флокулянты в водных растворах не диссоциируют на ионы (поливиниловый спирт, крахмал, винилацетат, полиэксиэтилен и др.).

Эффективность флокуляции зависит от количества твердой фазы (до 4%), количества полимера, pH среды (и, следовательно, заряда макромолекулы), температуры и концентрации солей в растворе. Количество полимера (негидролизованный ПАА) для эффективной флокуляции составляет 0.003-0.006% (в зависимости от молекулярной массы реагента) или 0.003·1000/100 = 30г (30·0.1/100 = 30л) на 1 $м^3$ воды. Так как 8%-ный и порошкообразный ПАА вводятся в виде 0.1%-ной концентрации, то их расход на 1 $м^3$ жидкого реагента составит соответственно: 0.1·1000/8 = 12.5 кг и 0.1·1000/100 = 1 кг. Большие добавки ПАА приводят к пептизации флокул и проявлению стабилизирующих свойств реагента. Критерием последующей добавки ПАА служит прозрачность воды (наличие взвешенных частиц) и увеличение ее плотности на 0.01 г/$см^3$. Примеси гипса, цемента или соли в воде или растворе в количестве 0.1-1.0 г/л способствуют повышению флокуляции, ввиду снижения электрокинетического потенциала твердых частиц, при этом повышается фильтрация в растворе и расход флокулянта до 0.006-0.03%. Оптимальное содержание катионов Ca^{2+} должно быть не более 200 мг/л, а если больше, то флокуляция замедляется из-за взаимодействия частиц полимера с солями поливалентных металлов, поэтому необходима предварительная обработка кальцинированной содой или фосфатами (см. прил. 17). При попадании цемента в раствор происходит флокуляция, даже без добавок флокулянта, за счет взаимодействия ионов Ca^{2+} с частицами бентонита или глины с образованием кальциевого бентонита (суббентонита), который при малых количествах повышает фильтрацию и структурно-механические свойства. Повышению вязкости способствует также избыточное содержание гидроксил-иона (OH^-) и кремнезема. При разбуривании цементного камня нормальной прочности, в раствор попадает до 10% обломков цементного камня, а низкой прочности — до 50%. Очень эффективным флокулянтом является полиоксиэтилен (ПОЭ), представляющий собой порошок с высокой молекулярной массой, хорошо растворяю-

щийся в воде, но с повышением температуры до 96°С, его растворимость снижается при концентрации до 1%. При наличии солей, вязкость водного раствора ПОЭ снижается, а при повышенной их концентрации ПОЭ выпадает в осадок (как и другие полимеры). Добавка ПОЭ составляет 0.005-0.007% в виде раствора 0.5-1.0%-ной концентрации. Для повышения вязкости и СНС 10%-ного бентонитового раствора в 2 раза, добавка ПОЭ составляет всего 0.01-0.05%. ПОЭ выпускает НПО «Карболит», г.Кемерово. К этой же категории химреагентов относится полиэтиленоксид (ПЭО), представляющий собой водорастворимый гетероцепной кислородосодержащий высокомолекулярный неионогенный полимер, добавка которого в качестве флокулянта составляет 0.005-0.01% в виде раствора 0.5-1.0%-ной концентрации. ПЭО более эффективно снижает фильтрацию, чем КМЦ и гидравлическое сопротивление раствора в более широком диапазоне pH. ПЭО, как и другие флокулянты, может использоваться для приготовления ВУС. При этом рецептура выглядит так: 10-15м^3 глинистого раствора с нетекучей вязкостью смешивается с 1.0-1.5 м^3 ПЭО 1%-ной концентрации. ПЭО эффективно повышает вязкость и СНС глинистых суспензий, а для ликвидации поглощения его расход составляет всего несколько килограмм. ПЭО выпускается в виде порошка филиалом НИИХП, г.Новосибирск, в качестве флокулянта.

Можно также использовать смесь сульфонола и эмультала в соотношении 1:3 или 1:4 при добавке ее 0.2-0.3%. При этом смесь не гидрофобизирует частицы барита, т.е. он остается гидрофильным и не выпадает в осадок. Использование большинства флокулянтов при повышенных температурах снижает их флокулирующую способность, ввиду приобретения ими свойств ньютоновской жидкости.

Флокуляция является целенаправленным технологическим процессом, но если она произошла, то легко устраняется добавкой щелочных реагентов (и(или) понизителей вязкости по схеме

$$Na_2CO_3 + CaSO_4 \rightarrow CaCO_3\downarrow + Na_2SO_4$$

$$NaHCO_3 + Ca(OH)_2 \rightarrow CaCO_3\downarrow + NaOH + H_2O$$

Флокуляция оценивается по времени осаждения твердых частиц и образования осветленного слоя (см/мин.). Для этого готовится 4%-ная суспензия грубодисперсного бентонита, берется два цилиндра на 100 $см^3$. В один наливается 100 $см^3$ суспензии, в другой 99 $см^3$ и 1 $см^3$ 0.1%-ного раствора испытуемого полимера. Смесь перемешивается 1 мин. и оставляется в покое до осветления объема 50 $см^3$. Эталоном служит время седиментации 100 $см^3$ суспензии без полимера.

Коагуляция — это физический процесс с образованием менее прочных, чем при флокуляции агрегатов частиц, происходящий в результате изменения их электрических свойств под влиянием солей (электролитов). Коагуляция бывает *гидрофильной* и *гидрофобной*. *Гидрофильная коагуляция* происходит при воздействии небольшого количества электролита. При этом гидрофобизации подвергаются только часть частиц с переходом раствора в состояние ила, который при перемешивании снова переходит в жидкость (золь). *Гидрофобная коагуляция* происходит при гидрофобизации большей части поверхности частиц с последующим их слипанием. При этом высококонцентрированные системы затвердевают, выпрессовывают воду (явление синерезиса), а малоконцентрированные — разжижаются, теряют структуру с выпаданием осадка (коагуляционное разжижение). Механизм коагуляции заключается в сжатии ДЭС под влиянием межмолекулярных сил притяжения, причем чем выше валентность катионов электролита, тем интенсивней коагуляция. Происходит дегидратация частиц и ослабевание электростатических сил отталкивания между ними, что приводит к снижению коллоидальности, их слипанию и разрушению дисперсной системы. Так натриевый монтмориллонит (3%-ная суспензия бентонита) начинает коагулировать при концентрации NaCl 15 мг·экв/л или 15·58.5 = 877.5 мг/л, а кальциевый монтмориллонит (суббентонит) при концентрации $CaCl_2$ всего 0.2 мг·экв/л или (0.2·40.08):2 = 4мг/л. В другом случае натриевый бентонит начинает коагулировать при содержании $CaCl_2$ около 100 мг/л, а кальциевый бентонит при содержании NaCl всего 87.75 мг/л. При высокой концентрации глины в суспензии и повышенном содержании электролита коагуляция наступает значительно быстрее с ростом фильтрации, вязкости и СНС. Буровые растворы представляют собой в ос-

новном обратимую коагуляционно-тиксотропную структуру, восстанавливающуюся во времени вследствие слабых вандерваальсовых связей между частицами, разделенными тонкими прослойками дисперсионной среды. Поэтому на определенном этапе коагуляция играет положительную роль в создании приемлемых структурно-механических свойств при минимально допустимом содержании глинистой фазы. Отрицательная роль коагуляции проявляется при достаточном количестве электролитов (особенно солей поливалентных металлов), когда буровой раствор теряет кинетическую устойчивость из-за разделения твердой и жидкой фаз. В качестве коагулянтов чаще используются водорастворимые соли Ca^{2+}, Al^{2+} и Fe^{3+}, при гидролизе которых образуются сверхмицеллярные гидроксиды и основные соли, обладающие сорбционными и коагулирующими свойствами (см. гл. 8), и которые могут служить центрами образования твердой фазы при конденсационном выделении гидроксидов из раствора. Вновь образованные частицы в нейтральной и слабощелочной средах имеют положительный заряд, вследствие адсорбции катионов водорода, алюминия или железа. Поэтому на кинетику процесса коагуляции большое влияние оказывает анионный состав среды (HCO^{3-}, Cl^-, SO_4^{2-} и др.). Наиболее быстрое хлопьеобразование и осаждение гидроксидов наблюдается в двойных системах с анионами HCO^{3-} — Cl^-, а наиболее медленно — с анионами HCO^{3-} — SO_4^{2-}. При низкой щелочности среды и большом содержании хлоридов в исходных растворах гидроксиды алюминия и железа не коагулируют, оказывая стабилизирующее влияние, а при высоком pH — сенсибилизирующее влияние. Гидроксиды имеют развитую поверхность, хорошо сорбируют органические примеси и совместно с дисперсной фазой раствора (выбуренной породой) выпадают в осадок. Комбинирование электролитов и высокомолекулярных флокулянтов способствует более эффективной коагуляции и флокуляции и сокращает их расход. Коагулянты используются также для очистки различных жидкостей, ремонтно-изоляционных работ (ликвидация обводнений, водопроявлений, поглощений) и ингибирования глинистых частиц в растворах. Для определения коагуляции химреагентов готовят 250 $см^3$ насыщенного водного раствора NaCl

и наливают 25 $см^3$ в цилиндр, вместимостью 50 $см^3$, добавляют водный раствор реагента, перемешивают и отмечают время начала коагуляции по появлению мути или осадка. Если же муть или осадок через 4 часа выдержки не появились, химреагент солестойкий. Для установления порога коагуляции исходный раствор соли разбавляют в 2.4 и т.д. раз дистиллированной водой, и дальнейшие работы повторяют по вышеописанной методике до отсутствия мути или осадка через 4 часа выдержки. Аналогичная методика при определении коагуляции водных растворов реагентов от добавок $CaCl_2$ при его концентрации 20 г/л и смеси этих солей.

Коалесценция — это слияние мелких капель дисперсной фазы (углеводородной жидкости) в обратных эмульсиях, в результате чего эмульсия разрушается, с образованием двух гомогенных непрерывных фаз (воды и углеводородной жидкости). Механизм коалесценции заключается в том, что сначала происходит коагуляция капель в результате их сближения под действием сил межмолекулярного притяжения, превышающих электростатические силы отталкивания. Разрушение же эмульсии происходит ввиду того, что поверхностный слой вокруг капелек воды и пузырьков газа стремится приобрести меньшую свободную энергию за счет сокращения площади поверхности. При этом прослойки между капельками эмульсии или пленки пены стремятся собраться в каплю из-за того, что сопротивление незащищенных ПАВ межфазных прослоек межмолекулярным силам небольшое. Для предотвращения коалесценции эмульсий используются специальные вещества, называемые *эмульгаторами* (см. гл. 4), образующими защитный адсорбционно-сольватный слой на межфазной границе. При избытке ПАВ прямая эмульсия (масло в воде) может превратиться в обратную (вода в масле). Обращение эмульсии может происходить также за счет изменения концентрации дисперсной фазы в результате попадания пластовой воды, избытка гидрофильных твердых частиц и повышенной температуры. При этом дисперсионная среда становится дисперсной фазой, а дисперсная фаза — дисперсионной средой.

Анализ, расчет,точность и своевременный контроль — преамбула производственного успеха

Автор

ГЛАВА 2

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ СВОЙСТВ БУРОВЫХ РАСТВОРОВ

2.1 РЕОЛОГИЯ БУРОВЫХ РАСТВОРОВ

Реология — это раздел механики деформируемых тел, находящийся на стыке между теориями пластичности и упругости с одной стороны и механики жидкости с другой. Другими словами, наука о деформации и течении всех встречающихся в природе тел называется реологией, а свойства тел, связанные с течением и деформацией — реологическими. Они характеризуются определенными величинами, не зависящими от условий их измерения и от конструкции измерительных приборов, и называются *реологическими константами*. Деформации могут быть вызваны не только постоянными или временными напряжениями, возникающими в веществе, но и при изменении каких-либо физико-химических условий (температуры, влажности, растворимости и др.). Все природные тела в той или иной степени обладают тремя основными свойствами: упругостью, вязкостью и пластичностью. Рассмотрим реологические свойства ньютоновских жидкостей (вода, истинные растворы, нефтепродукты и др.) и жидкостей (буровые растворы на водной и углеводородной основе и др.). Оценка свойств всех жидкостей, определяющих их поведение при движении, связана, в первую очередь, с вязкостью, которая может быть пластической, эффективной, условной и кинематической.

2.1.1 Пластическая вязкость

У ньютоновских жидкостей, подчиняющихся уравнению $\tau = \eta \cdot \dot{\gamma}$, вязкость — величина постоянная при данных условиях, которая измеряется по времени истечения стандартного объема жидкости и не зависит от времени и скорости деформации (т.е. скорости течения, начинающейся при каких угодно малых касательных напряжениях), где η — реологическая постоянная или вязкость, мПа·с; $\dot{\gamma}$ — скорость деформации ($с^{-1}$), вызванная касательным напряжением τ (Па).

Буровые и тампонажные растворы, характеризующиеся коагуляционными, кристаллизационными и конденсационными структурами, описываются вязкопластичной моделью Шведова — Бингама в соответствии с уравнением $\tau = \tau_0 + \eta_{пл} \cdot \dot{\gamma}$. С появлением новых типов буровых растворов для описания их реологического поведения принята также модель Оствальда-де Ваале $\tau = \kappa \cdot \dot{\gamma}^n$, где τ_0 — предельное динамическое напряжение сдвига, Па, $\eta_{пл}$ — пластическая вязкость, мПа·с; κ — показатель консистентности, Па·с; n — показатель нелинейности, безразмерная величина.

Физический смысл «к» аналогичен коэффициенту эффективной вязкости η в уравнении ньютоновских жидкостей, и чем «к» выше, тем лучше удерживающая способность бурового раствора. Но при этом увеличивается дифференциальное давление на забой и общие потери давления, поэтому величина «к» должна быть в пределах 0.5-0.8 Па·с, а при отсутствии угрозы гидроразрыва до 10-20 Па·с. Физический смысл «n» заключается в степени отличия буровых структурированных растворов от ньютоновских жидкостей: чем она меньше, тем выше ньютоновские свойства раствора (способность к сдвиговому разжижению) и наоборот. При n=1 уравнение характеризует ньютоновскую жидкость, а при n<1 (почти всегда у буровых растворов) соответствует псевдопластическому поведению жидкости (растворы полимеров и др.), т.е. напряжение сдвига и вязкость растут медленнее, чем скорость сдвига (явление тиксотропии) и наоборот. Согласно модели Шведова — Бингама «тело не течет вовсе, пока касательные напряжения не превосходят порогового значения τ_0», после чего деформация (сдвиг) происходит под действием напряжения меньшего на величину τ_0. Пластическая вязкость таких жидкостей, в отличии от ньютоновских, зависит от времени и скорости деформации, а также от вязкости дисперсионной среды, концентрации твердой фазы, предшествующему замеру состояния, и уменьшается с увеличением напряжения или скорости сдвига, температуры, а увеличивается с возрастанием концентрации глинистых частиц и их дисперсности. Качественная характеристика пластической вязкости характеризует сопротивление течению, а количественная — внутренние силы препятствующие деформации (сдвигу) жид-

кого тела, подвергающегося внешним нагрузкам. Значения $\eta_{пл}$ могут иметь физический смысл только при достижении равновесного состояния бурового раствора (структурообразование = структуроразрушению) при конкретной частоте перемешивания. Пластическая вязкость определяется по уравнению

$$\eta_{пл} = \tau - \tau_o/\dot{\gamma} \qquad \text{или эмпирически} \qquad \eta_{пл} = 33\rho - 22,$$

где ρ — плотность бурового раствора, кг/м^3, и измеряется с помощью ротационного вискозиметра ВСН-3 с коаксильными цилиндрами. Для этого чистый сухой цилиндр заполняется буровым раствором, перемешивается при 600 и 300 об/мин. и 400 и 200 об/мин. с целью разрушения структуры и получения значений φ_1, η_1 и φ_2, η_2, строится график, по которому рассчитывается пластическая вязкость

$$\eta_{пл} = (\varphi_2 - \varphi_1)/(n_2 - n_1)A,$$

где φ_2 и φ_1 — углы поворота шкалы, при высокой (n_2) и низкой (n_1) частоте вращения цилиндра, градус; А — константа пружины, приводится в паспорте прибора.

Допускается упрощенная методика расчета пластической вязкости с погрешностью 20-30%.

Для пружины № 1 при 600 и 300 об/мин.

$$\eta_{пл} = 0.5(\varphi_2 - \varphi_1)$$

при 400 и 200 об/мин.

$$\eta_{пл} = 0.75(\varphi_2 - \varphi_1)$$

Для пружины № 2 при 600 и 300 об/мин.

$$\eta_{пл} = (\varphi_2 - \varphi_1)$$

при 400 и 200 об/мин.

$$\eta_{пл} = 1.5(\varphi_2 - \varphi_1)$$

Исследование буровых растворов при высоких температурах производится прибором ВСН-2М, первый образец которого был создан в 1952 г. (США) под названием *ротационный вискозиметр Фэнна*. В настоящее время усовершенствованные вискозиметры позволяют вести прямой отсчет реологических характеристик бурового раствора.

2.1.2 Предельное динамическое напряжение сдвига

ПДНС (τ_0) условно характеризует прочностное сопротивление бурового раствора течению, обусловленное электрическими силами притяжения-отталкивания между сольватированными частицами, и зависит от концентрации и состава дисперсной фазы, наличия электролитов и стабилизаторов, отображает зависимость касательного напряжения от скорости сдвига. Другими словами, ПДНС — это усилие, которое необходимо приложить к раствору, чтобы вызвать ламинарное течение последнего, но оно не характеризует действительного значения ПДНС. Поэтому на практике фактической мерой ПДНС является начальное предельное статическое напряжение сдвига (θ_1). В состоянии покоя прочность структуры геля возрастает от τ_0 до θ_1, т.е. $\theta_1 > \tau_0$, а в перемешиваемом растворе θ_{10} будет меньше τ_0, из-за недостатка времени для образования контакта между частицами глин. Значения ПДНС могут иметь физический смысл только при достижении равновесного состояния бурового раствора (структурообразование = структуроразрушению) при конкретной частоте перемешивания. ПДНС повышается с ростом концентрации твердой (глинистой) фазы, температуры и наличии электролитов, но если суспензия полностью пептизирована путем выдержки во времени или добавкой понизителей вязкости, то ПДНС снижается с ростом температуры до 180°С. Для получения величины ПДНС данные шкалы приборов ВСН-3 или ВСН-2М подставляются в уравнение

$$\tau_0 = \frac{A}{B}\left[\varphi_2 - \frac{n_2}{n_2 - n_1}(\varphi_2 - \varphi_1)\right],$$

или эмпирически $\tau_0 = 8.5p - 7$,
где B — константа пружины, указанная в паспорте прибора. Допускается упрощенная методика расчета ПДНС с погрешностью 20-30%.

Для пружины № 1 при 600 и 300 об/мин.

$$\tau_0 = 1.5\,\varphi_1 - 2\eta_{пл}$$

при 400 и 200 об/мин.

$$\tau_0 = 1.5\,\varphi_1 - 2\eta_{пл}$$

Для пружины № 2 при 600 и 300 об/мин.

$$\tau_0 = 3(\varphi_1 - \eta_{пл})$$

при 400 и 200 об/мин.

$$\tau_0 = 3\varphi_1 - 2\eta_{пл}$$

2.1.3 Эффективная вязкость

Эффективная вязкость ($\eta_{эф}$) условно характеризует сумму вязкостного и прочностного сопротивлений течению бурового раствора и зависит от скорости сдвига и времени воздействия касательного напряжения. Чем больше скорость сдвига, тем меньше $\eta_{эф}$, а при постоянной скорости сдвига $\eta_{эф}$ также постоянна, так как структурообразующие и структуроразрушающие силы находятся в состоянии равновесия. При снятии или уменьшении нагрузки (сдвига) $\eta_{эф}$ возрастает до первоначального значения. При движении раствора и высоких температурах $\eta_{эф}$ увеличивается за счет повышения дисперсности и контактов частиц глинистой фазы. Физический смысл $\eta_{эф}$ заключается в получении действительной вязкости бурового раство-

ра в различных участках циркуляционной системы, но $\eta_{эф}$ не будет иметь его, если не указана скорость сдвига, при которой она измерена. Скорость сдвига определяется как отношение разности в скоростях соседних слоев жидкости (ΔV) к расстоянию между ними (Δr)

$$\gamma = \Delta V/\Delta r .$$

Для получения величины $\eta_{эф}$ данные шкалы приборов ВСН-3 или ВСН-2М подставляются в уравнение

$$\eta_{эф} = A\varphi/n_2, \text{ Па·с},$$

где n_2 — частота вращения, об/мин.; φ — угол закручивания пружины, градус.

$\eta_{эф}$ рассчитывается только при 600 об/мин., и если при этом закручивание будет меньше 50° или больше 150°, то эффективная вязкость не вычисляется. Из всех реологических показателей эффективная вязкость наиболее точно отражает реальную консистенцию раствора, но из-за отсутствия приемлемых методов измерения в промысловой практике она оценивается условной величиной «Т» — временем истечения определенного объема бурового раствора из стандартного прибора ВБР-2.

2.1.4 Предельное статическое напряжение сдвига и тиксотропия

ПСНС (θ) характеризует прочность тиксотропной структуры, возникающей в покоящемся растворе, и интенсивность упрочнения ее во времени и зависит от типа и концентрации твердой фазы, температуры, давления, наличия электролитов и времени покоя. При повышенных значениях всех перечисленных зависимостей ПСНС также возрастает. Если через увеличивающиеся периоды покоя бурового раствора ПСНС возрастает до максимального значения, или при постоянной скорости сдвига напряжение сдвига уменьшается во времени, то это явление называется *тиксотропией* (превращение

золя в гель). При этом происходит медленная переориентация глинистых пластинок в направлении с минимальной свободной поверхностной энергией в результате чего система приобретает равновесие. После определенного периода покоя тиксотропный буровой раствор сдвинется с места и начнет течь только тогда (превращение геля в золь), когда приложенное напряжение сдвига превышает прочность геля, т.е. $\theta = \tau_0$. При высоких значениях ПСНС (>100gПа) из-за резкого снижения гидростатического давления (до 30 кгс/см^2 и более) появляются проблемы при пуске насосов, дополнительные энергетические затраты, отсутствие оседания шлама, возможный гидроразрыв пласта и выброс. Следует учесть, что ПСНС всегда больше, чем ПДНС при наличии тиксотропии, и меньше при ее отсутствии. Тиксотропность структуры бурового раствора выражается коэффициентом тиксотропии, который определяется по формуле

$$K_т = \frac{\theta_{10}-\theta_1}{t_{10} - t_1},$$

где θ_1 и θ_{10} — показатели СНС за 1 и 10 мин.; t_{10} и t_1 — время, через которое производится замер СНС. Минимальное значение $K_т = 1.5$, оптимальное не более 3.0, а большие значения крайне нежелательны, из-за проблем, указанных выше. ПСНС измеряется приборами СНС-2 и ротационным вискозиметром ВСН-3, принцип работы которых основан на измерении сдвиговых напряжений, мерой которых служит угол закручивания нити или пружины. Перед началом работы прибор СНС-2 ставится на устойчивом столе в горизонтальное положение, что проверяется соосностью внутреннего подвесного и наружного цилиндров, а «нуль» шкалы устанавливается против стрелки указателя. Среднюю пробу бурового раствора, очищенную от шлама, перемешивают на электромешалке и сразу заливают во внешний цилиндр так, чтобы внутренний цилиндр был погружен точно до верхнего края. Затем осторожно поворачивают подвесной цилиндр вправо-влево и устанавливают «нуль» шкалы против риски указателя. Тотчас пускают секундомер и по истечении 1 мин. включают электродвигатель прибора. Внешний цилиндр с раствором начинает вращаться, увлекая за собой внутренний и всю под-

весную систему, причем время замера составляет не более 60 с. до реверса шкалы. Если по истечении 60 с. продолжается закручивание нити и отсутствует реверс шкалы, отмечают угол закручивания (в данном случае он будет почти всегда >70°) и выключают прибор, а СНС через 10 мин. покоя вообще не измеряется. Раствор вновь перемешивают вручную вращением подвесного цилиндра и оставляют в покое на 10 мин., после истечении которых снова замеряют угол закручивания нити. Следует отметить, что в комплект прибора входят 6 нитей, где №№ 5, 6, имеющие коэффициент 3.0 или 3.83 и предел измерения до 200 мгс/см^2, используются при замере нормальных (50±10gПа, мгс/см^2) и повышенных значений; №№ 4, 5, имеющие коэффициент 1.25 и предел измерения до 100 мгс/см^2, используются в малоглинистых и безглинистых растворах; №№ 1, 2, имеющие коэффициент 0.427 и предел измерения до 40 мгс/см^2, используются при замере растворов на углеводородной основе.

При измерении ПСНС прибором ВСН-3 используется та же методика, что и прибором СНС-2. Измерительный стакан заполняют буровым раствором, очищенным от шлама, и ставят на кронштейн. Включают двигатель с частотой вращения 600 об/мин. при которой раствор размешивают в течение 1 мин. Затем вращение прекращают, устанавливают шкалу на «нуль», раствор оставляют в покое на 1 мин., а частоту вращения раствора переключают на 0.2 об/мин. при которой отсчитывают показания шкалы в момент разрушения структуры (по реверсу шкалы). Аналогичный замер делают после 10 мин. покоя, предварительно повторив размешивание раствора в течение 1 мин. при 600 об/мин. ПСНС во всех случаях рассчитывается по формуле

$$\theta_{1;10} = A\varphi_{1;10}$$

При выборе показателей ПСНС значение θ_1 берется за основу, так как оно характеризует удерживающую способность раствора, а значение θ_{10} должно быть на 50±10% больше θ_1. Часто встречаются ситуации, когда величина $\theta_1=\theta_{10}$ или $\theta_1>\theta_{10}$, что говорит о низкой стабильности раствора, проявляющейся в основном при недоста-

точной концентрации коллоидных глинистых частиц, высокой степени их ингибирования, отсутствия химического равновесия и времени приложения сдвиговой нагрузки. В растворах на водной основе подлежащих утяжелению, а также в неосложненных условиях бурения, величина θ_1 должна быть в пределах 15-25 gПа (мгс/см^2), а при поглощении более 210 gПа (мгс/см^2), т.е. предельная величина, измеряемая прибором. Следует отметить, что метод измерения ПСНС через 1 и 10 мин. (10 с. и 10 мин. в США) не отражает действительного предельного начала и конца сдвига, величина которого зависит от многих факторов и, в первую очередь, от времени и скорости сдвига. Кроме этого, все реологические уравнения, выражающие зависимость между касательным напряжением и деформацией (сдвигом), являются всего лишь математической моделью, отражающей идеальное поведение реальных тел. Поэтому показатели пластической вязкости и предельного динамического напряжения сдвига используются лишь в теоретических расчетах.

2.1.5 Условная вязкость

Условная вязкость характеризует гидравлическое сопротивление бурового раствора прокачиванию и определяется вискозиметром ВБР-2 (создан впервые в 1930 г., США). Перед началом работы воронку промывают водой для смачивания поверхности или дизельным топливом при использовании растворов на углеводородной основе и производят проверку. Для этого в воронку заливается 700 см^3 пресной воды, а время истечения 500 см^3 должно быть 15±0.5 с. Если оно больше или меньше, то прибор не пригоден к работе (возможно засорена 5 мм трубка). Для измерения вязкости пробу бурового раствора, очищенную от шлама с помощью сетки прибора, перемешивают, заливают в воронку (корпус должен иметь ту же температуру, что и раствор) 700 см^3 и время истечения 500 см^3 дает условную вязкость. При лабораторных работах допускается определять условную вязкость: при истечении 100 см^3 раствора из залитых 200 см^3 результат умножается на 4. Для удобства замера отверстие воронки закрывается резиновой пробкой, в которой просверлен ка-

нал глубиной до 10 мм диаметром 3-4 мм, или закрывается пальцем левой руки. Условная (статическая) вязкость обычно больше пластической вязкости и зависит от времени гелеобразования, переменного давления гидростатического столба и плотности жидкости, а также от объема ее истечения. Однако простота конструкции прибора обеспечивает широкое его распространение. Следует отметить, что максимальная условная вязкость в большинстве случаев должна быть в пределах 45±9 с. (20%), меньшее значение которой свидетельствует о недостатке коллоидных глинистых частиц, а большее — об избытке твердой фазы, оказывающей негативное влияние на все технико-экономические показатели бурения.

2.2 ПЛОТНОСТЬ

Плотность — это масса единицы объема вещества, информация о которой содержится также в гл. 5 и прил. 29. Необходимая плотность буровых растворов достигается большими добавками низкосортной глины (крайне нежелательно), различных солей и утяжелителями. При высокой плотности (>1.20 г/см^3) лучше сохраняется стабильность раствора (удерживание твердых частиц во взвешенном состоянии), но этот метод не может служить средством повышения несущей способности раствора за исключением отдельных случаев. Кроме этого, неоправданно высокая плотность снижает механическую скорость бурения из-за избыточного давления столба бурового раствора и повышает стоимость бурового раствора. Контроль за плотностью производится ручными и автоматическими приборами, которые подразделяются на поплавковые, весовые, пьезометрические, ультразвуковые и др. В бурении наибольшее распространение получили ареометр АБР-2, плотномер ВРП-1 и пикнометры, которыми определяют кажущуюся плотность раствора, выходящего из скважины, а истинная плотность определяется расчетным путем.

Ареометр АБР-2 состоит из мерного стакана, поплавка со стержнем с двумя шкалами, съемного грузика и ведерка. Основная шкала разделена на 2 части, по одной из которых измеряется плотность

от 0.9 до 1.7 г/см^3, а по второй от 1.6 до 2.4 г/см^3 без грузика. Поправочная шкала служит для проверки прибора пресной или морской водой, и если ее показания будут больше нуля, то они вычитаются, а если меньше нуля, то добавляются к замеренной плотности раствора. При измерении плотности в чистый стакан заливается раствор, очищенный от шлама, соединяется с поплавком при обязательном вытеснении избыточного раствора из стакана, обмывается водой, устанавливается в ведерко с водой и отсчитываются показания.

Весы рычажные — плотномер ВРП-1 (впервые начали применять в США) состоят из стойки, мерной рейки с двумя шкалами, жестко скрепленной с мерным стаканом, двух призм, устанавливаемых на подушку стойки, и передвижного груза. Замеры по верхней шкале от 0.9 до 1.6 г/см^3 осуществляются путем установки мерной рейки на правую призму, а по нижней шкале от 1.5 до 2.6 г/см^3 на левую призму. При замере плотности в чистый стакан заливается до верхней кромки раствор, очищенный от шлама, закрывается крышкой, при этом избыток раствора, вытекший из бокового отверстия, удаляется.

Мерная рейка со стаканом устанавливается на любую из призм, и после уравновешивания левой и правой частей прибора производится отсчет плотности.

Пикнометр представляет собой стеклянный узкогорлый сосуд с меткой или любой аптечный пузырек аналогичной конструкции, который перед замером плотности взвешивается в чистом и сухом виде, а затем с дистиллированной водой для определения объема. Далее в чистый сухой пикнометр заливается раствор, очищенный от шлама, при этом встряхивают несколько раз для удаления воздуха, взвешивают на весах и рассчитывают по формуле

$$\rho_к=(P_2 - P_1)/V_п$$

где $\rho_к$ — кажущаяся плотность бурового раствора, г/см^3; P_2 и P_1 масса пикнометра с раствором и пустого, г; $V_п$ — объем пикнометра, см^3. Истинную плотность бурового раствора, содержащего газообразные вещества, рассчитывают по формуле

$$\rho_{ист} = \frac{\rho_к}{1 - \frac{V_г}{100}},$$

где $V_г$ — объем газа в растворе (определяется прибором ПГР-1 или методом разбавления).

Плотность бурового раствора, обеспечивающая равенство гидростатического давления в стволе скважины и в пласте, рассчитывается по формуле

$$P = 10P_{пл}/H,$$

где $P_{пл}$ — пластовое давление, кгс/см^2; H — глубина скважины, м. Давление, для предотвращения выброса, создаваемое плотностью бурового раствора, должно превышать пластовое минимум на 1.4 МПа и максимум на 3.5 МПа.

2.3 ФИЛЬТРАЦИЯ

Фильтрационные процессы при промывке скважин выполняют одну из важнейших ролей в целях сохранения проницаемости продуктивного пласта, предупреждения аварийности и т.д. При промывке используются различные типы буровых растворов, одни из которых (глинистые) откладывают на стенках скважины глинистую корку под действием перепада давления и т.д., у других (безглинистых) корка отсутствует. Твердая фаза глинистых растворов, проникая в пристольную часть скважины, образует корку, через которую проникает фильтрат, объем которого пропорционален количеству отложившихся частиц. При этом следует учесть, что проницаемость пород составляет в среднем 0.01-1 мкм^2, а глинистой корки всего ≈ 1нм^2. В безглинистых растворах при отсутствии корки раствор будет непрерывно фильтроваться в проницаемые продуктивные пласты и засорять их, поэтому фильтрация таких растворов должна быть не бо-

лее 5 см^3/30 мин. При бурении скважины проявляется статическая, динамическая и мгновенная фильтрация.

При *статической фильтрации* нет циркуляции раствора. Объем фильтрата (фильтруется всего 5%) и толщина глинистой корки пропорциональны корню квадратному времени (т.е. их рост замедляется в большинстве буровых растворов, а незначительная ошибка на мгновенную фильтрацию не учитывается). При этом давление почти не влияет на фильтрационные потери буровых растворов на водной основе, приготовленных из качественного бентонита. Это явление связано с частичной сжимаемостью корки, формой и размером глинистых частиц и снижением ее проницаемости с повышением давления. В растворах на углеводородной основе давление повышает вязкость фильтрата и способствует снижению фильтрации. При повышенных температурах в растворах на водной основе вязкость фильтрата уменьшается с увеличением его объема и ростом фильтрации. Если статическая фильтрация при 20°С равна 3-4 см^3/30 мин., то при 200°С она достигает 60-70 см^3/30 мин., т.е. возрастает в 20 и более раз. Кроме этого, повышенная температура способствует нарушению электрохимического равновесия в растворе, что вызывает коагуляционные процессы и увеличение проницаемости глинистой корки и, в конечном счете, рост фильтрации. До температуры 130°С вязкость фильтрата снижается быстрее, чем коагуляция, а выше 130°С — наоборот, особенно при недостатке органических защитных химреагентов. Повышенная температура (100°С и более) вызывает также термоокислительную деструкцию многих понизителей фильтрации, что приводит к необратимому повышению фильтрации, которая снижается с повышением содержания твердой фазы в растворе, при этом объем и толщина глинистой корки увеличиваются. Толщина глинистой корки в статических условиях во многих глинистых растворах увеличивается неопределенно долго, в связи с ростом фильтрации, при этом содержание воды (фильтрата) в глинистой корке лишь немного меньше, чем в набухших глинах на стенках скважины и практически не зависит от объемной доли твердой фазы в растворе, что может служить мерой набухаемости глины. Проницаемость глинистой корки и скорость

фильтрации являются основными параметрами, от которых зависит как статическая, так и динамическая фильтрация. Минимальная проницаемость корки достигается при использовании суспензий на пресной воде из качественного бентонита, вследствие пластинчатой структуры глинистых частиц. Понизители фильтрации (КМЦ и др.) также снижают проницаемость корки, за счет частичной адсорбции на глинистых частицах и частичного закупоривания пор, а также повышения вязкости фильтрата и действия электрического заряда частиц (см. также гл. 1; 5). Дополнительное снижение проницаемости корки происходит при обработке буровых растворов понизителями вязкости, за счет ионообменных процессов и диспергирования глин.

Динамическая фильтрация проявляется при циркуляции бурового раствора, при этом объем фильтрата составляет 95% (в 19 раз больше). Толщина глинистой корки ограничена эрозионным воздействием потока бурового раствора и на определенном этапе становится постоянной (при равенстве скоростей роста корки и ее эрозии). Иначе говоря, при постоянной скорости фильтрации корка не имеет рыхлой поверхности (отличие от корки при статической фильтрации). На скорость динамической фильтрации влияет также температура. Так, если при 20°С статическая фильтрация составляет 3-4 $см^3$/30 мин., то при 200°С динамическая фильтрация возрастает до 150-290 $см^3$/30 мин., т.е. в 50-60 раз. При этом, если величина фильтрации при температуре забоя, определенная фильтр-прессом, превышает значение 79/Р (>15 $см^3$/30 мин.), где Р — перепад давления, МПа, то вероятность прихвата резко возрастает, особенно в проницаемых пластах. Причем, если фильтрация на забое возрастает в 1.5 раза, то и толщина корки увеличивается в 1.5 раза. Наличие дифференциального давления (разность между гидростатическим и пластовым давлениями), приводит к возникновению ограниченной нестационарной забойной фильтрации бурового раствора и снижению эффективности разрушения горной породы, ввиду образования под долотом внутренней глинистой корки и закупорки пор частицами выбуренной породы. Причем радиальная фильтрация всегда выше, чем плоскопараллельная, что не учитывается конструкцией приборов.

Мгновенная фильтрация — это проникновение мельчайших частиц через фильтр бумаги, прежде чем произойдет закупорка ее пор, при времени близком к нулю (1-2 с.). При бурении мгновенная фильтрация может быть весьма большой, особенно в проницаемых породах и при отсутствии в растворе мельчайших частиц, что может привести к прихвату бурильных труб. В среднем величина мгновенной фильтрации должна быть не более 2-3 $см^3$/30 мин., т.е. в 5 раз меньше статической фильтрации. Большинство фильтрационных процессов подчиняется закону Дарси и контролируется в бурении приборами ВМ-6, ФЛР-1, УИВ-2 (впервые прибор типа ВМ-6 создан в 1937 г., США) и вакуумным способом.

Прибор ВМ-6 предназначен для измерения статической фильтрации при температуре от +10°С до 80°С и перепаде давления 1 $кгс/см^2$. Он состоит из трех частей: напорного и фильтрационного узлов и опорного поддона. Перед началом работы вырезают по размеру металлической решетки два листа фильтровальной бумаги, один из них смачивают водой, накладывают на решетку и вставляют вместе с ней в нижнюю часть фильтрационного стакана, совмещая выточку стакана с решеткой, и наворачивают поддон с закрытым винтом. Затем в стакан наливается глинистый раствор на 3-4 мм ниже края горловины, наворачивается цилиндр, с предварительно закрытым клапаном, наливается дизельное или И-30А масло на 5-10 мм ниже верхнего края и вставляется плунжер со шкалой. Открыванием клапана выпускают избыток масла из цилиндра до совмещения нулевого деления на шкале с риской на втулке, включают секундомер и через 40 мин. показания шкалы должны быть не более 0.3 деления. Если после сборки прибора с раствором и открытия винта в поддоне плунжер опускается сразу на 2 деления, а после выдержки 30 мин. на шкале отмечено 20 делений, то фильтрация будет 18 $см^3$/30 мин. Допускается опускание плунжера ниже нулевой отметки не более 6 делений, а если 10 делений и более (наличие газа в растворе), то плунжер снимается, в него заливается масло, и он опять вставляется в цилиндр, при этом шкала остановится на 2-4 деления выше нуля. Все указанные операции следует выполнять быстро, так как при нестабильных растворах за время с момента налива раствора в ста-

кан до начала фильтрации может образоваться осадок, вследствие чего исказится результат измерения. Во избежание зависания плунжера его через 5 и 10 мин. (2 раза) проворачивают рукой. В некоторых случаях (нефтегазоводопроявления, срочное проведение большого количества анализов и т.д.) применяется ускоренный метод определения фильтрации через 7.5 мин. и результат умножается на два ($\sqrt{30}/\sqrt{7.5}=2$). Этот метод применим только при статической фильтрации до 15 см^3/30 мин., при этом погрешность составляет не более 15%. По этой же методике допускается измерение фильтрации через 2.5 мин. и результат умножается на коэффициент 3.5 ($\sqrt{30}/\sqrt{2.5}=3.5$). Так как шкала прибора оттарирована только на фильтрацию 40 см^3/30 мин., ускоренные методы эффективны и при высокой фильтрации (45, 145 см^3/30 мин.), что позволяет быстро установить оптимальную добавку понизителя фильтрации.

Прибор ФЛР-1 предназначен для измерения статической фильтрации при температуре от +10°С (ниже фильтрация уменьшается) до 80°С и перепаде давления 7 кгс/см^2. Он состоит из стакана для раствора, понижающего редуктора от 150 кгс/см^2 до 7 кгс/см^2 и баллона с газом. Принцип работы и проверка прибора ФЛР-1 аналогичен ВМ-6. Для этого полностью отворачивается винт редуктора, а пропускной клапан закрывается до упора. В стакан заливается буровой раствор, очищенный от шлама, ставится уплотняющее кольцо, на которое ложится два листа (один смочен водой) фильтровальной бумаги, сетка и закрывается крышкой стакана. Под стакан устанавливается цилиндр с делениями для определения объема фильтрата. Затем отворачивается вентиль баллона, поворотом регулировочного винта редуктора по часовой стрелке устанавливается давление на выходе из редуктора 7 кгс/см^2, отворачивается винт пропускного клапана на 3.5 оборота, и одновременно включается секундомер. Через 30 мин. закрыть винт клапана до упора и вентиль баллона, снять показания объема фильтрата и рассчитать фильтрацию

$$\phi=2V_{\phi},$$

где 2 — отношение площади стандартного фильтра диаметром 75 мм к площади фильтрации фильтр-пресса; $V_ф$ — объем фильтрата, $см^3$.

Прибор УИВ-2 предназначен для измерения статической фильтрации при температуре от +10°С до 250°С и перепаде давления 50 $кгс/см^2$, принцип работы которого аналогичен приборам ФЛР-1 и ВМ-6.

Вакуумный способ предназначен для измерения статической фильтрации при комнатной температуре и применяется обычно в стационарных лабораториях. Установка состоит из вакуумных насоса, манометра и колбы Бунзена, в которую помещается градуированная пробирка для сбора фильтрата. Колба закрывается резиновой пробкой с отверстием, куда устанавливается воронка Бюхнера. Для замера фильтрации на перфорированную часть воронки укладывается два листа (один смочен водой) фильтровальной бумаги по диаметру воронки, и на короткое время включается вакуумный насос для прижимания бумаги. Перекрыв кран колбы, где производится определение (краны на всех остальных трубках закрыты), включают вакуумный насос, и заливают в цилиндрическую часть воронки испытуемый раствор. По достижению максимального разрежения открывают кран, и включают секундомер. Через 30 мин. перекрывают кран, снимают воронку, достают пробирку, и измеряют объем фильтрата $V_ф$. Если диаметр цилиндрической части воронки не равен 75 мм, то определяется коэффициент пересчета

$$к_п = 56{,}25/Д_ф^2,$$

где $Д_ф$ — диаметр фильтра, мм;

Фильтрация рассчитывается по формуле

$$ф = к_п V_ф$$

Преимуществами этого способа являются более благоприятные условия измерения, возможность проведения нескольких замеров одним лаборантом и исследование стабильных аэрированных жидкостей.

2.4 ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЛИПКОСТИ ГЛИНИСТОЙ КОРКИ

Этот показатель измеряется прибором ПЛ-1, изготовленный по модели Ю. С. Жуховицкого. Он состоит из основания (от прибора СНС-2), на котором укреплена шарнирнонаклонная площадка с регулируемым винтом и шкалы. Для измерения липкости глинистая корка, полученная через 30 мин. выдержки на приборе ВМ-6, очищается сверху от гелеобразного слоя легкой струей воды и укладывается вместе с фильтровальной бумагой на площадку, установленную в горизонтальном положении. Затем на корку ложится металлический груз размером 10×10×60 мм, обработанный по 4 кл. чистоты, и выдерживается в покое 3 мин. После этого площадка поднимается с помощью винта, и момент начала скольжения груза указывает угол или липкость глинистой корки, безопасная величина которой равна 1,5 г/см^2. Расчет липкости ведется по формуле

$$\Lambda = \frac{P \cdot \sin\acute{\alpha}}{F},$$

где P — вес груза, г; $\acute{\alpha}$ — угол наклона площадки, градус; F — площадь контакта груза с коркой бурового раствора, см^2. При липкости более 1.5 г/см^2, необходима обработка бурового раствора смазочными добавками. Этот способ не может моделировать условия скважины, но простота его конструкции и обслуживания, позволили практически ликвидировать прилипание бурильных труб в ОАО «Оренбургтеология» в течение последних 25 лет. Аналогичный прибор с приводом от электродвигателя под шифром «КТК-2» выпускается ОАО «Азимут», г. Уфа. Существует несколько наименований более сложных приборов, позволяющих частично моделировать условия скважины при испытании смазывающих и антифрикционных свойств глинистой корки (модернизированная четырехшариковая машина трения, СР-1 и НК-1), но они не получили широкого распространения в промысловой практике и используются в стационарных лабораториях.

2.5 ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ ВОДОРОДНЫХ ИОНОВ (PH)

Величина pH характеризует кислотность или щелочность бурового раствора. При pH<7 жидкость кислая, при pH=7 — нейтральная, при pH>7 — щелочная. При увеличении концентрации водородных ионов (H^+), связанных с диссоциацией воды $H_2O \leftrightarrow H^+ + OH^-$, кислотность повышается, а концентрация гидроксильных групп уменьшается, и наоборот. Если pH снижается с 7 до 6, то концентрация водородных ионов увеличивается в 10 раз, а с 7 до 5 — в 100 раз.

Классификация жидкостей по величине pH приведена ниже:

pH<5	—	сильно кислые
pH от 5.1 до 7	—	слабо кислые
pH от 7.1 до 8.5	—	слабо щелочные
pH от 8.5 до 11	—	щелочные
pH>11.1	—	высокощелочные

pH определяется как отрицательный логарифм содержания водородных ионов в растворе, т.е. $pH = -lgH^+$ и играет важную роль при регулировании свойств буровых растворов. Следует отметить, что если pH в растворе равен 10, то в фильтрате этого раствора он будет всегда меньше приблизительно на 1 за счет адсорбции OH^- на глинистых частицах. Изменяя pH, можно регулировать реологические, фильтрационные, абразивные, коррозионные и другие свойства буровых растворов. Известно, что большинство химреагентов эффективно действует только при pH>7, а при высоком pH, растворимость кальция очень ограничена и позволяет иметь его в свободном состоянии в некоторых типах кальциевых растворов. Следует отметить, что в последние годы освоен выпуск многих химреагентов, работающих при pH=6 и более. При pH<6 буровые растворы имеют низкую стабильность, не поддаются обработке, не диспергируется глина и т.д. При наличии в скважине пород с кислой реакцией (гипс, ангидрит и др.), не перекрытых обсадной колонной глинистых пород, поступлении пластовых вод и серово-

дорода, а также повышенных температур, pH растворов всегда снижается, причем часто до необратимого состояния. Для определения концентрации водородных ионов применяется колориметрический метод с использованием индикаторной бумаги и потенциометрический, с использованием различных pH-метров. Первый метод прост, но является приближенным с погрешностью до ±0.5, а в случае высокой концентрации солей — ненадежным. Принцип работы заключается в том, что индикаторная бумага, пропитанная органическими красителями, при контакте с раствором одной стороной проявляются различные цвета на другой стороне полоски и сравнивается со стандартной цветной шкалой. Однако фильтраты бывают мутными или окрашенными, что затрудняет применение этого метода, но простота замера делают его незаменимым в полевых условиях и лабораториях предприятий. Второй метод более точен и используется в стационарных лабораториях. За рубежом выпускаются карманные pH-метры.

2.6 ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТАБИЛЬНОСТИ

Стабильность играет важнейшую роль при использовании, в первую очередь, утяжеленных буровых растворов и характеризует удерживающую способность раствора. Для определения стабильности используется цилиндр ЦС-2, который заполняется до краев буровым раствором, предварительно перемешанным и очищенным от шлама, и оставляется в покое на 24±2 часа. Затем открывают пробку бокового отвода, сливают верхнюю часть раствора в кружку, перемешивают и замеряют плотность. Закрывают пробкой отвод, перемешивают вручную нижнюю часть раствора и замеряют плотность. Мерой стабильности является разность в плотностях раствора верхней и нижней части цилиндра, которая должна быть не более 0.02 г/см^3 для неутяжеленных растворов и не более 0.04 и 0.06 г/см^3 для утяжеленных растворов с плотностью г/см^3 до 1.5 и более, соответственно.

2.7 ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ПЕСКА

Песок определяется в основном при использовании низкокачественных глин для приготовления буровых растворов, а также при наличии выбуренной породы и характеризует возможную абразивность раствора, для чего применяется металлический отстойник ОМ-2. Для этого в крышку прибора наливают 50 $см^3$ бурового раствора и вливают в отстойник, затем отмеряют 450 $см^3$ воды, частью которой обмывают крышку, и все выливают в отстойник до бокового отверстия. При избытке воды следует подождать пока она вытечет. Закрывают крышку и, прижимая отверстие пальцем, интенсивно взбалтывают суспензию в отстойникс, поворачивают прибор в вертикальное положение и ожидают одну минуту. Сразу отсчитывают объем осадка в измерительной пробирке на 10 $см^3$ и определяют содержание общего песка, куда входят все грубодисперсные частицы, независимо от их происхождения, по формуле

$$П = 2V,$$

где V — объем осадка, $см^3$; 2 — коэффициент, для перевода в проценты.

Для определения содержания отмытого песка быстро сливают суспензию из отстойника, достают пробирку, переносят осадок в фарфоровую чашку, растирают резиновой пробкой и промывают водой до прекращения помутнения. Оставшийся осадок разбавляют водой, сливают снова в отстойник, отсчитывают объем осадка и определяют содержание отмытого песка по формуле

$$ОП = 2V_1,$$

где V_1 — объем отмытого песка, $см^3$.

2.8 ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ И СОСТАВА ТВЕРДОЙ ФАЗЫ

Твердая фаза бурового раствора может состоять из глинистых и карбонатных частиц, утяжелителя, солей и химреагентов, причем высокое ее содержание снижает механическую скорость бурения, повышает расход химреагентов и характеризует работу очистных систем. Твердая фаза по размеру частиц подразделяется на три условных группы:

— до 1 мкм — коллоидные частицы, создающие структуру и регулирующие фильтрацию;

— 1-70 мкм — частицы, создающие плотность бурового раствора и влияющие на его вязкость в 10-15 раз меньше, чем частицы до 1 мкм;

— более 70 мкм — шлам, который необходимо удалять.

При этом следует учесть, что отношение коллоидной фракции к воде постоянно при всех плотностях бурового раствора. Для определения содержания и состава твердой фазы используются метод высушивания и прибор ТФН-1.

2.8.1 Метод высушивания

Метод высушивания заключается в следующем: берут 50-100 г или 50-100 $см^3$ пресного бурового раствора, выливают в предварительно взвешенную фарфоровую чашку, остатки раствора смывают несколькими порциями воды и также сливают в чашку, взвешивают и высушивают в сушильном шкафу при температуре 105±3°С. Перед каждым взвешиванием чашка охлаждается в эксикаторе до тех пор, пока разница между двумя взвешиваниями будет не более 10 мг, а расчет ведется по формуле

$$C_{т.ф.} = \frac{P_2 - P_1}{P_3} \cdot 100,$$

где $C_{т.ф.}$ — содержание твердой фазы, %, масс.; P_1 — масса пустой чашки, г; P_2 — масса чашки с высушенной пробой, г; P_3 — масса бурового раствора, (100 г).

Пример. Масса пустой чашки 130,45 г; масса чашки с высушенной пробой 160.35 г, тогда Р=29.9%, масс, или 29.9 · 1.1955 = 35.7%, масс. об, или 29.9 : 1.195 = 24.3 %, об., где 1.195 — плотность бурового раствора, г/см^3. При использовании минерализованных растворов определение твердой фазы ведется по вышеописанному методу, но дополнительно химанализом устанавливается минерализация фильтрата (см. 2.12.3), которая исключается при расчете.

Пример. Масса раствора — 100 г; масса пустой чашки — 130.45 г; масса чашки с высушенной пробой — 170.5 г; плотность раствора — 1.32 г/см^3 . Определяем содержание общей твердой фазы

$$C_{т.ф.} = \frac{P_2 - P_1}{P_3} \cdot 100 = \frac{170.6-130.45}{100} \cdot 100 = 40.15\ \%, \text{ масс.}$$

или 40.15·1.32 = 53%, масс/об.

Определяем содержание выпаренной воды

$$C_в = P_3 - C_{т.ф.} = 100 - 40.15 = 59.85\ г$$

2.8.2 Определение концентрации карбонатных пород

Сухой остаток после определения содержания твердой фазы смачивают дистиллированной водой в стакане вместимостью 0.5 л и добавляют соляную кислоту 30-35%-ной концентрации при постоянном взбалтывании и прекращении выделения пузырьков газа. Доливают водой до верха, дают отстояться, сливают чистую воду, еще раз промывают осадок и снова сливают после отстаивания. Осадок переносят в фарфоровую чашку и высушивают по методике, изложенной при определении общей твердой фазы в пресных растворах.

Содержание карбонатных пород в буровом растворе определяют по формуле

$$C_к = C_{т.ф.} - \frac{P_{нк}}{P_р} \cdot 100, \%$$

где $C_{т.ф.}$ — содержание общей твердой фазы, %, масс; $P_{нк}$ — масса сухого остатка после удаления карбонатных пород, г; $P_р$ — масса бурового раствора, (100 г).

Содержание карбонатных пород в твердой фазе определяют по формуле

$$C_{тк} = \frac{C_к}{C_{т.ф.}} \cdot 100, \%$$

2.8.3 Определение содержание утяжелителя в твердой фазе

$$C_{ут} = \frac{\rho_у (\rho_{т.ф.} - \rho_{гл})}{\rho_{т.ф.}(\rho_у - \rho_{гл})} \cdot 100, \%$$

где $\rho_{т.ф.}$, $\rho_у$, $\rho_{гл}$ — плотность твердой фазы, утяжелителя и глины, г/см^3, соответственно. Плотность твердой фазы определяется пикнометром Ле-Шателье (см. гл.5), а плотность глины принимается 2.5 г/см^3.

Содержание утяжелителя в буровом растворе определяют по формуле

$$C_{ур} = \frac{C_{ут} \cdot C_{т.ф.}}{100}, \%$$

Содержание глины в твердой фазе составит

$$C_{гл} = 100 - C_{ут} - C_{т.к.}, \%$$

2.9 ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ГАЗА

Наличие газа (воздуха) в буровых растворах (кроме аэрированных) негативно сказывается на работе буровых насосов, появляется опасность нефтегазоводопроявлений и обвалов стенок скважины и т.д. Поэтому необходим постоянный контроль за его содержанием, особенно перед вскрытием продуктивного пласта, который произ-

Таблица 2.8.3

Формулы для расчета содержания и состава твердой фазы в буровых растворах

Показатели	Формулы
НЕУТЯЖЕЛЕННЫЕ РАСТВОРЫ	
Содержание твердой фазы, % об:	
пресный раствор	$T_ф = 62.5\ (ρ-1)$
то же с нефтью	$T_ф^н = 62.5\ (ρ-1) + 0.1Н$
минерализованный раствор	$T_ф^с = \frac{100(ρ - ρ_ф)}{2,6 - ρ_ф}$
то же с нефтью	$T_ф^{сн} = \frac{100\ (ρ-ρ_ф)}{2,6-ρ_ф} + 0.1Н$
Содержание коллоидной фракции, % об:	
пресный раствор	$C_к = 0.0246\ (100 - T_ф)$ или $C_к = 0.0246В$ или $C_к = 1.537\ (2.6 - ρ)$
то же с нефтью	$C_к = 0.0246\ (100 - T_ф^н - Н)$
минерализованный раствор	$C_к = 0.0246\ (100 - T_ф^с)$
то же с нефтью	$C_к = 0.0246\ (100 - T_ф^{сн} - Н)$
УТЯЖЕЛЕННЫЕ РАСТВОРЫ	
Содержание твердой фазы, % об:	$T_ф^у = Г + У$ или $T_ф^у = 29.75\ (ρ_т - 0.83) + 0.1Н$
Состав твердой фазы, % об:	
глина	$Г = 3\ (4.375 - ρ_т)$
утяжелитель	$У = 32.75\ (ρ_т - 1.15) + 0.1Н$
Содержание коллоидной фракции, % об	$C_к = 0.0246\ (100 - T_ф^у - Н)$ или $C_к = 0.657(4.46 - ρ_т - Н)$

Условные обозначения:

$ρ$, $ρ_у$, $ρ_ф$ — плотность неутяжеленного, утяжеленного бурового раствора и фильтрата, г/см^3;

$C_к$ — содержание коллоидных частиц, % об;

Г — содержание глины в утяжеленном растворе, % об;

У — содержание утяжелителя в утяжеленном растворе, % об;

Н — содержание нефти в растворе, %, об;

$T_ф, T_ф^н, T_ф^с, T_ф^{сн}$ — содержание твердой фазы соответственно в пресном без нефти и с нефтью, минерализованном без нефти и с нефтью, % об;

$T_ф^у$ — содержание твердой фазы в утяжеленном буровом растворе, % об.

водится прибором ПГР-1 или методом разбавления. ПГР-1 довольно прост и состоит из стакана, корпуса с маховиком и шкалой в верхней части и резинового разделителя в нижней части. Затем заполняют стакан раствором, соединяют его с корпусом, в котором маховик предварительно вращением по часовой стрелке закручен до упора. Далее вращением маховика против часовой стрелки до деления на шкале 0.3 МПа создают избыточное давление за счет разделителя и отсчитывают показания газа. Прибор очень практичен в полевых условиях и позволяет измерять содержание остаточного газа не более 10%.

Метод разбавления основан на разбавлении бурового раствора водой, в результате чего происходит снижение поверхностного натяжения на границе раздела фаз, пузырьки газа всплывают, лопаются, уменьшая кажущийся объем бурового раствора. Для этого в мерный цилиндр с притертой пробкой вместимостью 250 см^3 вносят 50 см^3 бурового раствора и 200 см^3 воды, предварительно обмыв мензурку с оставшимся на стенках раствором. Цилиндр закрывают пробкой, энергично взбалтывают в течение 1 мин. и оставляют в покое. После опадания пены измеряют объем жидкости, который будет меньше 250 см^3 на величину объема газа и определяют содержание газа

$$\Gamma = (250\text{-}V_1)\cdot 2,$$

где V_1 — объем, занятый буровым раствором после удаления газа, см^3; 2 — коэффициент для перевода в проценты.

2.10 ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ВОДЫ

Содержание воды определяется в растворах на углеводородной основе и нефти с помощью прибора Дина и Старка (отечественный аналог АКОВ-10), принцип работы которого основан на получении конденсата. Прибор состоит из стеклянных круглодонной колбы на 500 или 1000 см^3, холодильника и ловушки с нормальным шлифом,

которые перед замером промываются последовательно бензином, хромовой смесью, водопроводной и дистиллированной водой и сушат. Испытуемую пробу перемешивают, заливают в колбу 100 $см^3$ и 100 $см^3$ растворителя (толуол, ксилол, АИ-93 и др.), взбалтывают и добавляют несколько кусочков пемзы, фаянса или стеклянных капилляров для равномерного перемешивания. Устанавливают в штатив, вставляют ловушку и холодильник таким образом, чтобы обеспечить герметичность всех соединений, исключить утечку конденсата и проникновение посторонней влаги. Включают проточную воду, нагреватель и доводят содержимое колбы до кипения с таким расчетом, чтобы скорость конденсации дистиллята в ловушку была от 2 до 5 капель в 1 секунду. Если в процессе дистилляции происходит неустойчивое каплеобразование, то увеличивают температуру или останавливают на несколько минут приток охлаждающей воды в холодильник. Перегонку прекращают, как только объем воды в приемнике-ловушке не будет увеличиваться в течение 30 мин. и верхний слой растворителя будет совершенно прозрачным. Время перегонки должно быть не более 180 мин. для растворов на углеводородной основе и 60 мин. для нефти. Оставшиеся на стенках трубки холодильника капельки воды сталкивают в ловушку стеклянной палочкой. Если в ловушке собралось воды до 0.3 $см^3$ и растворитель мутен, то ловушку помещают в горячую воду на 20-30 мин. до осветления растворителя и снова охлаждают до комнатной температуры, при этом содержание воды до 0.3 $см^3$ и менее считается следами.

При качественном определении содержания воды пробирку, заполненную на 0.2 объема, нагревают на спиртовке, удерживая ее с помощью держателя пробирок. Наличие воды считается установленным, если при вспенивании или без него слышен треск не менее двух раз.

Существует способ определения содержания воды в нефтепродуктах с использованием гидрида кальция (без нагрева), основанный на взаимодействие его с водой, а также с помощью портативных приборов.

2.11 ПЕРИОДИЧНОСТЬ ЗАМЕРА ПОКАЗАТЕЛЕЙ БУРОВЫХ РАСТВОРОВ

Плотность, вязкость	через каждые 15 мин. в течение первого и последнего цикла циркуляции в вахту, а также перед окончанием долбления; при этом после каждого замера этих показателей отбирается 0.25-0.5 л раствора для подготовки средней пробы.
Фильтрация, толщина корки, статическое напряжение сдвига, pH	в средней пробе в основном стабилизированных растворов из первого и последнего цикла циркуляции.
Содержание песка	в основном в буровых растворах, приготовленных из низкокачественных местных глин один раз в заезд.
Содержание твердой фазы, нефти, солей в фильтрате, липкость глинистой корки	в средней пробе в основном стабилизированных растворов один раз в заезд и дополнительно при возникновении осложнений и изменении утвержденных показателей раствора.
Содержание газа (воздуха)	при вспенивании раствора и вскрытии продуктивных пластов в течение первого и последнего цикла циркуляции.
Содержание воды	в средней пробе растворов на углеводородной основе, в течение первого и последнего цикла циркуляции.
Содержание извести, гипса, KCl	в средней пробе известковых, гипсовых и калиевых растворов один раз в заезд и дополнительно при возникновении осложнений и изменении утвержденных показателей раствора.
Содержание сероводорода	перед вскрытием и бурением продуктивных пластов, содержащих сероводород в течение первого и последнего цикла циркуляции и дополнительно при возникновении осложнений и изменении утвержденных показателей раствора.

2.12 АНАЛИЗ ФИЛЬТРАТА БУРОВОГО РАСТВОРА

2.12.1 Концентрация растворов

Любой раствор состоит из растворителя (вода, органические вещества) и растворенного вещества. Концентрация вещества может быть выражена в массовых, массово-объемных или объемных процентах, означающих число граммов вещества в 100 г или 100 $см^3$ раствора или растворителя, а также объем вещества в 100 $см^3$ раствора или растворителя, соответственно (определения и примеры таких концентраций приведены в тексте и приложениях). Например, при 15%-ной концентрации Na_2CO_3 в 100 г раствора содержится 15 г Na_2CO_3 и в 85 г воды и т.д.

В химии очень часто концентрация выражается нормальностью, молярностью и моляльностью.

Нормальностью (N) раствора называется число грамм-эквивалентов растворенного вещества в 1 $дм^3$ (1л) раствора. Учитывая, что нормальный раствор содержит 1 грамм-эквивалент растворенного вещества, такие растворы при аналитических работах слишком концентрированы, поэтому используются 0.5н. (полунормальные), 0.1н. (децинормальные), 0.01н. (сантинормальные) и т.д.

Грамм-эквивалентом называется массовое количество вещества, химически эквивалентное 1 молю вещества (1 гН, 8г кислорода, 35, 45 г хлора и т.д.). Следует учесть, что грамм-эквивалент численно равен молекулярной массе только при реакции простых веществ, например $KOH + HCl = KCl + H_2O$ или 56.1:1=56.1г, где один моль KOH реагирует с одним молем HCl т.е. соответствует одному молю водорода. При реакции тиосульфата натрия и йода

$$2Na_2S_2O_3 + J_2 = 2NaJ + Na_2S_4O_6$$

грамм-эквивалент равен 498:2=248 г, где два моля тиосульфата реагирует с двумя молями йода, т.е. соответствует двум молям водоро-

да. Соотношение молей, эквивалентов и грамм-эквивалентов наглядно показано в реакции

$$3H_2SO_4 + 2Al_2(OH)_3 \rightarrow Al_2(S0_4)_3 + 6H_2O$$

3 моля	2 моля	1 моль	6 молей
6 экв.	6 экв.	6 экв.	6 экв.
2 экв/моль	3 экв/моль	6 экв/моль	1 экв/моль

Как видно из этой реакции эквивалентная концентрация растворенного вещества выражается не числом молей этого вещества, а эквивалентным ему числом молей атомов водорода. Наиболее распространенные ионы в буровых растворах имеют следующие величины грамм-эквивалентов (округленно): Ca^{2+}=20; Mg^{2+}=12; Na^{+}=23; Cl^{-}=35.5; SO_4^{2-}=48; HCO_3=61; CO_3^{2-}=30. Для перевода грамм-эквивалентной формы в мг.экв/л, необходимо знать массовые значения ионов и анионов. Пусть по результатам хим.анализа определено, мг/100 г: Cl^{-}=355; SO_4^{2-}=600; HCO_3=152,5; Ca^{2+}=100; Mg^{2+}=30. Тогда делим их значения и получаем размерность мг.экв/л: 355:35,5=10; 600:48=12,5; 152,5:61=2,5; 100:20=5; 30:20=2,5. Натрий определяется по разности, где из суммы анионов (Cl^{-} + SO_4^{2-} + HCO_3) вычитается сумма (Ca^{2+} + Mg^{2+}). Теперь объясним термин *моль* (грамм-молекула, грамм-моль), под которым понимается количество граммов вещества, численно равное атомной (молекулярной) массе. Число атомов в одном моле любого элемента постоянно и равно $6.023 \cdot 10^{23}$ (число Авогадро). Моль обозначается буквой «М», является основной единицей СИ, выражающей количество вещества.

Под *молярной концентрацией* понимается число молей растворенного вещества в 1 л раствора.

Для подсчета количества молей в любом соединении необходимо массу вещества разделить на молекулярную массу этого вещества.

Пример. Определить мольный состав 100 г соединения с эмпирической формулой K_2O при наличии в нем 82.98%, масс. калия и 17.02%, масс. кислорода?

Решение: 82.98 : 39.10 = 2.12 моля K.

17.02 : 16 = 1.062 моля O.

Пример. Определить мольный состав 100 г соединения с эмпирической формулой $C_7H_3O_5N_2Cl$ при наличии в нем 36.5%, масс. углерода, 1.3%, масс. водорода, 34.7%, масс кислорода, 12.15%, масс. азота и 15.35%, масс. хлора?

Решение: Расчет ведется обычным способом, но при получении нецелых результатов (должны быть целые числа), каждое полученное число делится на наименьшее из них.

$$36.5 \text{ г} : 12.01 \text{ г/моль} = 3.04 \text{ моля} \cdot \frac{1}{0.43} = 7$$

$$1.3 \text{ г} : 1.008 \text{ г/моль} = 1.29 \text{ моля} \cdot \frac{1}{0.43} = 3$$

$$\mathbf{34.7 \text{ г} : 16.0 \text{ г/моль} = 2.17 \text{ моля}} \cdot \frac{1}{\mathbf{0.43}} = 5$$

$$12.15 \text{ г} : 14.01 \text{ г/моль} = 1.87 \text{ моля} \cdot \frac{1}{0.43} = 2$$

$$15.35 \text{ г} : 35.45 \text{ г/моль} = 0.43 \text{ моля} \cdot \frac{1}{0.43} = 1$$

Пример. Определить процентный состав оксида железа Fe_3O_4?

Решение: На один моль Fe_3O_4 приходится три моля железа и четыре моля кислорода. Переведем молярные количества элементов в массовое количество в граммах и вычислим состав в массовых процентах.

$$\%Fe = \frac{3Fe}{Fe_3O_4} = \frac{3 \cdot 55.55 \cdot 100}{231.55} = 72.4; \quad \%O = \frac{4O}{Fe_3O_4} = \frac{4 \cdot 16 \cdot 100}{231.55} = 27.6$$

Пример. Определить объем 0.2 М раствора NaCl, которое можно приготовить из 300 г NaCl?

Решение: Находим число молей в 300 г NaCl

300:58.5 = 5.13 моля

Так как на каждый литр 0.2 М раствора потребуется 0.2 М растворенного вещества, тогда объем 0.2 М раствора NaCl составит: 5.13 : 0.2 = 25.65 л.

Следует отметить, что хотя молярная и нормальная концентрация имеют одинаковую размерность, их численные значения не всегда совпадают, что зависит от эквивалентного числа молей водорода. Например, 1 М раствор H_2SO_4 в 1 $дм^3$ (1 л) содержит моль вещества, т.е. мольная масса его 98 г/моль, а 1 н. раствор H_2SO_4 содержит в 1 $дм^3$ (1л) 1 эквивалент вещества, т.е. его эквивалентная масса 49 г/моль.

Вообще количество молей веществ в реакции можно представить любым уравнением, например

$$Fe_2(SO_4)_3 + 3BaCl_2 \rightarrow 3BaSO_4 + 2FeCl_3$$

1 моль 3 моля 3 моля 2 моля

или $1 \cdot 399.88$ г $+ 3 \cdot 208.24$ г $\rightarrow 3 \cdot 233.4$ г $+ 2 \cdot 162.2$ г

1024.6 г = 1024.6 г

В данной реакции действительно выполняется закон сохранения массы, где левая и правая части равны. Но не существует закона сохранения молярных количеств веществ в реакциях, где может быть только совпадение числа молей реагента с числом молей продуктов (правая часть). В химии массовый процент обозначается также понятием моляльность, под которым понимается число молей растворенного вещества на 1000 г растворителя.

2.12.2 Приготовление растворов

При аналитических работах часто необходимо разбавлять концентрированные растворы кислот, щелочей и др., но выполнять эту операцию путем взвешивания веществ неудобно и опасно. Поэтому массовые единицы переводятся в объемные, путем деления на плотность вещества или, когда не требуется особая точность, используется метод «креста».

Растворы для анализа готовятся из химически чистых сухих веществ или их фиксаналов (стандарт-титров). В первом случае полу-

чается приблизительная концентрация, которая уточняется с помощью поправочного коэффициента, а во втором случае стеклянная ампула с фиксаналом содержит точное количество вещества в сухом виде или в виде раствора. Все вещества в фиксаналах соответствуют квалификации х.ч. или ч.д.а и большинство хорошо сохраняется длительное время, но раствор щелочи после 6 месяцев становится мутным из-за разрушения стекла и непригодным к работе. Приготовление наиболее распространенных титрованных растворов описано ниже.

Трилон Б

Трилон Б или комплексон III (торговое название — двузамещенная натриевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты) используется при определении общей жесткости воды, содержания ионов алюминия, бария, брома, кальция, хлора, хрома, калия, магния, натрия, фосфора, свинца, серы, цинка и др. Концентрация 1 н. (1 М) раствора трилона Б составляет 336.21 г/л (сухого) и 372.24 (водного). Для приготовления заданного титрованного раствора из фиксанала в мерную колбу вместимостью 1 л вставляют воронку диаметром 8-10 см со стеклянным шипом внутри, и легким ударом разбивают ампулу (предварительно вымытую снаружи). После освобождения ампулы с фиксаналом, споласкивают ее из промывалки в колбу, доливают последнюю водой до метки, перемешивают и готовый раствор соответствует нормальности, указанной на ампуле. Для приготовления, например, 0.05н. раствора трилона Б из 0.1н., последний разбавляют дистиллированной водой 1:1. Для приготовления 1 л 0.1 н. титрованного раствора из химически чистого сухого трилона Б взвешивают на аналитических весах 18.612 г трилона, помещают в мерную колбу вместимостью 1 л, растворяют в небольшом объеме воды при нагревании (в холодной воде трилон Б растворяется плохо), охлаждают, фильтруют и доливают до метки дистиллированную воду. Для получения 0.05 н. раствора трилона Б, 0.1 н. раствор разбавляют дистиллированной водой 1:1.

Титр раствора трилона Б устанавливают по стандартному 0.1 н. или 0.05 н. раствору сульфата магния $MgSO_4 \cdot 7H_20$, который перено-

сят в мерную колбу и доводят дистиллированной водой до 1 л. Затем в коническую колбу вместимостью 250 мл отмеряют пипеткой 5-15 мл 0.1 н. или 0.05 н. стандартного раствора $MgSO_4 \cdot 7H_20$, добавляют 85 мл дистиллированной воды и 5-8 мл аммиачного буферного раствора. Смесь перемешивают, добавляют несколько крупинок индикатора эриохрома черного Т и титруют из бюретки трилоном Б до перехода окраски из малиновой в голубую.

Нормальность полученного раствора трилона Б определяют по формуле

$$N_{факт} = (N_{MgSO_4 \cdot 7H_2O} \cdot V_1)/V_2,$$

где $N_{факт}$ — нормальность полученного раствора трилона Б; $N_{MgSO_4 \cdot 7H_2O}$ — нормальность 0.1 н. сульфата магния; V_1 — объем раствора сульфата магния, взятого на титрование; V_2 — объем, израсходованный на титрование трилона Б.

Пример. 0.1 н. — нормальность сульфата магния; 15 мл — объем раствора сульфата магния, взятого на титрование; 15.2 — объем трилона Б, израсходованный на титрование

$$N_{факт} = (0.1 \cdot 15)/15.2 = 0.0987$$

Если фактическая нормальность не совпадает с заданной нормальностью раствора, то рассчитывают поправочный коэффициент по формуле

$$к = N_{факт.}/N_{теор.}$$

Пример. 0.1 н. — теоретическая нормальность раствора трилона Б; 0.098 —фактическая нормальность раствора трилона Б; к=0.098/0.1=0.98. Поправочный коэффициент может находится в пределах 0.93-1.2.

При отсутствии сульфата магния титр раствора трилона Б можно установить по цинку или по карбонату кальция. При использовании цинка в колбу насыпают 3.269 г гранулированного металли-

ческого цинка, добавляют 50-60 мл концентрированной HCl, разбавленной дистиллированной водой в соотношении 1:1, и затем доливают колбу до метки 1 л. При этом получается 0.1 н. стандартный раствор $ZnCl_2$. Берут 25 мл 0.1 н. $ZnCl_2$ и разбавленный дистиллированной водой в соотношении 1:1 аммиак до появления темной окраски в присутствии индикатора метилового красного, добавляют 2 мл буферного аммиачного раствора до 100 мл дистиллированную воду и эриохром черный Т (несколько крупинок). Титруют трилоном Б до появления синей окраски. Дальнейшие расчеты ведут так же, как и при применении сульфата магния.

При использовании карбоната кальция ($CaCO_3$) в коническую колбу вместимостью 1 л насыпают 5.0045 г $CaCO_3$, предварительно высушенного при температуре 105±3°С до постоянной массы, добавляют 20 мл концентрированной HCl и при перемешивании доливают мерную колбу дистиллированной водой до 1 л. При этом получают 0.1 н. стандартный раствор хлорида кальция. Затем берут 20-30 мл раствора $CaCl_2$, разбавляют до 100 мл дистиллированной водой, вливают 3 мл 20%-ного раствора NaOH или KOH, 50 мг смеси мурексида с NaCl или KCl до перехода окраски от розовой до лилово-фиолетовой. Поправочный коэффициент «к» раствора трилона Б рассчитывают по упрощенной формуле $к=V/V_1$, где V — объем 0.1 н. раствора хлорида цинка или 0.1 н. раствора хлорида кальция, израсходованный на титрование; V_1 — объем 0.1 н. раствора трилона Б, израсходованный на титрование.

Нитрат серебра

Нитрат серебра используется при определении ионов хлора, брома, йода, калия и др., имеет нормальность 169.8731 г/л. Для приготовления 1л 0.1 н. раствора берется 16.987 г $AgNO_3$, небольшими порциями растворяется в дистиллированной воде и доводится водой до метки 1л. Раствор фильтруется и устанавливается нормальность. Для приготовления 0.05 н. раствора берется 8.51 г $AgNO_3$ (с небольшим избытком).

Титр устанавливают по стандартному раствору NaCl, который готовится из фиксаналов 0.1 н. или 0.05 н., или химически чистой

NaCl (последняя просушивается при 120°С до постоянной массы). Методика приготовления раствора NaCl из фиксаналов аналогична методике приготовления раствора трилона Б. Для приготовления 1 л 1н. стандартного раствора NaCl с нормальностью 58.443 г/л берут 5.844 г химически чистой сухой NaCl, а для 0.05 н. раствора 2.922 г и взвешивают на аналитических весах в бюксе. Навеску осторожно через воронку переносят в мерную колбу вместимостью 1л, смывают NaCl с воронки и бюксы дистиллированной водой, растворяют в небольшом количестве воды, перемешивают и доводят водой до метки. Отбирают по 25 мл раствора NaCl, переносят в две конические колбы (одна контрольная) вместимостью по 250 мл, добавляют одну-две капли раствора индикатора K_2CrO_4 с нормальностью 97.095 г/л и медленно при непрерывном перемешивании титруют из бюретки 0.1 н. или 0.05 н. раствором $AgNO_3$. Титрование продолжается до тех пор, пока не появится не исчезающий красный цвет.

Фактическая нормальность $AgNO_3$ определяется по формуле

$$N_{факт} = (N_{NaCl} \cdot V_1)V_2$$

Пример. 0.1 н. — нормальность стандартного раствора NaCl; 25 мл — объем раствора NaCl, взятого на титрование; 25.4 мл — объем раствора $AgNO_3$, израсходованный на титрование

$$N_{факт} = (0.1 \cdot 25)/25.4 = 0.0984$$

Если фактическая нормальность не совпадает с заданной нормальностью раствора, то рассчитывают поправочный коэффициент по методике для трилона Б.

Гидроксид натрия

Гидроксид натрия (NaOH) используется в качестве буферного раствора при вычислении содержания ионов кальция, магния, натрия, калия, анионов SO_4^{2-} и др.

Для приготовления 1 л 1 н. раствора NaOH требуется 39.9971 г химически чистого NaOH, титрованный раствор которого готовит-

ся из концентрированного раствора NaOH известной концентрации, или из фиксанала.

Пример. Приготовить 1н. раствор NaOH из концентрированного раствора с $\rho = 1.420$ г/см^3.

В 100 г концентрированного раствора содержится 38.99 % сухого NaOH (определяем по приложению 8) и находим его объем для получения 1л 0.1 н. раствора NaOH.

$$x = (100 \cdot 3.9997)/38.99 = 10.26 \text{ г}$$

Тогда объем, занимаемый этим раствором составит

$$V = P/\rho = 10.26/1.420 = 7.2 \text{ мл}$$

Значит для приготовления 1л 0.1 н. раствора необходимо взять 7.2 мл раствора NaOH с $\rho = 1.420$ г/см^3 и довести водой до 1 л.

Титр раствора NaOH устанавливают по стандартному раствору щавелевой кислоты $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ с нормальностью 63.033 г/л в присутствии фенолфталеина, который готовится из фиксанала по той же методике, что и трилон Б. Для приготовления 1 л 0.1 н. щавелевой кислоты берут 6.303 г, растворяют в дистиллированной воде, не содержащей CO_2, и доливают водой до метки. Титрование рекомендуется вести в присутствии химически чистых $CaCl_2$ или $MgCl_2$, прибавляя на каждые 100 мл 0.1 н. щавелевой кислоты по 10 мл 20%-ного раствора $CaCl_2$ или $MgCl_2$, чтобы вместо щавелевой кислоты в растворе выделилось эквивалентное количество HCl. Титрование ведут до появления неисчезающей при перемешивании в течение 10-15 с. розовой окраски, причем в колбу наливают кислоту, а титруют из бюретки щелочью. Расчеты ведутся аналогично трилону Б и др.

$$N_{NaOH} = \frac{V_{H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O} \cdot N_{H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O}}{V_{NaOH}}; \qquad K = \frac{N_{\text{факт NaOH}}}{N_{\text{теор NaOH}}}$$

$$T_{NaOH} = \frac{N_{NaOH} \cdot Э_{NaOH}}{1000};$$

где Т — титр раствора NaOH; Э — грамм-эквивалент раствора NaOH или эквивалентная концентрация. Аналогично применяется и КОН, имеющий нормальность 56.1056 г/л.

Соляная кислота

Соляная кислота (HCl) используется при определении концентрации активной извести $Ca(OH)_2$ в известковом растворе, содержании NaOH в растворе каустической соды, общей щелочности в растворе кальцинированной соды, временной жесткости воды или фильтрата, а также алюминия, калия, натрия и др. 1н. раствор HCl содержит 36.461 г/л 100%-ной HCl. Растворы 1 н. или 0.1 н. готовятся из фиксаналов (методика та же, что и для трилона Б) или путем разбавления концентрированной кислоты. Для приготовления 1л 0.1 н. раствора HCl требуется 3.646 г HCl и доводится водой до метки. Но так как концентрированную HCl опасно взвешивать, то рассчитывают какой объем занимает навеска 3.646 г/л. Определяют плотность HCl с помощью денсиметра (пусть $\rho = 1.179$ г/см^3), которая соответствует 36%, масс. (прил.20). Определяют объем, занимаемый 36%-ной HCl.

$$V = \frac{3.646 \cdot 100}{36 \cdot 1.179} = 8.6 \text{ мл}$$

Значит, для приготовления 1 л 0.1 н. HCl необходимо взять 8.6 мл HCl с $\rho = 1.179$ г/см^3, налить половину мерной колбы дистиллированной воды, влить кислоту, охладить и долить водой до метки. Нормальность HCl устанавливают по стандартному раствору NaOH. При титровании кислоты щелочью применяют индикатор метилоранж, так как на него, в противоположность фенолфталеину, не влияет угольная кислота, поглощаемая из воздуха раствором щелочи.

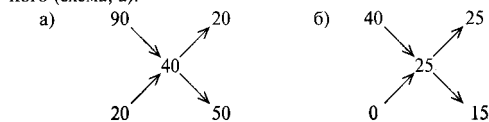
Нормальность полученной HCl определяют по формуле

$$N_{факт} = \frac{N_{NaOH} \cdot V_{NaOH}}{V_{HCl}}$$

Если фактическая нормальность не совпадает с заданной нормальностью, то рассчитывают поправочный коэффициент. В тех

случаях, когда особая точность не требуется, для приготовления растворов требуемой концентрации (%, масс.) можно пользоваться простым и быстрым методом «креста» (смешивание двух данных растворов). Требуемое значение концентрации пишут в месте пересечения двух линий, а значение концентрации заданных растворов — у концов обеих линий слева (большая вверху, меньшая внизу). Затем из большего числа, проставленного на каждой линии, вычитают меньшее, находящееся на той же линии, и разность записывают у свободного ее конца, обозначенного стрелкой. Полученные числа, расположенные справа вверху и внизу, показывают, сколько массовых частей каждого раствора следует взять, чтобы получить раствор требуемой концентрации.

Пример. Для получения 40%-ного раствора из 90%-ного и 20%-ного следует взять на 20 масс.ч. 90%-ного раствора 50 масс.ч. 20%-ного (схема, а).



При разбавлении раствора до требуемой концентрации прибавлением растворителя (воды) поступают так же, как и в предыдущем случае, только слева внизу вместо меньшей концентрации ставят нуль. Полученные числа, расположенные справа вверху и внизу, указывают, сколько массовых частей раствора и сколько растворителя следует взять.

Пример. Чтобы разбавить 40%-ный раствор до 25%-ной концентрации, на 25 масс. ч. раствора требуется 15 масс. ч. воды (схема, б).

Перманганат калия

Перманганат калия ($KMnO_4$) используется при определении ртути, серы, при установке титров щавелевой кислоты и др. 1н. раствор содержит 31.6068 г/л $KMnO_4$, а 0.1 н. 3.16 г/л. Навеску 3.16 г $KMnO_4$ растворяют в небольшом объеме воды, доливают водой до метки 1л

и оставляют в темном месте на 7-8 дней. После выдержки имеющиеся примеси окисляются в виде осадка диоксида марганца, который отфильтровывают через воронку со стеклянной ватой. Титр раствора $KMnO_4$ устанавливается по стандартному раствору щавелевой кислоты, который со временем изменяется и подлежит периодической проверке.

$$N_{KMnO_4} = \frac{V_{H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O} \cdot N_{H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O}}{V_{KMnO_4}}; \qquad K = \frac{N_{факт\ KMnO_4}}{N_{теор\ KMnO_4}}$$

$$T_{KMnO_4} = \frac{N_{KMnO_4} \cdot Э_{KMnO_4}}{1000};$$

Щавелевая кислота

Для приготовления 1л 0.1 н. раствора берут 6.303 щавелевой кислоты, растворяют в небольшом объеме воды, не содержащей CO_2, и доливают до метки. Титр раствора устанавливают по перманганату калия.

Сульфат магния

Для приготовления 1л 0.05 н. раствора $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ берут 6.1622 г, растворяют в воде и перемешивают. Титр раствора устанавливают весовым методом.

Нитрат ртути

Нитрат ртути $Hg(NO_3)_2 \cdot H_20$ используется при определении хлористых солей в нефти, брома, йода и др. 1н. раствор нитрата ртути содержит 171.31 г/л, 0.05 н. — 8.565 г/л, 0.01 н. — 1.713 г/л. Навеска переносится в мерную колбу и заполняется дистиллированной водой до 500 мл, добавляется 2-5 мл концентрированной азотной кислоты во избежание выпадения нитрата ртути в осадок и доводят водой до метки.

Титр раствора нитрата ртути устанавливается по стандартному раствору хлорида натрия. Для этого в коническую колбу вместимостью 250 мл наливают 10 мл раствора хлорида натрия, добавляют 90 мл

дистиллированной воды, 2 мл 0.2 н. азотной кислоты, 10 капель дифенилкарбазида и титруют раствором нитрата ртути до появления слаборозового окрашивания, не исчезающего в течение 1 мин. (едва заметное отличие от дистиллированной воды). Коэффициент поправки вычисляют по формуле

$$K = \frac{N_{факт.KNaCl} \cdot V_{NaCl}}{N_{теор.Hg(NO_3)_2} \cdot V_{Hg(NO_3)_2}},$$

Проверку поправочного коэффициента проводят не реже 1 раза в 2 недели.

Азотная кислота

1 н. раствор HNO_3 содержит 63.013 г/л (соответствует молекулярной массе), а в 1 л 0.2 н. HNO_3 будет содержаться 12.6 г/л. Раствор HNO_3 готовится из фиксанала или путем разбавления концентрированной кислоты. Но так как концентрированную кислоту взвешивать опасно, то рассчитывают какой объем занимает навеска HNO_3. Определяют плотность HNO_3 с помощью денсиметра (пусть $\rho = 1.485$ г/см^3), которая соответствует 91% масс. Определяют объем, занимаемой 91%-ной HNO_3

$$V = \frac{12.6 \cdot 100}{91 \cdot 1.485} = 9.3 \text{ мл}$$

Значит для приготовления 1 л. 0.2 н. HNO_3 необходимо взять 9.3 мл концентрированной HNO_3 с $\rho = 1.485$ г/см^3, налить половину мерной колбы дистиллированной воды, влить кислоту, остудить и долить водой до метки.

Индикаторы

Фенолфталеин представляет собой слабую кислоту, относится к одноцветным индикаторам и применяется при установке титра щелочи щавелевой кислотой и др. В кислых растворах фенолфталеин бесцветный, а в щелочных имеет красную окраску. Рабочими растворами являются 0.1 %-ная или 1%-ная концентрация в 60° эти-

ловом спирте, добавки которых составляют не более двух-трех капель.

Метиловый оранжевый (метилоранж) — относится к амфотерным веществам, так как его молекулы содержат одновременно кислотную и основную группы. При добавлении буферного аммиачного раствора красная окраска переходит в желтую. Применяется при установке титра соляной кислоты и др. Рабочими растворами являются 0.05%-ная или 0.1%-ная концентрация (0.5 или 1 г сухого метилоранжа доводится дистиллированной водой до 1 л, добавка которых составляет несколько капель).

Мурексид — соль пурпуровой кислоты, применяется в виде смеси с химически чистым порошком NaCl или KCl (1г мурексида + 99 г NaCl или KCl), а также в виде водного раствора 0.1%-ной концентрации при определении ионов Ca^{2+}. При титровании добавка смеси порошков составляют не более пяти-шести крупинок, а водного раствора 2-3 капли, а окраска переходит из розовой в фиолетовую. Следует отметить, что раствор мурексида готовится малыми объемами, так как он через 4-5 дней приходит в негодность.

Эриохром черный Т применяется при определении ионов Mg^{2+} в виде смеси порошков (1г эриохрома + 99 г NaCl или KCl) по несколько крупинок с переходом окраски с розовой до синей.

Хромат калия K_2CrO_4 применяется при установке титра раствора $AgNO_3$ и при определении анионов Cl^- в фильтратах. Используется 5-10%-ные водные растворы (50 или 100 г) химически чистого хромата калия, высушенного при 150°С доводятся водой до 1 л. Окраска переходит с желтой до коричневой.

Дифенилкарбазид относится к адсорбционным индикаторам и применяется в виде спиртового раствора (96°) 1%-ной концентрации при определении анионов Cl^- в нефтях. Окраска переходит от бесцветной до бледно-розовой.

Буферные растворы

Наиболее распространенным буферным раствором является *аммиачный* ($NH_4Cl + NH_4OH$), который используется при определении суммы $Ca^{2+} + Mg^{2+}$ для создания требуемой величины pH тит-

руемого раствора. Для приготовления буферного раствора берут 20 г химически чистого хлорида аммония NH_4Cl, растворяют в небольшом объеме воды, добавляют 100 мл концентрированного 25%-ного раствора NH_4OH (нашатырного спирта) и доливают до 1л дистиллированную воду.

2.12.3 Определение минерализации фильтрата

Определение ионов кальция

Берут 2 мл минерализованного фильтрата (5 мл пресного) или отстоя, переносят в коническую колбу вместимостью 250 мл, добавляют 50 мл дистиллированной воды, 2 мл 5-10%-ного (1н.-2н.) раствора NaOH и несколько крупинок мурексида до появления розового окрашивания (щелочь добавляется для растворения мурексида). Из бюретки титруют 0.05 н. раствором трилона Б по одной капле при постоянном взбалтывании до перехода окраски из розовой в фиолетовую. Желательно определение вести в двух параллельных пробах.

Концентрация Ca^{2+} определяется по формуле

$$Ca^{2+} = \frac{N \cdot к \cdot 20.04 \cdot V}{a \cdot 10},$$

где N — нормальность раствора трилона Б; к — коэффициент поправки трилона Б; V — объем раствора трилона Б, израсходованный на титрование, мл; а — объем фильтрата, мл; 20.04 — мг.экв. Ca^{2+}; 10 — коэффициент для пересчета содержания ионов кальция в %.

Пример. Объем фильтрата 2 мл. На титрование израсходовано 5 мл 0.05 н. раствора трилона Б с к = 0.97

$$Ca^{2+} = \frac{0.05 \cdot 0.97 \cdot 20.04 \cdot 5}{2 \cdot 10} = 0.24\%$$

Находим содержание $CaCl_2$. Коэффициент пересчета ионов Ca^{2+} в соль $CaCl_2$ составит

$$K_1 = \frac{M_{CaCl_2}}{M_{Ca^{2+}}} = \frac{110 \cdot 99}{40.08} = 2.769$$

Отсюда содержание $CaCl_2$

$$CaCl_2 = 0.24 \cdot 2.769 = 0.66\%$$

Определение суммы ионов кальция и магния

Берут 2 мл фильтрата или отстоя, переносят в коническую колбу вместимостью 250 мл, добавляют 50 мл дистиллированной воды, 6-8 мл буферного аммиачного раствора и несколько крупинок индикатора эриохрома черного Т. титруют 0.05 н. раствором трилона Б до перехода окраски из розовой в синий цвет.

$$\Sigma Ca^{2+} + Mg^{2+} = \frac{N \cdot V_1 \cdot к \cdot 1000}{a}, \text{ мг. экв./л}$$

Определение ионов магния

Концентрация ионов магния определяется по разности суммы ионов кальция и магния

$$(\Sigma_{Ca^{2+}+Mg^{2+}} + Mg^{2+}) - Ca^{2+}$$

$$Mg^{2+} = \frac{N \cdot к(V_1 - V) \cdot 12.16}{a \cdot 10}, \%$$

где V_1 — объем трилона Б, израсходованный на титрование суммы $Ca^{2+} + Mg^{2+}$, мл; 12.16 — мг.экв. Mg^{2+}; V_1-V — объем трилона Б, израсходованного на титрование Ca^{2+}, мл; а — объем фильтрата при определении $Ca^{2+} + Mg^{2+}$, мл.

Примечание. При определении концентрации Ca^{2+} и суммы ($Ca^{2+} + Mg^{2+}$)берется обязательно одинаковый объем фильтрата.

Пример. Для определения ионов Ca^{2+} и суммы ($Ca^{2+} + Mg^{2+}$) взято по 2 мл фильтрата. На титрование суммы ионов $Ca^{2+} + Mg^{2+}$ израсходовано 8.2 мл 0.05 н. трилона Б с к=0.97. Разность объемов

V_1-V = 8.2 - 5 = 3.2 мл,указывает на присутствие в фильтрате ионов Mg^{2+}. Если же V_1=V, то ионы Mg^{2+} в фильтрате отсутствуют.

$$Mg^{2+} = \frac{0.05 \cdot 0.97 \cdot 12.16(8.2-5.0)}{2 \cdot 10} = 0.09\ \%$$

Находим содержание соли $MgCl_2$

Коэффициент пересчета ионов Mg^{2+} в соль $MgCl_2$ составит

$$K_1 = \frac{M_{MgCl_2}}{M_{Mg^{2+}}} = \frac{95.22}{24.312} = 3.916$$

Отсюда содержание $MgCl_2$ составит

$$MgCl_2 = 0.093 \cdot 916 = 0.35\%$$

Определение ионов хлора

Берут 2-5 мл фильтрата или отстоя, переносят в колбу вместимостью 250 мл, добавляют 50 мл дистиллированной воды, две-три капли индикатора хромата калия и титруют 0.1 н. раствором $AgNO_3$ до изменения окраски с желтой до коричневой.

Концентрация Cl^- определяется по формуле

$$Cl^- = \frac{N \cdot к \cdot 35.5V}{а \cdot 10},$$

где N — нормальность раствора $AgNO_3$; V — объем раствора $AgNO_3$, израсходованный на титрование, мл; 35.5 — мг.экв.Cl^-.

Концентрацию соли NaCl вычисляют по свободному остатку Cl^-, не связанному с ионами Ca^{2+} и Mg^{2+}.

Пример. По методикам, изложенным выше, фильтрат бурового раствора содержит:

$$Ca^{2+} = 0{,}1\%;\ Mg^{2+} = 4.01\%;\ Cl^- = 20.3\%$$

тогда содержание солей составит

$$CaCl_2 = 0.1 \cdot 2.769 = 0.2769\%; \quad MgCl_2 = 4.01 \cdot 3.916 = 15.7\%$$

Находим содержание соли NaCl
Анионы Cl^- связываются с катионами Ca^{2+}

$$(0.2769 - 0.1) = 0.1769\%$$

и с катионами Mg^{2+}

$$(15.7 - 4.01) = 11.69\%$$

Остаток свободного хлора вычисляется по формуле

$$20.3 - (0.1769 + 11.69) = 8.44\%$$

Находим коэффициент пересчета свободного Cl^- в соль NaCl

$$K_1 = \frac{M_{NaCl}}{M_{Na^+}} = \frac{58.44}{35.453} = 1.648$$

Отсюда, содержание NaCl составит

$$NaCl = 8.44 \cdot 1.648 = 13.9\%$$

Общая минерализация фильтрата составит 0.2769 + 15.7 + 13.9 = 29.88% или 298.8 г/л.

Примечание. Во всех случаях при анализе темноокрашенных фильтратов органические вещества мешают проведению анализа, поэтому используются маскирующие реактивы (аскорбиновая кислота, сульфациловая кислота, диэтилдитиокарбомат натрия или их сочетания).

2.12.4 Определение жесткости воды

Жесткость воды выражается в мг.экв./л или градусах жесткости на 1 л воды. 1 мг.экв. жесткости соответствует содержанию 40.08 : 2 = 20.04 мг Ca^{2+} или 24.31 : 2 = 12.16 мг Mg^{2+} в 1 л воды, где 40.08 и 24.16 — относительные молекулярные массы кальция и магния, а 20.04 и 12.16 — их эквиваленты. 1°= 1 части CaO в 100000 частей воды или 10 мг CaO в 1 л воды, а 1 часть MgO эквивалентна 1.4 части CaO. Для перевода мг.экв./л в градусы жесткости полученную величину жесткости в мг.экв./л умножают на 2.8. Объем отбираемой пробы воды для анализа зависит от содержания солей кальция и магния и колеблется от 10 до 100 мл.

Жесткость воды, градусы	1-15	15-30	30-60	>60
Объем пробы, мл	100	50	25	10

Различают временную, постоянную и общую жесткости. Временная жесткость (устранимая, карбонатная) обусловливается содержанием бикарбонатов. При кипячении воды бикарбонаты переходят в нерастворимые в воде карбонаты, вода умягчается по схеме $Ca(HCO_3)_2 + CO_2 + H_2O$.

Для определения временной жесткости отбирают в колбу 50-100 мл воды, добавляют 2-3 капли метилоранжа и титруют 0.1 н. раствором HCl до появления оранжевой окраски

$$Ж_{вр} = \frac{H_{HCl} \cdot V_{HCl} \cdot 1000}{V_{H_2O}},$$

где H_{HCl} — нормальность титрованного раствора HCl;

V_{HCl} — объем HCl, израсходованный на титрование, мл;

V_{H_2O} — объем воды, мл.

Постоянная жесткость обусловливается содержанием сульфатов, хлоридов и других солей (кроме бикарбонатов). При ее определении используют методику определения суммы $Ca^{2+}+Mg^{2+}$, для чего отбирают 25-50 мл воды, добавляют 5 мл буферного аммиачного раствора и две-три капли раствора эриохрома черного Т, доводят объем смеси до 100 мл и титруют стандартным 0.05 н. раствором трилона Б

до перехода красной окраски в синюю. Постоянная жесткость определяется по формуле

$$Ж_п = \frac{N \cdot K \cdot V_т \cdot 1000}{V_{H_2O}} = \frac{50 V_т K}{V_{H_2O}}$$

Для определения содержания только Ca^{2+} к 25 мл воды добавляют 6-8 мл 2н. раствора NaOH, сухую смесь мурексида с NaCl или KCl (раствор должен иметь розовый цвет) и титруют раствором трилона Б до перехода окраски из красной в фиолетовую. Зная объем раствора трилона Б, израсходованный на титрование суммы $Ca^{2+}+Mg^{2+}$, и только Ca^{2+} находят объем раствора трилона Б, который расходуется на титрование Mg^{2+}. При оценке жесткости вода характеризуется следующими величинами:

	мг.экв/л	градусы
Очень мягкая	<1.5	<4
Мягкая	1.5-3	4-8
Умеренно жесткая	3-6	8-18
Жесткая	6-10	18-30
Очень жесткая	>10	>30

2.12.5 Определение качества дистиллированной воды

Для этой цели используется качественная реакция по экспресс-методу: в пробирку наливают контролируемую воду, добавляют несколько капель 0.1 н. или 0.05 н. раствора $AgNO_3$, взбалтывают. При появлении белого осадка (соли кальция и др.) или помутнения вода негодна для химического анализа.

2.12.6 Определение щелочности фильтратов

При определении щелочности, вызываемой гидратами или карбонатами щелочных металлов 10÷25 мл фильтрата переносят в колбу вместимостью 50 мл и добавляют одну-две капли 1%-ного раствора фенолфталеина. Появление розовой окраски свидетельствует

о щелочности. Добавляют быстро по каплям 0.02 н. раствор серной кислоты до появления первоначальной окраски фильтрата.

$$2Na_2CO_3 + H_2SO_4 = 2NaHCO_3 + Na_2SO_4$$

Из уравнения видно, что сода оттитровывается лишь наполовину с образованием бикарбоната, поэтому общая масса CO_3^{2-} равна удвоенному объему кислоты, израсходованной на титрование. В темноокрашенных фильтратах CO_3^{2-} определяют разбавлением пробы и после в этой же пробе определяют общую щелочность. Содержание CO_3^{2-} определяют по формуле

$$C_{щ} = \frac{a \cdot N \cdot 100 \cdot 2 \cdot 0.03}{V},$$

где а — объем кислоты, израсходованный на титрование, мл; N — нормальность кислоты; 2 — постоянное число для получения общей массы CO_3^{2-} в фильтрате; 0.03 — коэффициент перевода мг.экв. CO_3^{2-} в г; V — объем фильтрата, взятого на титрование, мл. При разбавлении темноокрашенных фильтратов содержание CO_3^{2-} определяют по формуле

$$C_{щ} = \frac{a \cdot N \cdot 100 \cdot 2 \cdot 0.03 \cdot разб.}{V},$$

Пример. Взято 25 мл фильтрата, на титрование которого израсходовано 0.6 мл 0.0215 н. раствора H_2SO_4. Определить щелочность от растворимых карбонатов.

$$C_{щ} = \frac{0.6 \cdot 0.0215 \cdot 100 \cdot 2 \cdot 0.03}{25} = 0.003\%.$$

При определении общей щелочности, вызываемой карбонатами щелочных и щелочноземельных металлов, в пробу после определения растворимых карбонатов, а если они отсутствуют непос-

редственно после добавки фенолфталеина, приливают одну-две капли метилоранжа, титруют 0.01-0.02 н. раствором H_2SO_4 до перехода окраски из желтой в оранжевую.

Общую щелочность вычисляют по суммарному объему кислоты, израсходованной на титрование по фенолфталеину и метилоранжу

$$C_{щ} = \frac{(a + a_1) \cdot н \cdot 100 \cdot 0.061}{V}, \%$$

где 0.061 — коэффициент перевода мг.экв HCO_3 в г.

2.12.7. Определение сульфат-иона

В коническую колбу берут 1-2 мл фильтрата (или более, если сульфатов мало), доливают 100 мл дистиллированной воды, 5-10 мл 0.1 н. раствора $BaCl_2$, 1-2 мл раствора 0.1 н. HCl и кипятят 10 мин. После охлаждения приливают 5-10 мл буферного раствора, 5 капель индикатора хромогена черного Т и титруют 0,05 н. трилоном Б до появления синей окраски. Суммарное содержание Ca^{2+} и Mg^{2+} определяется в отдельной пробе (см. выше). Содержание SO_4^{2-} определяется по формуле, мг/л:

$$x = \frac{[b \cdot K_1 - (c-a) \cdot K_2] \cdot 0{,}96 \cdot 100}{V},$$

где

b — объем 0.1 н. раствора $BaCl_2$, мл;

K_1 — поправочный коэффициент раствора хлорида бария;

c — объем 0.5 н. раствора трилона Б, затраченного на титрование катионов Ba^{2+}, Ca^{2+}, Mg^{2+};

a — объем 0.5 н. раствора трилона Б, затраченного на титрование суммы катионов Ca^{2+}, Mg^{2+};

K_2 — поправочный коэффициент для трилона Б;

V — объем анализируемой пробы, мл.

2.12.8 Определение активности извести

Навеску извести массой 1 г помещают в колбу вместимостью 250 мл, наливают в нее 150 мл дистиллированной воды и нагревают, не доводя до кипения. После остывания в раствор добавляют 2-3 капли 1 %-ного спиртового раствора фенолфталеина, при этом содержимое колбы приобретает оранжевый цвет. Затем 1 н. раствором соляной кислоты при постоянном взбалтывании проводят титрование содержимого колбы до полного обесцвечивания раствора. Титрование считается оконченным, если по истечении 5 минут не появится окрашивания содержимого колбы. Титрование проводится медленно, кислоту добавляют каплями. Содержание активности извести CaO (вместе с MgO) в процентах по весу определяется по формуле

$$a = \frac{2.804 \cdot V \cdot к}{P},$$

где 2.804 — количество оксида кальция, соответствующее 1 мл 1 н. раствора соляной кислоты, умноженное на 100; V — объем 1н. соляной кислоты, израсходованной на титрование, мл; к — поправка к титру 1 н. раствора соляной кислоты; P — навеска извести, г.

Буровой раствор должен быть эффективной «кровью» для термобароэлектрохимического реактора (скважины)

Автор

ГЛАВА 3

БУРОВЫЕ РАСТВОРЫ

3.1 НАЗНАЧЕНИЕ БУРОВЫХ РАСТВОРОВ

Каким должен быть буровой раствор достаточно лаконично указано в эпиграфе к этой главе. Отечественный и зарубежный опыт показывает, что только высокое качество буровых растворов позволяет наиболее полно использовать технические возможности долот и забойных двигателей, увеличить срок их службы, повысить скорость бурения, улучшить качество вскрытия продуктивных пластов, сократить затраты на борьбу с осложнениями и снизить стоимость бурения в целом. При бурении скважины растворы выполняют множество различных функций, которые подразделяются на пять основных групп.

1. Гидродинамические функции обусловлены вязкостью, инерцией и другими свойствами движущейся жидкости:

— вынос выбуренной породы с забоя скважины и освобождение от нее в циркуляционной системе;

— перенос энергии от насоса к забойному двигателю;

— размыв породы на забое скважины (гидромониторный эффект);

— отвод тепла от долота на забое скважины.

2. Гидростатические функции обусловлены весом бурового раствора, оказывающим давление на стенки скважины, прочностью раствора на сдвиг:

— предотвращение проникновения в ствол газа, нефти и воды из пластов, образующих стенки скважины;

— удержание частиц выбуренной породы и утяжелителя во взвешенном состоянии при прекращении циркуляции;

— сохранение целостности стенок скважины, сложенных слабосцементированными породами;

— уменьшение нагрузки на талевую систему.

3. Функции коркообразования обусловлены способностью буровых растворов образовывать в поровом пространстве стенок скважины и на их поверхности фильтрационную корку, обладающую пониженной проницаемостью и некоторой прочностью;

— уменьшение проницаемости стенок скважины;

— уменьшение трения бурильных и обсадных труб о стенки скважины.

4. Физико-химические функции обусловлены физико-химическим взаимодействием компонентов бурового раствора с породами, составляющими стенки скважины, с пластовыми водами, бурильным инструментом:

— сохранение устойчивости стенок скважины при воздействии фильтрата бурового раствора;

— предохранение бурового оборудования от коррозии и абразивного разрушения;

— сохранение естественной проницаемости продуктивных горизонтов при их вскрытии;

— сохранение необходимых технологических свойств раствора при воздействии выбуренной породы, пластовых вод, высокой температуры;

— разупрочнение пород на забое скважины.

5. Прочие функции:

— сохранение теплового режима при бурении многолетнемерзлых пород;

— возможность проведения электрометрических работ;

— обеспечение безопасных условий для здоровья персонала;

— обеспечение пожарной и взрывной безопасности;

— обеспечение охраны недр и окружающей среды.

3.2 КЛАССИФИКАЦИЯ БУРОВЫХ РАСТВОРОВ

Ни один из известных буровых растворов не отличается универсальностью, т.е. не может успешно выполнять все перечисленные функции одновременно, поэтому применяются различные растворы, отличающиеся составом, свойствами и областью применения. Существует множество различных классификаций буровых растворов, каждая из которых имеет свои преимущества и недостатки. То же самое можно сказать и о названиях растворов, которые многие

Таблица 3.2

Классификация буровых растворов

Класс бурового раствора	Тип бурового раствора
Глинистые и меловые растворы общего назначения	1. Естественные пресные и слабоминерализованные нестабилизированные 2. Средне- и высокоминерализованные нестабилизированные 3. Пресные и слабоминерализованные стабилизированные 4. Средне- и высокоминерализованные стабилизированные 5. Растворы для многолетнемерзлых пород 6. Карбонатно-глинистые
Глинистые растворы специального назначения	7. Известковые 8. Гипсовые 9. Хлоркальциевые 10. Малосиликатные 11. Калиевые 12. Глицериновые 13. Малоглинистые 14. Недиспергирующие малоглинистые
Безглинистые	15. Недиспергирующие 16. Полимерсолевые 17. Растворы электролитов (солей) 18. Гидрогели солей 19. Вода
Растворы на углеводородной основе	20. Известково-битумные 21. Инвертные эмульсии
Газообразные	22. Аэрированные 23. Пены 24. Воздух

авторы определяют по типу вводимого полимера или понизителя вязкости, например, полимерглинистый, лигносульфонатный и т.д., что совершенно не оправдано, так как они входят в состав большинства растворов на водной основе. Поэтому целесообразно название раствора определять по его наиболее характерному признаку, отражающему наличие специальных добавок, позволяющих успешно бурить в осложненных условиях. Автором в конце 1970-х годов разработана простая классификация, которая понятна даже малоопытным специалистам, несвязанным с буровыми растворами, и которая показана в табл. 3.2.

Как видно из приведенной классификации, в первом классе буровых растворов общего назначения сгруппированы растворы, оказывающие примерно одинаковое влияние на механическую скорость бурения и проходку на долото, второй класс представлен, в основном, глинистыми растворами ингибированного типа и т.д. Ниже кратко описаны условия эксплуатации, состав, наиболее оптимальная область применения и методы регулирования параметров буровых растворов.

3.3 УСЛОВИЯ ЭКСПЛУАТАЦИИ БУРОВЫХ РАСТВОРОВ

Буровые растворы используются в самых разнообразных горно-геологических условиях, при этом на их физико-механические свойства оказывают влияние порознь или совместно температура, давление, электролиты, стабильность, контракция, скорости сдвига, режим течения и др. Поэтому точно описать или исследовать поведение буровых растворов в скважине практически невозможно, так как их свойства меняются даже в течении одного цикла циркуляции. Наукой и практикой доказано, что большинство перечисленных факторов при аномальных и близких к ним значениях приводят к отрицательным изменениям свойств буровых растворов.

Температура, достигающая на забое от +5°С до 250°С и более, создает наибольшие проблемы при регулировании свойств буровых растворов, при этом в циркулирующем растворе на устье она почти всегда меньше 45±5%, чем на забое, за счет отдачи тепла стенкам скважины. Но на глубине около 3000 м температура раствора на забое примерно одинакова при циркуляции, при ее отсутствии и спуско-подъемных операциях, за исключением аномальных зон и вечной мерзлоты. Снижение температуры происходит также при увеличении расхода раствора в циркуляции и диаметра бурильных труб. Во всех случаях температура РУО меньше, чем в растворах на водной основе, причем при ее повышении вязкость снижается, а СНС возрастает. Кроме этого, при повышении температуры:

— понижается вязкость дисперсионной среды, что приводит к обратимому снижению пластической вязкости;

— уменьшается толщина сольватной оболочки гидратированных частиц, что облегчает их коагуляцию и флокуляцию и приводит к обратимому повышению динамического напряжения сдвига (ДНС), а при высоких температурах — к необратимым структурным изменениям;

— ослабляются связи между агрегированными чешуйками в результате интенсивного броуновского движения и роста числа контактов, при этом увеличивается степень диспергирования с необратимым повышением структурно-механических свойств;

— происходит термоокислительная деструкция химреагентов, часто до необратимого состояния, в связи с чем резко повышается фильтрация;

— при низких концентрациях глинистых частиц происходит снижение вязкости, а при высоких — рост вязкости и СНС;

— при температуре >95°С все гидроксиды реагируют с глинистыми минералами, особенно при высокой щелочности и содержании твердой фазы. Так, например, добавка извести в глинистый раствор при температуре 120°С и более, приводит к образованию затвердевших гидратированных алюмосиликатов;

— усиливается ионная активность любого электролита и растворимость солей с нарушением ионного равновесия, что приводит к увеличению коагуляции, иммобилизации воды, разрушению глинистой корки и росту фильтрации.

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

Очень большое влияние на свойства раствора оказывают различные соли. Так, при попадании в раствор одновалентных солей ионы хлора увеличивают отрицательный заряд дисперсионной среды, а ионы натрия положительный заряд, что приводит к уменьшению отрицательного заряда частиц и сил отталкивания между ними и, как следствие, к коагуляции. Такая система не в состоянии образовывать непроницаемую глинистую корку, поэтому резко возрастает фильтрация. Добавка хлоридов и других солей снижает pH ввиду

замещения ионов водорода обменного комплекса глин ионами натрия. В 1%-ном растворе NaCl бентонит гидратируется удовлетворительно, в 5%-ном — незначительно, а в 15%-ном и выше — бентонит негидратируется и выпадает в осадок. Механизм влияния поливалентных солей аналогичен выше описанному, но значительно сильнее. Все соли способствуют интенсивной коррозии оборудования, особенно при повышенной температуре, предупреждение которой показано в следующих разделах энциклопедии.

Существенное значение имеет контракция бурового раствора, связанная с набуханием глинистых частиц. Контракция проявляется в уменьшении объема смешиваемых веществ (глины и воды), точнее, увеличении объема глины при вовлечении воды за счет действия адсорбционных, осмотических и капиллярных сил.

Явление контракции в буровом растворе определяется свойствами адсорбционносвязанной воды, удерживаемой молекулярными силами на поверхности глинистых частиц. Но при контракции увеличение объема глины меньше, чем объем всасываемой жидкости, причем последняя переходит из свободного состояния в связанное, а объем системы «глина-вода» уменьшается за счет контракционного эффекта. Большей контракции подвергаются буровые растворы, заготовленные из высококоллоидных глин, и в первую очередь в условиях статики (отсутствие циркуляции), при этом наблюдается значительный рост вязкости и СНС. Другим путем проявления контракции является поступление в раствор воздуха (газа). Например, при заготовке бурового раствора из бентонитового глинопорошка остается 1-2% нераспустившихся частиц, вовлекающих 14.7 л воздуха на 1 $м^3$ раствора, а из глин более низкого качества таких частиц еще больше, для полного распускания которых необходимо длительное время. Учитывая, что газ в раствор может поступать и в скважине, явление контракции будет проявляться еще больше. Контракция раствора может привести к снижению давления в непроницаемой части ствола скважины или к изменению перепада давления в условиях проницаемости, что может привести к осыпям стенок и газоводопроявлениям. Для предотвращения контракции необходимо поддерживать параметры бурового раствора в соответствии с ГТН,

использовать малоглинистые и ингибированные растворы (где возможно) и производить полную гидратацию глинистых частиц за счет длительного перемешивания раствора.

3.3.1 Естественный пресный нестабилизированный глинистый раствор

Этот тип раствора представляет собой воду и выбуренную глинистую породу, в основном, монтмориллонитового типа, применяется при бурении с «нуля» с целью предохранения верхних водоносных горизонтов от загрязнения и экономии материалов и впервые применен в начале 90-х годов 19 века в США. В данном растворе регламентируется только плотность и вязкость, а обработка может производиться экологически безопасными смазочными добавками (Спринт-33, Экос-5-3ПТ, Трибос, ФК-2000 Плюс М, Глитал, Политал is Lube), графитом и водой при загустевании. Добавка нефти для улучшения смазочных свойств недопустима. Он может быть переведен в любой тип глинистого раствора на водной основе. К этой же группе относятся и меловые нестабилизированные растворы, применяемые при разбуривании толщи верхних меловых отложений.

Пример. Рассчитать объем раствора, полученный самозамесом? Исходные данные:

ρ_1= 1,05 г/см^3; d=394 мм; d_2=295.3 мм; h=0-260 м; h_1=300-600 м; h_2=650-1000 м; П-10%; p_2=2.5 г/см^3; V=300 м^3.

Решение. Определяем расход глинопорошка на 1 м^3 раствора:

$$V_2 = \frac{p_1 - p_3}{p_4 - p_3} = \frac{1.05 - 1.0}{2.7 - 1.0} = 0.029 \text{ м}^3 \text{ или } 0.078 \text{ т (на 300 м}^3\text{=23.4 т);}$$

Определяем объем выбуренной глины

$$V_3 = 0.785 \cdot (d_1^2 h + d_2^2 h_1 + d_2^2 h_2) = 0.785 \cdot (0.394^2 \cdot 260 + 0.2953^2 \cdot 300 + +0.2953^2 \cdot 350) = 76 \text{ м}^3$$

Тогда масса глины без песка составит:

$$P = (1-n) \cdot p_2 V_3 = (1-0.1) \cdot 2.5\ 76 - 171 \text{ т.}$$

Определяем объем раствора полученный самозамесом:

$$V_4 = P\frac{p_1-p_3}{p_2(p_4-p_3)} = 171\frac{2.5-1.0}{2.5\cdot(1.12-1.0)} = 916\ м^3$$

Определяем объем воды для получения 916 м^3 раствора:

$$V_5 = V_4\frac{p_2-p_4}{p_2-p_3} = 916\frac{2.5-1.12}{2.5-1.0} = 1710\ м^3$$

3.3.2 Пресные глинистые растворы

В бурении применяются нестабилизированные и стабилизированные химреагентами растворы, отличающиеся составом и областью применения. Пресный нестабилизированный раствор для промывки скважины с использованием местной глины впервые применен в 1901 г. (США). Он состоит из воды с общей минерализацией до 1.0%, глинопорошка (местной глины) и применяется при бурении надсолевой толщи довольно устойчивых пород (до 1500 м). Приготовление суспензии заключается в перемешивании с водой 50-350 кг/м^3 глинопорошка или 300-800 кг/м^3 местной глины в зависимости от их качества с последующим вводом смазочных добавок. Для лучшей пептизации низкокачественных глин и глинопорошков необходима обязательная добавка 0.5% кальцинированной соды от объема исходной суспензии. В этом растворе регламентируется только плотность и вязкость, при повышении которых производится разбавление водой. При использовании малоколлоидных глин можно готовить глинистый раствор на 10%-ном растворе УЩР с добавкой кальцинированной соды. Эта суспензия может быть переведена в любой тип глинистого раствора на водной основе.

Пресный глинистый раствор, обработанный химреагентами, был впервые применен в конце 30-х годов XX в. (США). В состав этого раствора кроме воды, глинопорошка (местной глины) входят различные защитные коллоиды (УЩР, КМЦ, КССБ, гипан и др.), снижающие фильтрацию при pH = 8-10, а при росте структурно-механических свойств — понизители вязкости и, в последнюю очередь,

смазочные добавки. Основными причинами роста вязкости пресных растворов являются избыточное содержание твердой фазы и гидрофобная коагуляция при попадании солей, снижение концентрации которых производится пресным малоглинистым обработанным раствором или понизителями вязкости, а также воздействие высокой температуры, устраняемое добавкой хромпика, НТФ, МАС-200 и др. Причем лучший эффект дает добавка хромпика в жидкий понизитель вязкости, чем обработка этими реагентами порознь. Следует также отметить, что при вводе в пресный раствор до 0.15% каустической соды для поднятия pH особых проблем не возникает, а при большем ее количестве наблюдается интенсивная коагуляция глинистых частиц. Поэтому каустическую соду в данном случае лучше вводить растворенной в жидком понизителе вязкости. Этот тип раствора применяется, в основном, при бурении подсолевой толщи довольно устойчивых пород при температуре до 250°С (реже надсолевой), с целью предупреждения осложнений и частичного сохранения физико-химических характеристик продуктивного пласта, и может быть переведен в любой тип глинистого раствора на водной основе.

3.3.3 Минерализованные глинистые растворы

В бурении используются растворы с различной степенью минерализации: слабо-, средне-, высокоминерализованные, которые, в свою очередь, подразделяются на нестабилизированные и стабилизированные химреагентами. Слабоминерализованные нестабилизированные растворы применяются, в основном, при бурении с «нуля» довольно устойчивых пород с целью частичного ингибирования глинистых частиц, повышения порога замерзания раствора и снижения осмотического давления, которое должно быть направлено из пласта в скважину (т.е. предупреждения растворения засоленных пород). Слабоминерализованными считаются растворы с общей минерализацией воды до 5.0%, которые получаются при попадании пластовых вод и разбуривании засоленных глин при промывке естественными и пресными растворами. Признаком, указывающим на попадание солей, может служить рост структурно-механических

свойств пресных глинистых растворов, которые снижаются добавками воды. В этих растворах регламентируются только плотность и вязкость, они обрабатываются смазочными добавками и могут быть переведены в любой тип глинистого раствора на водной основе.

Слабоминерализованные глинистые растворы, обработанные химреагентами (КССБ, КМЦ, гипан и др.), применяются в основном при бурении подсолевой толщи (реже надсолевой) устойчивых пород, с целью предупреждения осложнений и частичного сохранения физико-химических характеристик продуктивного пласта при температуре до 200°С.

Среднеминерализованные нестабилизированные глинистые растворы применяются редко, в основном, при бурении надсолевой толщи засоленных и загипсованных глин и небольших пропластков солей надсолевого комплекса с целью частичного ингибирования глинистых частиц, повышения порога замерзания и снижения осмотического давления. Среднеминерализованными считаются растворы с общей минерализацией воды до 15%, которые получаются путем ввода поваренной соли в естественный, пресный или слабоминерализованный раствор. Причем половина ее добавляется в виде раствора для предупреждения роста вязкости. В данном растворе регламентируются только плотность и вязкость, а обработка производится смазочными добавками. Среднеминерализованные глинистые растворы, обработанные химреагентами (КМЦ, гипан, крахмал и др.), применяются при бурении надсолевой толщи при возникновении обвалов и затяжек и в зоне вечной мерзлоты. При заготовке таких растворов лучше использовать грубодисперсные, в частности кальциевые или кальциево-натриевые глины, менее чувствительные к минерализации, которые диспергируются сначала в пресной воде (обязательное условие) с последующей добавкой соли. Обработка КМЦ, в некоторых случаях крахмалом, приводит к нулевым значениям СНС, повышение которого возможно палыгорскитом, «щелочной затравкой» (см. гл. 4.3.1) и в ряде случаев пресной глинистой пастой, биополимерами.

Высокоминерализованные глинистые растворы, не обработанные химреагентами, применяются при бурении толщи каменной

соли (впервые в 1937, США) при отсутствии пропластков глин и других более растворимых солей, с целью ингибирования глинистых частиц, предупреждения замерзания раствора и снижения осмотического давления.

Высокоминерализованными считаются растворы с общей минерализацией воды до 26%, которые получаются путем ввода поваренной соли в имеющийся раствор или пластовой воды, при этом величина минерализации контролируется один раз в неделю. Следует отметить, что разбуривание солей с промывкой пресной водой абсолютно недопустимо, т.к. скорость растворения каменной соли в пресной воде составляет 0.25-0.5 см/ч. Это значит, что за каждый час циркуляции пресной воды диаметр скважины увеличивается на 0.25-0.5 см, а полное насыщение происходит при разбуривании 200-250 м солей. При повышенной температуре в скважине растворимость солей значительно возрастает. Вследствие большой разницы в температуре бурового раствора на забое скважин и в циркуляционной системе менее растворимые соли выпадают в осадок в желобах и приемных емкостях, поэтому раствор постоянно недонасыщен солями. Например, при разнице температур (забойной и на поверхности) в 100°С из насыщенного раствора NaCl может выпадать до 4 тонн NaCl за один цикл циркуляции. При наличие в фильтрате хлоридов Ca^{2+} и Mg^{2+} выпадание NaCl будет еще больше. Эти явления необходимо учитывать при заготовке растворов, где добавки солей должны соответствовать солевому составу пласта и максимальной растворимости при конкретных забойных температурах. Это позволит в значительной степени предотвратить растворимость соленосных пород на стенках скважины и снизить вероятность осложнения или аварии. Растворимость исходной соли можно снизить путем использования комплекса солей, например, пластовой воды. Так, в тройной системе наиболее распространенных солей в скважине NaCl-KCl-$MgCl_2$ содержание в растворе 7.6% $MgCl_2$ снижает растворимость KCl до 8.33%, а NaCl — до 13.85%. При этом суммарное содержание солей в растворе соответствует растворимости хлорида калия или натрия (табл. 3.3.3)

Снижение растворимости солей достигается также за счет ввода нефти (впервые в 1937 г, США) и повышения плотности раствора.

Таблица 3.3.3.

Растворимость солей и солевых смесей

При 20°С, масс.%			При 100°С, масс. %			Осаждение из насыщенных растворов
NaCl	KCl	$MgCl_2$	NaCl	KCl	$MgCl_2$	
26.33	—	—	28.3	—	—	—
—	25.55	—	—	36.03	—	—
—	—	35.47	—	—	42.33	—
8.13	18.87	—	16.85	21.74	—	NaCl+HCl
0.53	—	35.01	0.47	—	41.65	NaCl+$MgCl_2 \cdot 6H_2O$
—	0.13	36.36	—	0.50	41.75	KCl·$MgCl_2 \cdot 6H_2O$+$MgCl_2$
13.85	8.33	7.6	7.01	12.85	16.48	NaCl+KCl
1.88	3.23	25.44	2.00	6.40	30.11	NaCl+KCl+KCl·$MgCl_2 \cdot 6H_2O$

Нефть уменьшает растворяющий объем, улучшает структурно-механические, фильтрационные и смазочные показатели, повышает агрессивную устойчивость, скорость бурения и проходку на долото. В последние годы для решения этой проблемы применяются также ПАВ (катамин марки КИ-1 или ДС-РАС до 0.1-0.2% и др.), частично снижающие растворимость NaCl, механизм действия которых заключается в адсорбции на кристаллах солей с образованием мозаичного аполярного слоя, делающего поверхность гидрофобной и способствующей затормаживанию процесса растворения.

Высокоминерализованные глинистые растворы, обработанные химреагентами (КМЦ, крахмал, гипан, М-14, лакрис-20) применяются при бурении толщи каменной соли с пропластками неустойчивых пород (глин) при температурах до 180°С. До температуры 100°С особых проблем при регулировании параметров не возникает, а выше — снижается вязкость фильтрата, гидрофильность, усиливается коагуляция и глобулизация глинистых частиц и макромолекул защитных полимеров, а также их высаливание и термоокислительная деструкция. Все это приводит к высвобождению иммобилизованной воды, разрушению фильтрационной корки и, как следствие, увеличению фильтрации. Для предотвращения этих негативных явлений необходимо использовать кальциево-натриевые глинопорошки, химреагенты с высокой термосолестойкостью и ин-

гибиторы термоокислительной деструкции (хромпик, НТФ, АМ-5, МАС-200). Например, при 20°С фильтрация растворов, обработанных КМЦ и М-14, одинакова как с добавкой НТФ, так и без нее, при 100-120°С и добавке 0.1 НТФ фильтрация такая же, как и при 20°С, а при 150-180°С — фильтрация в 2-3 раза ниже, чем в растворах без НТФ, что говорит о сохранении гидрофильности глинистых частиц и повышении прочности глинистой корки.

Пример. Произвести расчет компонентов для заготовки и обработки 200 м^3 бурового раствора общего назначения с р = 1.8 г/см^3. Для этого добавить 15% глинопорошка бентонитового, 0.5% кальцинированной соды, 25% поваренной соли, 0.5% каустической соды в виде раствора с р = 1.4 г/см^3 (в 1 л NaOH с р = 1.4 г/см^3 содержится 517.86 г) твердого NaOH,(прил. 8), крахмального клейстера 20% в соотношении с щелочью 5:1, барита с р = 4.2 г/см^3 до 1.8 г/см^3.

Решение.

Определяем расход компонентов на 1 м^3 раствора

1. Глинопорошок	15·1000/100 = 150 кг	150:2.7 = 55.55 л
2. Кальцинированная сода	0.5·1000/100 = 5 кг	5:2.533 = 1.97 л
3. Поваренная соль	25·1000/100 = 250 кг	250:2.165 = 115.47 л
4. Каустическая сода	0.5·1000/100 = 5 кг	5:2.13 =2.35 л
5. Крахмальный клейстер	20·1000/100 = 200 кг	200:1.0 = 200 л
6. Вода	624,66 кг	624,66 л
	1234,66 кг	1000 л

7. Определяем расход барита (см. гл. 4)

$$Q=1\cdot4.2\cdot\frac{1.8-1.235}{4.2-1.8}=989\text{ кг}$$

8. Определяем требуемую плотность

$$\rho=(1234.66+989):(1000+989/4.2)=1.8\text{ г/см}^3$$

9. Определяем расход крахмала

$$200\cdot5/100=10\text{ кг}$$

10. Определяем расход каустической соды для крахмального клейстера

$$200 \cdot 1/100 = 2 \text{ кг или } (2 \cdot 1000):517.86 = 3.9 \text{ л}$$

Умножая полученные данные на 200 $м^3$, получим общий расход химреагентов.

Растворы для многолетнемерзлых пород

Для правильного выбора типа бурового раствора при бурении многолетнемерзлых пород необходимо определить глубину залегания и степень их льдистости. Исследования и практика показывают, что наиболее часто встречаются три зоны ММП. В северной зоне сплошное распространение ММП от поверхности до 1500 м, в центральной зоне существует переход от сплошного залегания ММП к обычным породам и в южной зоне — на поверхности талые породы, а реликтовая мерзлая толща находится на разных глубинах от поверхности земли. Проблемой при бурении таких скважин является также поступление пластовых вод с минерализацией до 500 г/л на глубинах от 300 до 1800 м и термокарстовые образования. Лед, также как и углеводороды, обладает низкой электропроводностью, и кажущееся сопротивление достигает в ряде случаев 2000-3000 Ом. При этом важнейшее значение имеет сохранение теплового баланса системы «скважина-пласт», которое достигается путем использования растворов на углеводородной основе с добавками антифризов и газообразных агентов (воздух, пена), обладающих низкой теплопроводностью. Но эти методы не всегда выполнимы из-за трудностей технического и технологического характера, поэтому для промывки чаще всего используется глинистый раствор на водной основе с минерализацией 10% NaCl, KCl или $CaCl_2$ и обработанный полимерами, биополимерами до Ф = 3-5 $см^3$/30 мин. При добавке к 15%-ной суспензии глинопорошка 0.3-0.5% карбоната калия и 0.5% КМЦ скорость таяния льда снижается на 18%, а 0.025% полиэтиленоксида (ПЭО) — на 42%, т.е. эффективность ПЭО многократно выше, чем КМЦ. Во время циркуляции температура раствора возрастает, а после стоянки несколько суток раствор переходит в твер-

дое тело, не оказывающее давление на стенки скважины. Поэтому при вынужденной длительной остановке обязательно закачивается раствор соли для предупреждения его замерзания. Оттаивание ММП, связанное с их слоистостью, приводит к уплотнению грунта, вызывает растягивающие и сжимающие нагрузки на обсадные трубы и их разрушение. При бурении под кондуктор в первые 4-5 суток растепление пород в околоствольной зоне очень велико, поэтому раствор должен иметь низкую фильтрацию, а расчетный объем тампонажного раствора увеличивается в 1.3-1.5 раза. Кроме этого, для снижения растепления ММП необходимо иметь:

— повышенную вязкость (60±10с) и СНС раствора для предотвращения его турбулизации;

— скорость выходящего потока в затрубном пространстве не более 0.15 м/с;

— температуру циркулирующего раствора в пределах 3-6°С, а время разовой циркуляции не более 20 ч.

В качестве антифриза может использоваться также гранулированный карбамид, нетоксичный и некорродирующий многотонажный продукт нефтехимического производства, хорошо растворимый в воде с понижением температуры до -11°С, Т-80, Т-92 и формиат натрия.

3.3.4 Карбонатно-глинистые растворы

Этот тип раствора применяется при бурении толщи глинистых и карбонатных пород с целью повышения механической скорости проходки, снижения аварийности, расхода материалов и времени на приготовление раствора при переходе с промывки водой на промывку раствором. Получают его при бурении карбонатных пород с промывкой водой, где образуется карбонатная суспензия из тонкодисперсных фракций известняка и доломита, которая затем обрабатывается химреагентами и смазочными добавками без остановки процесса бурения. Для лучшего накопления мелких частиц породы и их пептизации в желобах устанавливаются 6-7 перегородок, а за 200-250 м до вскрытия глин в систему циркуляции вводят 200-400 кг каустической соды в виде 4%-ного раствора до pH = 8-9. Кристаллическую каусти-

ческую соду в комках можно опустить в желобную систему у устья, где он будет растворяться самостоятельно под действием тепла технической воды, выходящей из скважины. Для придания карбонатному раствору стабильности в него добавляется легкая бентонитовая суспензия, а в ряде случаев добавка до 1% NaCl. При использовании пресных КГР для снижения фильтрации используется УЩР, слабоминерализованных — КССБ, минерализованных — КМЦ, крахмал и др. При промывке скважин происходят технологические потери карбонатных пород, поэтому для поддержания их не менее 65% добавляют карбонатную (известняковую) муку. В практике бурения широко применяется искусственный КГР, который готовится из карбонатной муки и глинопорошка. При избытке солей кальция и магния в пресных КГР добавляют раствор кальцинированной соды 5-15%-ной концентрации. Основными недостатками этого раствора являются трудность применения при наличии поглощений и водопроявлений. По этому же принципу получают и меловые растворы, которые лишены многих недостатков, присущих пресным глинистым растворам, особенно при бурении в глинах. Это связано с низкой обменной емкостью меловых пород, их малой гидрофильностью, набухаемостью и чувствительностью к поливалентным солям. Меловые растворы также эффективны при вскрытии продуктивных пластов, так как мел почти полностью растворяется в соляной кислоте, сохраняя проницаемость коллектора. Обработка пресных и слабоминерализованных меловых растворов производится КССБ и КМЦ, а средне- и высокоминерализованных — КМЦ, крахмал, гипан и др.

3.3.5 Известковые глинистые растворы

Этот тип раствора впервые применен в 1943 г. (США) с целью частичного ингибирования глинистых частиц и предупреждения их перехода в раствор за счет снижения диспергирования. Применяется он, в основном, при бурении неустойчивых пород (глин) и относится к саморегулирующимся многокомпонентным, ингибированным системам, состоящим из воды, глины, извести, каустической соды, понизителей фильтрации и вязкости. Основной принцип по-

лучения всех ингибированных растворов кальциевого типа связан с обменной емкостью глин, которые способны отдавать или принимать различные катионы. Так, натриевую глину можно превратить в кальциевую путем ввода катиона кальция с образованием гидросиликата кальция, блокирующего активные центры глинистых частиц и снижающего их набухание и пептизацию, и наоборот. В известковых растворах известь добавляется от 0.2 до 2.5% и является основным носителем иона кальция, содержание которого в фильтрате должно быть в пределах 150-300 мг/л или 0.055% извести. Остальной, нерастворимый избыток извести, постоянно присутствующий в растворе, расходуется по мере удаления из него ионов кальция, за счет чего осуществляется саморегулирование системы. При отсутствии извести часто используется тампонажный цемент, содержание извести в котором составляет в среднем 600 кг/т (CaO) и 788 кг/т $Ca(OH)_2$ (см. гл. 4.3.6). Щелочь добавляется от 0.2 до 0.6% или 1/4-1/5 от добавки лигносульфоната для снижения растворимости извести (при pH = 12 известь не растворяется), в связи с чем ингибирующий эффект раствора уменьшается. Но щелочь должна быть обязательно в известковом растворе, так как только в этом случае обеспечивается эффект стабилизации, и в связи с чем повысить концентрацию ионов кальция в растворе невозможно. При pH = 11 содержание ионов кальция в фильтрате достигает 800 мг/л. Но такое значение pH в растворе не всегда допустимо, поэтому концентрация извести и щелочи снижается.

Кроме того, присутствие щелочи усиливает действие понизителей фильтрации и вязкости. NaOH можно заменить KOH, получая при этом более эффективный ингибированный калийно-известковый раствор. В качестве понизителей фильтрации пресных известковых растворов используется УЩР, а при наличии минерализации до 5% NaCl (больше недопустимо, так как теряется весь смысл известкования) — КССБ, КМЦ, гипан. В качестве понизителей вязкости используются в основном лигносульфонаты (кальциевая ССБ, оксил, ФХЛС). При недостатке извести и растворенного кальция увеличивается гидратация глинистых частиц, их набухание и рост вязкости, а при недостатке щелочи увеличивается содержание каль-

ция в фильтрате и также рост структурно-механических свойств из-за коагуляционных процессов. Поэтому необходим постоянный контроль за содержанием извести и щелочности фильтрата, которая составляет 2-4. Если при добавке извести раствор загустевает, то необходимо увеличить щелочность, а при достаточном количестве извести загустевание ликвидируется добавкой понизителя вязкости и увеличением щелочности. Приготовление известкового раствора производится обычно из пресных глинистых растворов, в которых высокая вязкость, или перед разбуриванием цементного камня, который служит источником извести. При этом существует несколько способов перевода пресного раствора в известковый. В любом случае пресный раствор с высокой вязкостью сначала разбавляется водой до вязкости 35±5с, затем последовательно вводится щелочной раствор лигносульфоната (см. гл. 4.3.2) 2-5% и известковое молоко до 2% с ρ = 1.10-1.12 г/см^3 в зимних условиях и при минерализации до 5% NaCl, в летних условиях с ρ = 1.18-1.20 г/см^3. По второму способу вводится 1-2% жидкого лигносульфоната 50%-ной концентрации, 0.3-1.0% каустической соды с ρ = 1.42 г/см^3 и 1-2% известкового молока. В течение первого цикла циркуляции добавляется 1/3 лигносульфоната и каустическая сода, за последующие два-три цикла — известь и остальное количество лигносульфоната.

По третьему способу готовится реагент БКИ, в 1 м^3 которого содержится 625 л лигносульфоната, 125 л каустической соды с ρ = 1.42 г/см^3, 225 л известкового молока и 25 л воды. Во всех случаях соотношение компонентов может меняться в зависимости от типа разбуриваемых пород. При проходке гипсов, ангидритов и карбонатных пород количество вводимой извести уменьшается, а иногда полностью исключается. Последний случай связан с наличием в скважине (колонне) цементного камня, перед разбуриванием которого вводят лигносульфонат 0.5-1.0% (на сух) в виде 10%-ной концентрации при pH исходного раствора около 9, или щелочной раствор лигносульфоната при меньшем pH. Поскольку из разбуриваемого цементного камня поступает известь, то получается готовый известковый раствор. Следует отметить, что перевод пресных растворов, заготовленных из каолинит-гидрослюдистых глин, в известковый не вызы-

вает трудностей, иногда даже без понизителя вязкости, а из высококоллоидных глин наблюдается промежуточное загустевание, из-за их интенсивной реакции с известью с образованием труднорастворимых гидросиликатов кальция. Этот процесс особенно усиливается при температуре выше 70°С независимо от принадлежности глины к тому или иному обменному комплексу. При этом снижается растворимость извести, известковые растворы сильно загустевают, а при температуре выше 100°С — затвердевают. Для предупреждения этого явления производится обработка хроматами 0.1-0.3 кг/м^3 в виде раствора 10%-ной концентрации, механизм действия которых сводится к достраиванию кристаллической решетки глинистых частиц анионами CrO_4^{2-}, а также к адсорбции хроматов с образованием нерастворимых солей алюминия, железа или магния. При этом ослабляются водородные связи и снижаются силы взаимного притяжения, что проявляется в ингибировании растворов от действия повышенных температур, причем хроматы усиливают растворимость извести в связи с понижением pH системы. Поэтому к фильтрату, в котором определяют кальций в присутствии хроматов, добавляют 7-10 мл 1 н. NaOH, затем 5-15 мл 5%-ного раствора триэтаноламина, 0.5% NaF (к объему триэтаноламина), далее — трилон Б в присутствии индикатора мурексида. Эффективным способом повышения термостойкости известкового раствора до 160°С является перевод его в малоизвестковистый, где содержание извести составляет 0.05-0.1%, каустической соды 0.06-0.1%, лигносульфоната 1-2%, ионов кальция 500-600 мг/л при pH = 8.5-9.5 Известковые растворы недопустимо обрабатывать кальцинированной содой, фосфатами и другими реагентами, дающими нерастворимые кальциевые соли. Преимуществами известковых растворов против пресных глинистых являются:

— отсутствие коагуляции при попадании до 5% NaCl;

— низкие значения структурно-механических свойств, вследствие чего низкие гидродинамические сопротивления;

— не чувствительны к попаданию цемента и незначительно меняют свои свойства при попадании ангидрита и гипса;

— при обогащении выбуренной породой отсутствует резкое загустевание;

— при вскрытии продуктивных пластов меньше снижается их проницаемость, так как кальций в фильтрате предупреждает набухание глин.

Определение содержания извести в растворе

Берут 1-2 г раствора, помещают в чашку и разбавляют 50 мл дистиллированной воды. Смесь быстро титруют 0.02 н. раствором серной кислоты в присутствии фенолфталеина до pH = 8.2. Затем в чистую чашку отбирают 1 мл фильтрата раствора, добавляют 50 мл дистиллированной воды и титруют серной кислотой в присутствии фенолфталеина до pH = 8.2. Для определения количества кислоты, необходимой для титрования 1 г глинистого раствора, ее объем, пошедший на титрование, делится на массу глинистого раствора, взятого для анализа. Содержание извести в глинистом растворе определяется по формуле

$$C = 0.02 \cdot 37(V_т - V_ж F)\rho_р,$$

где 0.02 — нормальность серной кислоты; 37 — эквивалентный вес $Ca(OH)_2$; $V_т$ — объем 0.02н. раствора серной кислоты, пошедший на титрование 1 г глинистого раствора, мл; $V_ж$ — объем 0.02н. раствора серной кислоты, пошедший на титрование 1 мл фильтрата, мл; F — доля жидкой фазы в глинистом растворе; $\rho_р$ — плотность глинистого раствора, г/см^3.

Пример. Плотность раствора 1.9 г/см^3, содержание воды 35.17% (в долях 0.3517); масса сухой чашки 18.2683 г; масса чашки с глинистым раствором 20.2855 г; тогда масса глинистого раствора 20.2855 — 18.2683 = 2.0172 г, на его титрование пошло 6 мл 0.02н. серной кислоты, а на титрование 1г пойдет 6 : 2.0172 = 2.98 мл. На титрование 1 мл фильтрата пошло 1.3 мл H_2SO_4, тогда содержание извести в растворе составит

$$C = (2.98 - 1.3 \cdot 0.3517) \cdot 0.02 \cdot 37 \cdot 1.9 = 3.5 \text{ г/л}.$$

Определение щелочности фильтрата описано в гл.2

3.3.6 Гипсовые глинистые растворы

Этот тип раствора впервые появился в 1953 г. (США) и применяется, в основном, при разбуривании высококоллоидных глин, с целью крепления стенок скважины и реже большой толщи сульфатных пород при температурах до 160°С. Основными компонентами гипсового раствора, кроме глины и воды, являются гипс ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$) или алебастр ($CaSO_4 \cdot 0.5H_2O$), щелочь, феррохромлигносульфонат и защитые реагенты. Гипс является основным носителем иона кальция, содержание которого должно быть в пределах 700-1200 мг/л или (172.17:40.08)·0.07 = 0.3%, (172.17:40.08)·0.12 = 0.52% $CaSO_4 \cdot 2H_2O$. Фактическая добавка гипса составляет 1.5-2.5%, нерастворимый остаток которого постоянно присутствует в растворе, расходуется по мере удаления ионов кальция, за счет чего осуществляется саморегулирование системы. Такая технология использования гипса (как и извести) связана также с его низкой растворимостью (0.204%, других в природе не существует), которая понижается с увеличением температуры и увеличивается в растворе NaCl почти в 3 раза и при давлении до 20 мПа на 9%. Действие гипса связано с переводом высококоллоидной глины в кальциевую форму (суббентонит), который плохо гидратируется и диспергируется, при этом на 1 тонну бентонита адсорбируется 18 кг гипса. Гипс в качестве строительного материала известен давно, поэтому он используется для крепления высококоллоидных глин. Если в разрезе скважины имеются пропластки или толща сульфатных пород (гипс, ангидрит), то пресные растворы интенсивно загустевают, а по мере увеличения иона Ca^{2+} в фильтрате становятся агрегативно неустойчивыми из-за оседания коагулированных частиц, с возрастанием фильтрации и снижением вязкости и СНС. При этом естественно увеличивается и содержание сульфат-ионов (SO_4^{-2}), и если оно не более 350 мг/л, особых мер по их удалению не требуется, а при большем содержании термостойкость полимеров постепенно снижается, достигая предела снижения при SO_4^{-2} =3650 мг/л. При небольшом избытке иона Ca^{2+} раствор достаточно обработать каль-

цинированной содой или фосфатами по схеме: $CaSO_4+Na_2CO_3 \rightarrow Na_2SO_4+CaCO_3\downarrow$. По этой реакции 1 кг Na_2CO_3 осаждает 1,283 кг гипса, при этом pH становится >10, а образующийся сульфат натрия приводит к росту структуры и фильтрации раствора и дополнительным расходам. Следует учесть, что избыток карбонат-ионов (CO_3), также ведет к снижению термостойкости полимеров, поэтому использование Na_2CO_3 в больших пределах нежелательно. Вредное влияние гипса устраняют путем частичной или полной замены раствора, или осаждают химическим путем, или переводят исходный раствор в гипсовый. Первый способ неэкономичен, при втором в качестве реагентов-осадителей используются минерал витерит ($BaCO_3$, США — лучший способ) и 0,2-2,0% хлорида бария ($BaCl_2$, Россия) в виде 10-20%-концентрации по схеме: $BaCO_3 + CaSO_4 \rightarrow BaSO_4 + CaCO_3\downarrow$; $BaCl_2 + CaSO_4 \rightarrow BaSO_4\downarrow + CaCl_2$. При реакции $BaCl_2$, с $CaSO_4$ и Na_2SO_4 увеличивается минерализация и фильтрация, что требует дообработки раствора (сначала вводится полимер, затем $BaCl_2$), что значительно дешевле замены раствора. При анализе фильтрата сульфат-ионы переводятся в соли с помощью коэффициентов: для Ca^{2+}= 3,3967, для Na^{+}=3,0892. По 3-му способу пресный глинистый раствор разбавляется водой до вязкости 35±5с, вводится последовательно 0.5-1.5% ФХЛС, 0.1-0.2% каустической соды, 1.5-2.5% гипса и защитные реагенты КССБ, КМЦ. Расчетное количество ФХЛС и каустической соды можно вводить в виде водно-щелочного раствора, при этом следует учесть, что без ФХЛС получить удовлетворительные параметры гипсового раствора очень сложно, из-за трудностей по регулированию структурно-механических свойств. Для повышения термостойкости гипсового раствора применяется хромпик, НТФ, МАС-200, АМ-5. Отличительной особенностью гипсового раствора является обязательное наличие низкой фильтрации (2-5 $см^3$/30 мин.), так как гипс и гипсо-глинистая корка очень чувствительны к воде. По эффективности крепления стенок скважины гипсовый раствор значительно лучше хлоркальциевого.

3.3.7 Хлоркальциевые глинистые растворы

Этот тип раствора впервые применен в конце 1950-х годов с целью ингибирования глинистых частиц и предупреждения перехода их в раствор, за счет снижения диспергирования, а также повышения устойчивости вязкопластичных глин в стволе скважины. Основными компонентами ХКР, кроме воды и глины, являются хлорид кальция, известь и защитные реагенты. Хлорид кальция является основным носителем иона кальция, содержание которого должно быть в пределах от 1500 до 3500 мг/л или (110.99:40.08)·0.15 = 0.42%, (110.99:40.08)·0.35 = 0.97% $CaCl_2$. Причем эта концентрация постоянно меняется за счет обменных реакций с глиной и потерь в циркуляционной системе (в известковых и гипсовых растворах концентрация ионов кальция в фильтрате постоянна). Хлорид кальция снижает гидратацию глинистых пород вследствие перехода последних в кальциевую форму, а также коагулирует их, способствуя образованию конденсационно-кристаллизационных структур, упрочняющих стенки скважины. При бурении вязкопластичных глин, легко переходящих в раствор, содержание ионов кальция должно быть в пределах 2500-3500 мг/л или 0.7-0.97% $CaCl_2$, а сланцев и аргилитов — 1500-2000мг/л или 0.42-0.55% $CaCl_2$. При добавке 0.55 кг $CaCl_2$ на 1 $м^3$ бурового раствора содержание ионов кальция увеличивается на 200 мг/л. Известь применяется для регулирования pH, величина которого должна быть в пределах 8-10, а также с целью снижения степени гидратации глинистых частиц. Механизм данного явления связан с молекулярным поглощением извести глиной с образованием труднорастворимых гидросиликатов кальция.

Следует отметить, что известь частично увеличивает наличие ионов кальция, но при высокой ее концентрации резко возрастают структурно-механические свойства раствора, поэтому ее содержание должно быть в пределах 0.3-0.5%. Применение каустической соды для повышения pH нецелесообразно, так как она уменьшает содержание ионов кальция в растворе, а при реакции с хлоридом кальция образуется известь $CaCl_2+2NaOH \rightarrow Ca(OH)_2+2NaCl$.

В качестве защитных реагентов используются КМЦ и КССБ, причем при содержании ионов кальция 0.2% и более КМЦ частично высаливается и резко падает его термостойкость. Комбинированная обработка этими реагентами дает лучшие результаты (синергетический эффект), при этом снижается расход реагентов. Следует отметить, что добавка КССБ вызывает интенсивное вспенивание раствора, поэтому необходимо использование пеногасителей. Максимальная температура применения ХКР — 100°С, а оптимальная фильтрация — 5-10 $см^3$, так как при большем ее значении произойдет обводнение глин и снижение прочности стенок скважины. Снижение вязкости ХКР производится добавками лигносульфонатов (ФХЛС, оксил) в виде раствора 10%-ной концентрации при необходимости в сочетании с хромпиком. Приготовление ХКР можно производить из большинства пресных растворов на водной основе, соблюдая определенные технологические правила. Так, например, при переводе пресного раствора, заготовленного из натриевой глины и обработанного УЩР, в хлоркальциевый может произойти интенсивное загустевание. Для предотвращения этого явления исходный раствор разбавляется водой или обрабатывается 5-10%-ным водношелочным раствором лигносульфоната в количестве 5-10% до достижения вязкости 40-50 с. Затем вводится КМЦ или КССБ совместно с пеногасителем, хлорид кальция (лучше в виде концентрированного раствора) и известь в виде известкового молока с плотностью 1.10-1.12 г/$см^3$ в зимних условиях и 1.18-1.20 г/$см^3$ в летних условиях, смазочные добавки и при необходимости утяжелитель. Данная технология и порядок обработки применяются и при заготовке ХКР вновь с использованием кальциево-натриевой глины или мела, за исключением ввода понизителей вязкости. В процессе бурения необходим обязательный контроль за содержанием ионов кальция, при снижении которого, производится дообработка хлоридом кальция, известковым молоком и полимерами в любом порядке. ХКР стабилен при разбуривании сульфатно-галогенных пород и цементного камня, но несовместим с кальцинированной содой и фосфатами, которые образуют с хлоридом кальция нерастворимые соединения и снижают содержание ионов кальция в раство-

ре. Практика показывает, что при использовании ХКР полная устойчивость стенок скважины достигается не всегда, а иногда обвалы глин и кавернообразование не предотвращаются совсем, что связано, в основном, с составом обменного комплекса разбуриваемых глин. При наличии в разрезе глин с натриевым обменным комплексом (монтмориллонит), достигается наибольший крепящий эффект, а если глины имеют кальциево-натриевый или кальциевый обменный комплекс, то крепящий эффект снижается и отсутствует совсем в последнем случае. Причем, если глины в скважине с любым обменным комплексом сильно увлажнены, то применение ХКР для повышения устойчивости стенок скважины практически бесполезно. Механизм данного явления заключается в уменьшении активного объема глинистых пород при воздействии хлорида кальция (осмотический процесс), при этом, чем больше ионов кальция в растворе, тем ниже прочность глин на стенках скважины.

Существует несколько разновидностей ХКР, состав одной из которых приведен ниже, в расчете на 1 $м^3$: вода + 300-400 кг мела + 100-200 кг NaCl + 200-300 кг $CaCl_2$ + 4 кг NaOH + 30 кг крахмала + 100-200 л нефти; при этом добавки NaCl и $CaCl_2$ выбираются исходя из их равновесного состояния, предупреждающего высаливание NaCl, как менее растворимой соли.

3.3.8 Малосиликатные глинистые растворы

Этот тип раствора впервые применен в 1935 г. (США) при бурении неустойчивых глинистых пород натриевого и кальциевого типа. Основными компонентами малосиликатного раствора (МСР), кроме глины и воды, являются силикат натрия (калия) и защитные реагенты. Добавка силикатов Na^+ и K^+ в зависимости от условий применения составляет 2-5%, при этом оказывается крепящее действие за счет образования нерастворимого силиката кальция на поверхности глин, особенно кальциевого типа. Кроме этого, силикаты способствуют повышению термостойкости реагентов на 30-40°С, за счет обволакивания пленкой полимеров, которая затормаживает диффузию кислорода, и тем самым снижает термоокислительную деструкцию.

При переводе исходного раствора в малосиликатный вязкость должна быть 35±5с, pH = 7 и должно быть полное отсутствие поливалентных солей, которые удаляются добавкой кальцинированной соды. Затем вводится 2-5% силиката (на первичные обработки, а при бурении 0.5-1.5%), раствор перемешивается и обрабатывается полимерами.

Следует учесть, что силикаты повышают вязкость и СНС, а КМЦ снижает, поэтому сначала вводится 70-80% расчетного количества силиката, затем КМЦ и остальной силикат и при необходимости понизитель вязкости. Оптимальное pH МСР должно быть 8.5-9.5, а содержание сульфат-иона не более 0.35 г/л, избыток которого, снижающий термостойкость, удаляется добавкой хлорида бария до 0.5%. При заготовке МСР вновь используются следующие рецептуры.

1. Вода + 7% бентонита + 2-5% силиката + 2% КМЦ — 700 + барит до р = 2.2 г/см^3. Термостойкость до 200°С.

2. Вода + 5% бентонита + 26% NaCl + 5% силиката + 2% КМЦ — 700 + барит до р = 2.2 г/см^3. Термостойкость 200°С, может применяться при разбуривании солей.

3. Вода + 7% бентонита + 3-5% силиката +2% гипана + барит до 2.2 г/см^3. Термостойкость до 160°С, использование при разбуривании коллоидных глин нецелесообразно, а избыточное содержание сульфат-иона не влияет на термостойкость.

4. Вода + 7% бентонита + 26% NaCl + 2-4% силиката + 2% модифицированного крахмала. Термостойкость до 120-140°С, используется при разбуривании солевых отложений и чередующихся отложений глин и солей различного состава.

В заключение следует отметить, что по ингибирующему действию на глинистые породы при температуре 200°С и более малосиликатный раствор не имеет аналогов.

3.3.9 Калиевые глинистые растворы

Этот тип раствора был впервые применен в 1963 г. (США) при бурении высококоллоидных глин, реже аргиллитов, с целью их ингибирования за счет снижения набухания и диспергирования, а так-

же направления осмотического процесса из пласта в скважину. Основными компонентами калиевых растворов, кроме глины и воды, являются хлорид калия (KCl), основной носитель иона K^+ гидроксид калия и защитные реагенты. Механизм действия иона калия заключается в том, что его малые геометрические размеры могут свободно проникать в пустоты межпакетного пространства кристаллической решетки, прочно сращивая ее пакеты. Ввиду того, что ион K^+ почти негидратируется, вода не проникает между элементарными пакетами глинистых минералов из-за низкой осмотической гидратации и предупреждает их набухание. В результате постоянного обогащения глин калием меняются минералогический состав и свойства глинистых пород, которые становятся хорошо окристаллизованными слюдами с малой обменной емкостью и слабой гидрофильностью. Содержание иона K^+ в фильтрате пресных растворов при разбуривании монтмориллонитовых глин и аргиллитов должно быть в пределах 30-40 и 15-20 г/л соответственно или (74.535:39.102)·3=5.72% и (74.535:39.102)·4=7.62% KCl (возможно 20%), а в минерализованных 15-20 г/л или 2.86 и 3.81% KCl. Следует учесть, что если в аргиллите больше каолинита, то ингибитором служит NaCl, в других случаях — KCl. Эти ингибиторы при недостаточной эффективности могут использоваться совместно с другими: некоторыми аминами, полигликолями или окисленным битумом. При этом необходимо отметить, что при разбуривании пластичных глин статическая фильтрация калиевых растворов должна быть в пределах 15-20 $см^3$/30 мин., а аргиллитов — 10 $см^3$/30 мин. При фильтрации 2-3 $см^3$/30 мин. искусственно задерживается поступление иона K^+ в породу и эффективность обработки низкая. При вводе 10% KCl содержание ионов калия в растворе увеличится на (39.102·100):74.5 = 51 г. KCl можно заменить органическим веществом — ацетатом калия CH_3COOK.

Добавки KCl>5% вызывают частичное вспенивание бурового раствора, поэтому необходим ввод пеногасителя. В качестве носителя иона K^+ можно использовать калийные удобрения, а в минерализованных растворах двойные и тройные соли, содержащие хлорид калия.

Гидроксид калия применяется для повышения pH, которое должно быть в пределах 8.5-10, а также дополнительного носителя

иона K^+. При разбуривании пластов песчаника с прослоями глины достигается стабилизация частиц при необратимом взаимодействии гидроксильной группы с песчаником за счет образования алюмосиликата калия (цеолита калия) и осаждения его на поверхности глины. Этот осадок предохраняет глину от контакта с пресной водой, а также цементирует подвижные частицы глины в порах песчаника. Гидроксид калия применяется, в основном, в монокалиевых глинистых растворах (впервые в США, в 1977 г.) при его добавке 0.1-1.0%, в которых отсутствует ион Na^+. Так как ион K^+ частично идет на нейтрализацию отрицательного воздействия на глины иона Na^+, содержащегося в полимерах (КМЦ и др.), то применяются только калиевые реагенты, не содержащие ион Na^+ [калий-лигнит (калиевый УЩР), калиевые соли сульфокислоты, КОН, калиевая КМЦ и калиевая полианионная целлюлоза], что дешевле на 25% калиевых растворов. В России данный раствор не применяется из-за отсутствия калиевых полимеров. Вместо КОН в пресных растворах возможно применение карбоната калия (K_2CO_3), а в качестве защитных полимеров могут использоваться все известные реагенты, кроме УЩР. Добавка K_2CO_3 1.5-2.0%, кроме поставки ионов K^+, позволяет удалять избыток поливалентных катионов и значительно предотвращать коррозию металла, вызываемую KCl из-за наличия анионов Cl^- в присутствии кислорода, содержащегося в буровом растворе. При этом интенсивность коррозии в 100 раз меньше, чем при добавках KCl. Это объясняется тем, что при контакте K_2CO_3 с металлической поверхностью бурильных труб образуется нерастворимый инертный карбонат железа ($FeCO_3$), и кроме того, при гидролизе карбоната калия раствор имеет pH =11. При контакте с металлической поверхностью хлорида калия образуется водорастворимая соль $FeCl_2$, в результате чего раствор приобретает pH = 7. Термостойкость калиевых растворов составляет до 200°С. При получении калиевого раствора вновь готовится 5-10%-ная суспензия из бентонитового глинопорошка, затем 5.7-7.6% KCl, 0.1-0.2 КОН, полимер и барит. При переводе пресного, минерализованного (по NaCl), известкового, гипсового растворов в калиевый необходимо достичь вязкости 35±5 с путем добавки воды или водных растворов 10%-ной

концентрации ССБ, оксила, ФХЛС, затем вводится KCl, 0.1-1.0% KOH (NaOH) и полимерные реагенты. В данном случае для повышения pH возможно использование каустической соды, так как исходные растворы содержат натриевые компоненты. Растворы, обработанные УЩР, при переводе в калиевый сначала известкуют путем добавки 0.2-0.3% извести в виде известкового молока, затем вводится оксил или ФХЛС, KCl и полимеры. При наличии высокой структуры добавляются понизители вязкости, хроматы или другие ингибиторы (известь, гипс), а при низкой структуре — биополимеры или пресная суспензия бентонита с высокой вязкостью. При разбуривании аргиллитов при температуре 90°C и гидростатическом давлении 35-50 МПа их осыпание не предотвращается при любом содержании иона K^+. В то же время при температуре 140°C гидростатическом давлении 75-90 МПа и фильтрации 3-4 $см^3$ аргиллиты не осыпаются, по-видимому, из-за высокого давления на стенки скважины. Существует ряд разновидностей калиевых растворов, основные сведения о которых изложены ниже.

Калиево-магниевый глинистый раствор впервые применен в 1978 г. (Россия, Оренбург) с целью предупреждения обвалов высококоллоидных глин и аргиллитов и повышения технико-экономических показателей бурения. В качестве основного носителя иона K^+ используется кристаллический отход титано-магниевого производства, условно названный МИН-1, представляющий собой комплексную соль, содержащую, % : Ca^{2+} = 0.51; Mg^{2+} = 1.7; K^+ = 35.3; Na = 8.16; Cl = 48.82; OH = 2.6; SO_4 — нет; нерастворимые оксиды железа и других металлов — 2.93. В пересчете на хлориды металлов, содержание основных солей составит, %: $CaCl_2$ = 1.41; $MgCl_2$ = 6.66; KCl = 67.3; NaCl = 20.7. МИН-1 хорошо растворяется в пресной воде до р = 1.170 г/$см^3$, а его добавка в пластовую воду йодо-бромно-калиевого или хлормагниевого и другого типа составляет 5-10% в кристаллическом виде, что соответствует 19-35 г/л иона K^+. При использовании воды хлормагниевого типа, концентрация ионов магния должна быть не более 45 г/л, так как его избыток будет подавлять растворимость KCl, NaCl и других менее растворимых солей, способствуя их выкристаллизации. Следует отметить, что при растворении

МИН-1 образуется пена, исчезающая через 2 часа выдержки, поэтому во все типы глинистых растворов МИН-1 вводится только в виде насыщенного раствора 35%-ной концентрации в количестве 25-30%.

Технология приготовления калиево-магниевого раствора при использовании пластовых вод заключается в растворении МИН-1, после исчезновения пены добавляется 0.5-2% каустической соды до получения $СНС_1$ = 15-25 мгс/см^2 и 2% крахмала. При использовании глинистых растворов вводится 0.2-0.5% каустической соды (при необходимости с понизителем вязкости), защитные полимеры до ф = 8-10 см^3/за мин. и, в последнюю очередь, раствор МИН-1, что способствует значительной экономии реагентов. Важной особенностью этого раствора является то, что при разбуривании глин статическая фильтрация поддерживается в пределах 15±3 см^3/30 мин., способствуя не только эффективному креплению стенок скважины, но и повышению механической скорости и проходки на долото в 1.2-3 раза и снижению времени вспомогательных работ в 3.2-5.5 раза. Многолетняя практика использования калиево-магниевого раствора в разнообразных горно-геологических условиях позволила полностью решить проблему обвалов глинистых пород коллоидного типа и частично аргиллитов, поэтому применение только монокалиевых растворов в данных условиях не совсем оправданно. При промывке калиево-магниевым раствором с нерегламентированной фильтрацией обвалы глин такие же как и при промывке глинистыми растворами из-за опережающей диффузии фильтрата в породу, но характер их резко меняется. При этом в желобах появляются крупные куски выбуренной глины, не мешающие особо процессу бурения, а при промывке глинистыми растворами общего назначения отмечается образование сальников, затяжки бурильного инструмента из-за высокой адгезии глинистой корки. Следует отметить, что после добавок МИН-1 не рекомендуется использование фосфатов и кальцинированной соды, в виду образования нерастворимых карбонатов кальция и магния, а термостойкость этого раствора составляет 140°С.

Калиевогипсовый глинистый раствор применяется при разбуривании высококоллоидных и других разностей глин при недостаточной ингибирующей эффективности иона K^+. Для его получения

Таблица 3.3.9

Состав раствора	Расход химреагентов, кг/м^3	
	гипсокалиевый	алюмокалиевый
Бентонит	50-70	50-70
КМЦ-600, 700	10-20	—
Метас, М-14, лакрис-20	—	3.0-5.0
КОН	1.0-3.0	2.0-3.0
KCl	10-30	—
Квасцы	—	2-5
Гипс	до 10	—
Хромпик ($K_2Cr_3O_7$)	—	0.3-0.5
ФХЛС, оксил	10-20	10-20
Утяжелитель	при необх.	при необх.
Нефть, л	100	100
Вода	остальное	остальное

используется калиевый раствор, в который вводится, в последнюю очередь, 1% гипса. Растворимость гипса в растворе KCl увеличивается до 1200 мг/л против 700 мг/л в пресной воде, что способствует дополнительным катионообменным процессам и снижению коагуляции раствора. Регулирование параметров производится теми же реагентами, что и для калиевого и гипсового растворов, при этом обязателен контроль за содержанием ионов K^+ и Ca^{2+}.

Алюмокалиевый глинистый раствор имеет ту же область применения, что и калиевый, и гипсокалиевый глинистые растворы, где носителем иона K^+ являются алюмокалиевые квасцы — $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$, растворимость которых при температуре от 0 до 100°С увеличивается в 50 раз и которые вводятся в виде насыщенного раствора. Так как квасцы содержат в составе соединения алюминия, то образующийся гидроксид алюминия будет адсорбироваться на поверхности глинистых частиц и дополнительно предупреждать их диспергирование. Этот же механизм заложен при использовании алюмината натрия в комплексе с калийными солями. Кроме этого, квасцы, обладая вяжущими, антисептическими и дубильными свойствами, позволяют сохранять эффективность химреагентов при тем-

пературе до 220°С, при pH = 7.5-8.0, в качестве которых могут использоваться все известные полимеры, кроме УЩР. Усредненный состав этих растворов приведен в табл.3.3.9

В заключение следует отметить, что если принять индекс устойчивости глин и проницаемость пласта при промывке инвертной эмульсией с $CaCl_2$ или РУО за 100%, то при промывке калиевым раствором они составляют 90-95% соответственно.

Калиево-известковые глинистые растворы

Частичное крепление стенок скважины и ингибирование коллоидных глин известковыми растворами происходит за счет взаимодействия щелочи и извести с глинами с образованием минерала силикатного типа. Калиевые растворы с KCl относятся к недиспергированным и применяются при разбуривании высококоллоидных глин, но они малоэффективны при разбуривании аргиллитов и вызывают трудности при использовании высокоутяжеленных растворов, причем реакция KCl с глинами обратимая. При использовании KOH реакция с глинами необратимая, и он успешно может заменить NaOH в известковых растворах. Растворы с добавками KOH и извести при pH = 8-9 способствуют большему удалению крупных частиц шлама и меньшей его диспергации, чем при добавках NaOH и извести. Хотя при правильно подобранном соотношении KOH и извести фильтрация выше, чем при добавках NaOH и извести, однако это не влияет на сохранность глинистых пород на стенках скважины (за исключением проницаемых пластов), так как ингибирование глин происходит химическим путем. Калиево-известковый раствор сохраняет свои характеристики при содержании аниона Cl^- до 14%, или при общей минерализации до 22%. Следует отметить, что повышение устойчивости стенок скважины при использовании калиевых растворов и их разновидностей может привести к снижению механической скорости и проходки на долото при расширке скважины и смене породоразрушающего инструмента. Этот тип раствора получают путем ввода в известковый раствор KOH вместо NaOH или готовят вновь с использованием любой вышеприведенной рецептуры калиевых растворов с дополнительным использованием извести.

Ацетаткалиевые глинистые растворы

Этот тип раствора впервые применен в 1986 г. (США) с той же целью, что и другие разновидности калиевых растворов, где основным и вспомогательным носителем иона K^+ вместо хлорида калия, является ацетат калия CH_3COOK. Особенно эффективен ацетат калия в комбинации с KOH и гуматно-калиевым реагентом, а также в безглинистых недиспергирующихся и малоглинистых растворах, обработанных гидролизованным полиакриламидом.

При этом ГПАА выполняет основную функцию ингибитора гидратации, диспергирования и разупрочнения пород. Оптимальная концентрация иона K^+ составляет от 1000 до 3000 мг/л в зависимости от типа разбуриваемых глин (в монтмориллонитовых глинах больше), что составляет от 0.25 до 0.75% ацетата калия (98.1:39.102)·0.3 = 0.75%.

Преимуществами ацетаткалиевого раствора являются:

— отсутствие хлор-ионов, загрязняющих окружающую среду, в связи с чем упрощается утилизация шлама;

— устойчивость стенок скважины выше, чем в хлоркалиевых растворах;

— совместимость со всеми реагентами, а при использовании KCl эффективность их частично или полностью снижается (особенно акрилатов) из-за высаливания.

В итоге по способности ингибирования глинистых пород растворы располагаются в ряд (по убывающей): ацетаткалиевый, калиево-гипсовый, калиевомагниевый, алюмокалиевый, калиевый, гипсовый и т.д.

3.3.10 Глицериновые глинистые растворы

Этот тип раствора впервые применен в 1988 г. (США) для предупреждения обвалов глинистых пород, где их устойчивость достигается с помощью глицерина $C_3H_8O_3$. Глицерин представляет собой безвредную, сильно гигроскопичную вязкую жидкость без запаха, со сладким вкусом, с $\rho = 1.24$ г/см^3. Механизм действия глицерина

связан с поглощением воды и уменьшения ее адсорбции на глинистых частицах. Добавка 10% глицерина по ингибирующей способности эквивалентна 3% KCl, а до 40% значительно превосходит KCl. При бурении более 100 скважин (США) с промывкой глицериновым раствором с $\rho = 1.08 - 2.28$ г/см^3 и глубинах от 1800 до 6700 м, ствол скважин, в т.ч. наклонных, в обваливающихся глинах оставался близким к номинальному. Дополнительным преимуществом глицериновых растворов является отсутствие газовых гидратов при газопроявлениях.

3.3.11 Малоглинистые растворы

Этот тип раствора впервые применен в конце 1950-х годов (США) при бурении толщи карбонатных пород, с целью повышения технико-экономических показателей бурения и частичного сохранения физико-химических характеристик продуктивного пласта. Уже в названии заголовка показано основное направление работ при разработке рецептур данного типа растворов. Так как большинство буровых растворов являются многокомпонентными полидисперсными системами, то вследствие действия гравитационных сил и сил молекулярного взаимодействия между частицами они потенциально кинетически и агрегативно неустойчивы. Их устойчивость связана с процессом гидрофильной коагуляции и как следствие — структурообразования. Коагуляционное сцепление частиц происходит в результате преодоления энергетических барьеров, и его прочность зависит от числа контактов и кристаллохимических свойств глины. Иначе говоря, глинистая суспензия (раствор) тем устойчивее, чем при меньшем содержании глины достигается требуемая прочность структуры, что обусловило разработку и применение растворов с низким содержанием твердой фазы. При этом наблюдениями было установлено, что при замене воды на промывку глинистым раствором резко снижается механическая скорость бурения. Этот факт также послужил толчком для дальнейших исследований, в результате которых было доказано, что механическая скорость бурения снижается по следующим основным причинам.

1. Из-за высокого содержания общей твердой фазы в буровом растворе: при увеличении ее объемной доли на 1% сверх нормы $V_{мех}$ падает на 2.6; 4.8; 6.7% соответственно для барита, шлама и глины. Снижение количества глины с 34 до 30% приводит к увеличению механической скорости бурения всего на 3%, а при низких ее концентрациях, например, с 12 до 8%, об. уже на 9%. Оптимальное содержание глины для такого раствора составляет от 4 до 7%, масс. Как видно из приведенных данных, наибольшее отрицательное влияние на механическую скорость оказывает глинистая фаза, особенно размеры ее частиц. При размере частиц менее 1 мкм $V_{мех}$ кратно ниже, чем при их размере более 1 мкм, причем понизители вязкости (лигносульфонаты) увеличивают содержание частиц в растворе размером менее 1 мкм с 13 до 80%, а акриловые полимеры уменьшают до 6%. По этим причинам механическая скорость бурения при промывке растворами с диспергированной глинистой фазой намного ниже, чем при использовании полимерных растворов с высокой вязкостью и недиспергирующей глинистой фазой при одинаковом содержании глины. Кроме этого, в утяжеленных растворах ($\rho \geq 1.20$ г/см^3) и с высоким содержанием твердой фазы расход химреагентов возрастает в 2-5 раз. Строго говоря, влияние на механическую скорость бурения оказывает не само содержание твердой фазы, а кинематическая вязкость раствора (динамическая вязкость деленная на плотность), измеренная при скоростях сдвига, существующих в насадках долота. Но, чем выше содержание твердой фазы, тем больше кинематическая вязкость, тем меньше механическая скорость бурения.

2. Из-за высокого дифференциального давления (разница между гидростатическим и пластовым давлением), препятствующего перемещению шлама и зависящего от типа долота (при использовании гидромониторных шарошечных долот снижение механической скорости минимально). Такой перепад давления создается избыточной плотностью бурового раствора и является решающей причиной снижения скорости бурения, кроме этого, отрицательное влияние на скорость бурения оказывает давление, удерживающее шлам на забое, которое упрочняет относительно мягкие по-

роды за счет внедрения мелких частиц выбуренной породы. Поэтому неудовлетворительная очистка забоя скважины от шлама является одной из важнейших причин, способствующих снижению скоростей бурения.

3. Из-за сальника на долоте, образующегося при высоких нагрузках при разбуривании высококоллоидных глин, за счет перепада давления, увеличивающегося от воздействия гравитационных сил и адгезии глинистых частиц к металлу.

4. Из-за высокой вязкости и СНС бурового раствора, которые способствуют удержанию шлама во взвешенном состоянии и многократное возвращение его на забой (до 80%), а также низкого расклинивающего действия вязкого фильтрата. Низкая эффективная вязкость способствует высоким скоростям бурения и хорошей очистке забоя от шлама.

5. Из-за низкой мгновенной фильтрации в забойных условиях (<2 $см^3$), чему способствует избыточное количество коллоидной фракции и полимеров в растворе и высокий перепад давления. Поэтому для повышения скоростей бурения мгновенная фильтрация должна быть высокой (≈ 3 $см^3$) при относительно низкой общей фильтрации, что приведет к быстрому выравниванию давления и которая регулируется в основном КМЦ и акриловыми полимерами, вызывающими незначительное диспергирование глин.

В качестве утяжелителей используются водорастворимые соли, мел, сидерит. Барит применять нельзя, так как по размерам он соответствует сводообразующим частицам и закупоривает пласт с потерей проницаемости. Для повышения СНС используются глинистая паста, гидролизованный ПАА и др. Термостойкость определяется свойствами применяемых защитных реагентов, а максимальная плотность, при которой начинается повышение скоростей бурения, должна быть не более 1.20 $г/см^3$, что связано с наличием общей твердой фазы (25%, масс. и менее). Главной проблемой при использовании этих растворов является предотвращение обогащения их выбуренной породой. Для этих целей используется механическая очистка и ввод флокулянтов, которые удаляют только грубодисперсную фракцию (см. гл. 1), а высококоллоидная фракция остается в раство-

ре. При этом добавка флокулянтов допустима только в неутяжеленные растворы, что связано с повышением фильтрации из-за недостатка глинистой (твердой) фазы и частичной потерей реагентов и снижением стабильности, поэтому необходима дополнительная обработка защитными полимерами. Типовая рецептура на первом этапе применения таких растворов, которая актуальна и сейчас, выглядит так: 4-7 % высококоллоидного бентонита + 0.3% кальцинированной соды + 0.5-1.5 % КМЦ (акриловых полимеров) + утяжелитель + смазочная добавка. При использовании, например, полиакриамида готовится раствор ПАА 0.2-0.5%-ной концентрации, в который вводится суспензия бентонита. Обратный порядок смешивания недопустим из-за возможной флокуляции глинистых частиц и необратимого разрушения полимерглинистой структуры. При этом многолетняя практика применения показала их высокую эффективность, где механическая скорость бурения возросла на 20-28%, а проходка на долото на 10-15%. Относительно низкий рост технических показателей работы долот связан в основном с низкой эффективностью работы очистных систем, в связи с чем большая часть выбуренной породы снова попадала на забой. Использование калийных добавок (МИН-1) позволило применять малоглинистые растворы при разбуривании высококоллоидных глин с очень высокой степенью эффективности. За рубежом (США и др.) данный тип раствора применяется при бурении около 30% метража.

3.3.12 Недиспергирующие малоглинистые растворы

Этот тип раствора впервые применен в 1960 г. (США) с целью повышения технико-экономических показателей бурения при разбуривании карбонатных пород и аргиллитов и вскрытии продуктивных пластов. Основная сущность получения таких растворов заключается в порядке ввода типовых реагентов. Если при традиционном способе обработки реагенты вводятся в глинистую суспензию, то в данном случае в раствор полимера вводится глинопорошок с многократным повышением глиноемкости раствора. Этот принцип в России был применен в 1960-х годах в алюминатных

растворах, где смесь ССБ с алюминатом натрия могла принимать 60% глины при удовлетворительных остальных параметрах. В другом случае раствор УЩР с 5% KCl может принять до 40 % глины, а 20 %-ная глинистая суспензия при добавке 3% УЩР с 5% KCl интенсивно загустевает, особенно при повышенной температуре. Но растворы с высоким содержанием глины — прошедший этап в буровых растворах, поэтому при необходимости поддержания структуры вводится глинистая паста, полимеры, биополимеры или модифицированный асбест, являющийся кристаллохимическим аналогом палыгорскита. Механизм заключается в расщеплении асбестовых фибрилл на тончайшие волокна, поверхность которых покрывается прочной коллоидной пленкой из мицелл реагента, устойчивой к агрессивному воздействию. В качестве модификатора асбеста могут использоваться водно-щелочные растворы УЩР, ССБ, фосфатов, ГКЖ-11Н, жидкое стекло, алюминат натрия и др. Важным свойством этих растворов является их псевдопластичность, т.е. при высоких скоростях сдвига происходит снижение эффективной вязкости, а при низких — интенсивное загущение, что приближает эти растворы к воде при истечении из насадок долота. Все это позволяет снизить гидравлические потери, увеличить расход жидкости и энергию струи и будет способствовать повышению скоростей бурения. При использовании полимеров (КМЦ, гипан, метас, М-14, лакрис-20 и др.) можно применять типовую рецептуру для малоглинистого раствора с изменением порядка ввода реагентов, например: раствор КМЦ + 0.3% кальцинированной соды + 5% глинопорошка высококоллоидного в виде пасты + утяжелитель + смазочные добавки. Если вместо КМЦ используются водно-щелочные растворы акриловых полимеров, то кальцинированная сода из рецептуры исключается. При использовании биополимеров БП-92 (Симусан), Робус и др., наиболее распространенная рецептура выглядит так: 0.2-5%-ный раствор биополимера + 5% бентонита (в виде пасты) +3% KCl + утяжелитель + смазочные добавки. При этом добавка KCl вызывает коагуляционное загустевание и связанный с этим рост фильтрации, которая снижается добавками биополимера и при необходимости сульфацелла или КМЦ.

Дополнительные преимущества этого раствора в том, что он позволяет удалять ингибированную глину механическим путем, обладает низкой осмотической гидратацией, высокой несущей способностью в минерализованной среде и инертен к воздействию различных солей. За рубежом (Канада и др.) 90% скважин глубиной до 3000 м бурятся с промывкой недиспергирующими малоглинистыми растворами при температурах до 120°С, основной проблемой которых являются удаление выбуренной породы с помощью различных флокулянтов.

3.3.13 Недиспергирующие безглинистые растворы

Этот тип раствора впервые применен в 1969 г. (США) при бурении толщи карбонатных пород с целью повышения технико-экономических показателей бурения. На первом этапе рецептура состояла из водного раствора высокомолекулярного полимера (КМЦ и его модификаций, акриловых полимеров) с добавкой неорганических коагулянтов для удаления выбуренной породы. Но в связи с отсутствием коллоидноактивной твердой фазы (глины), такой раствор не обладает коагуляционной структурой, коркообразующими и кольматирующими свойствами, поэтому он не нашел дальнейшего распространения. Более эффективной оказалась рецептура на основе гидрогелей различных полимеров, состоящая из водного раствора КМЦ, сульфацелла, ПАА, или биополимера, к которому добавляется комплексообразователь — неорганические соли трехвалентного хрома (хромокалиевые квасцы) $KCr(SO_4)_2\ 12H_2O$ трехвалентного железа, алюминия и др. Приведем состав некоторых рецептур и последовательность их приготовления.

1.В водный раствор сульфацелла 0.5-1.5%-ной концентрации или КМЦ-700-800 1.5-2.0% концентрации добавляется 0.2-0.3% хромовых квасцов 10%-ной концентрации, 0.1-0.3% NaOH, перемешивается и в последнюю очередь — мел, поваренная соль (при необходимости) и смазочные добавки.

2.В 1%-ный гипан добавляется 0,3% хромовых квасцов, остальное по п.1.

3. В водный раствор биополимера 0.2-1.0%-ной концентрации добавляется 0.2-0.3% хромовых квасцов 10%-ной концентрации, остальное по п. 1 без NaOH.

Во всех случаях перед вводом полимеров и биополимеров добавляется бактерицид. Теория структурированных растворов высокомолекулярных полимеров заключается в том, что при взаимодействии последнего с трехвалентной солью образуется комплексное соединение в виде ила, обладающего поперечными связями, и в зависимости от их природы (ионной, ковалентной и т.д.) приобретает устойчивую тиксотропно-коагуляционную структуру с повышенной гидрофильностью. Структурно-механические свойства и фильтрация раствора регулируются добавками биополимера, а температура применения составляет до 120°С при pH = 9-10. Этот раствор обладает очень высокими псевдопластическими свойствами, приближающие его к свойствам воды, в тоже время лишенный многих ее недостатков, что значительно увеличивает технико-экономические показатели бурения, позволяет сохранить коллекторские свойства продуктивных пластов. Основной недостаток этого раствора заключается в трудности регулирования вязкостных свойств при разбуривании высококоллоидных глин. За рубежом (Канада и др.) недиспергирующие безглинистые буровые растворы используются при бурении скважин глубиной до 3000 м.

В 1997 г. (США) впервые применен **безглинистый полимерный** раствор нового поколения «Афроникс», который предназначен для первичного вскрытия истощенных продуктивных пластов с любой проницаемостью (0.012-6.12 мкм^2) и различными градиентами пластового давления, вплоть до 0.15, что в 6 раз ниже гидростатического давления. Уникальная технология получения раствора основана на использовании пузырьков (20-75 микрон) воздуха, называемых афронами, выполняющих роль дисперсной фазы, имеющих прочную двухслойную гидрофобную оболочку из ПАВ и загущенной твердой фазы и воздух внутри под давлением. При этом происходит саморегулирование концентрации афронов в зависимости от содержания полимеров и ПАВ-активаторов, а фильтрация не зависит от времени и давления (норма 30 см^3) и прекращается через 30 сек.

Допустимое содержание Ca^{2+} — 200 мг/л. Срок хранения раствора при 20°С на открытом воздухе 3-4 недели.

3.3.14 Полимерсолевые растворы

Этот тип раствора применяется, в основном, при вскрытии продуктивных пластов со средней и высокой проницаемостью с целью сохранения их физико-химических характеристик и относится к классу недиспергирующих безглинистых растворов. Они состоят из насыщенного раствора NaCl или пластовой воды, 0.3-0.5% каустической соды, 3-4% крахмала, 0.5-1% ССБ (при необходимости, для проявления синергетического эффекта), 0.2-0.5% неионогенного ПАВ (ОП-10 и др., для сохранения проницаемости продуктивного пласта). С этой целью в отдельных случаях полезна добавка сводообразующих частиц (2-3% мела), а также поддержка статической фильтрации в пределах 3-5 $см^3$/30 мин. Температура применения зависит от типа защитных реагентов и колеблется в пределах 30-150°С. При отсутствии крахмала используется КМЦ и его модификации, особенно эффективен сульфацелл.

3.3.15 Растворы электролитов (солей)

Этот тип раствора впервые применен в 1931 г. (США) для снижения осмотического давления между раствором и обваливающимися глинами, а впоследствии стал использоваться при разбуривании солей, заканчивании и глушении скважин и для предупреждении замерзания в зимних условиях. В качестве таких жидкостей используются высокоминерализованные пластовые воды, растворы солей NaCl, KCl, $CaCl_2$, $CaBr_2$, плотность которых приведена в прил. 10, 14.

Впервые в мире (США, 2000 г.) при высоких температурах и давлениях начали применение «цезиевой» пластовой воды с $\rho = 2.2$ г/$см^3$ при отсутствии твердых частиц.

Перед закачкой раствора соли необходимо в обязательном порядке очистить всю циркуляционную систему и скважину пресной

или морской водой для удаления твердых примесей, загрязняющих продуктивный пласт. Если состояние скважины не позволяет провести промывку, то перед закачкой раствора соли вводится не менее 5.0 м^3 буферной жидкости в виде вязкого глинистого раствора.

3.3.16 Гидрогели солей

Этот тип раствора впервые применен в 1966 г. (СССР, Казахстан) при бурении отложений каменной соли с пропластками калийно-магниевых солей и других неустойчивых пород, направления осмотического давления из пласта в скважину, предупреждения замерзания растворов и частичного сохранения физико-химических характеристик продуктивного пласта. Наиболее распространенным является следующий состав гидрогеля: дисперсионная среда может быть представлена насыщенным раствором хлорида натрия или калия, или обоих вместе с содержанием ионов магния 15-40 г/л. В пересчете на бишофит или технический хлорид магния добавка солей составит:

бишофита ($MgCl_2 \cdot 6H_2O$) — (203.31 : 24.31)·15 = 125.4 кг/м^3
(203.31 : 24.31)·40 = 334.5 кг/м^3

технического хлорида магния ($MgCl_2$) —
(95.31·24.31)·15 = 59.8 кг/м^3
(95.31·24.31)·40 = 156.8 кг/м^3

При наличии в разрезе пропластков бишофита или карналлита для приготовления гидрогеля используется насыщенный раствор $MgCl_2$ или обезвоженного карналлита для предупреждения растворения солей на стенках скважины, а бишофит применять можно, но неэкономично, в связи с большим содержанием в нем воды. В качестве носителя ионов магния может использоваться сульфат магния (эпсомит) (120.37:24.31):15 = 74.3 кг/м^3 и 198 кг/м^3 при 40 г/л, воды йодобромного и хлормагниевого типа (впервые в 1975 г., Россия, г. Оренбург), а также каинит $KCl \cdot MgSO_4 \cdot 3H_2O$.

Структурообразователем гидрогелей является каустическая сода или гидроксид калия (KOH), добавка которых составляет 1.5-2.0%. NaOH связывает примерно 1/3 часть ионов Mg^{2+} при их избытке

(40 г/л и более), в результате чего pH гидрогеля выше 7.5-8.0 поднять невозможно. При избытке NaOH (2.5%) и недостатке ионов Mg^{2+} (10-13 г/л), последние связываются полностью, pH повышается до 10-11, но гель образуется частично (1-я стадия), и дисперсная система переходит в типовой высокоминерализованный глинистый раствор с низким значением СНС. Следует отметить, что после ввода в гидрогель защитных коллоидов и других добавок, количество ионов Mg^{2+} в фильтрате также частично уменьшается, по-видимому, за счет адсорбции на поверхности полимеров. Вместо NaOH возможно использование гидроксида кальция в виде известкового молока с ρ = 1.18-1.20 г/см^3 в количестве 2.5-5.0%. Для экономии щелочи и поддержания устойчивой структуры при низком содержании ионов магния и повышенных температурах используется щелочная «затравка» из асбеста (см. гл. 4.3.1), выполняющая роль дополнительного центра кристаллизации.

Стабилизаторами гидрогелей являются крахмал (2-3%), КМЦ и его модификации (1.5-2.0%), причем последний снижает структуру, но повышает термостойкость раствора, а также гидролизованный ПАА.

Теория получения гидрогелей заключается в следующем. При взаимодействии двух и более «несовместимых» электролитов (раствора соли с ионом Mg^{2+} или хлорида магния с щелочью) в результате реакции обменного разложения образуется конденсированная аморфная твердая фаза сначала в виде гидроксида магния — $Mg(OH)_2$, затем переходящая в сложные кристаллогидраты — пятиокисные оксихлориды магния $5MgO \cdot MgCl_2 \cdot 13H_2O$. Следует отметить, что оксихлориды магния могут существовать только при высокой общей минерализации раствора и содержании ионов магния 15 г/л и более, а при низкой минерализации образуется только гидроксид магния и очень трудно поддерживать его структуру. Оксихлориды обладают сильно развитой поверхностью, избыточным запасом свободной энергии и поэтому являются неустойчивыми новообразованиями. При старении они переходят в более устойчивое состояние за счет кристаллизации, т.е. растворения частиц, при этом наступает такой момент, когда прочность структуры раз-

рушается, особенно при повышенной температуре. Чтобы этого не происходило, необходимо «тормозить» процесс образования кристаллов и старение осадка за счет ввода стабилизаторов, придавая тем самым системе внутреннюю постоянную кристаллохимическую активность. Гидрогели обладают высокими псевдопластическими свойствами, т.е. в состоянии покоя структурно-механические свойства увеличиваются за счет роста кристаллов $Mg(OH)_2$ и оксихлоридов и сращивания их друг с другом по принципу коагуляции. Но при малейших сдвиговых напряжениях раствор начинает течь, приобретая некоторые свойства воды, при этом структуру гидрогеля можно классифицировать как кристаллизационно-коагуляционную.

Методика приготовления гидрогеля заключается в следующем. Во всех случаях готовится соленасыщенный раствор с необходимым содержанием ионов магния, куда вводится щелочь в виде концентрированного раствора и перемешивается в течение 2-4 часов до получения θ_1 = 15-25 мгс/см^2 и вязкости 30-40 с и в последнюю очередь понизители фильтрации. Следует отметить, что при вводе щелочи в любой раствор, содержащий достаточно ионов магния (гидрогель) и обработанный понизителями фильтрации, конденсация твердых частиц $Mg(OH)_2$ и оксихлоридов замедляется. При этом повышение вязкости и СНС может наступить только через 1-2 суток при увеличении расхода щелочи. В этом случае полезна предварительная добавка 3-5% $CaCl_2$ для высаливания органических реагентов или замена щелочи известью, так как при взаимодействии $MgCl_2$ с $Ca(OH)_2$ в раствор переходят ионы кальция. При высокой концентрации раствора соли (350 г/л и более) и содержании ионов магния более 40 г/л при добавке щелочи почти мгновенно образуются твердые сгустки оксихлоридов магния, которые необходимо диспергировать. Для предотвращения этого явления необходимо снизить концентрацию ионов магния до 40 г/л путем разбавления, или уменьшить добавку щелочи в 5-10 раз, или использовать щелочную «затравку» 1-4%. Для приготовления гидрогеля возможно использование минерализованного глинистого раствора, куда вводится расчетное количество технического хлорида

Таблица 3.3.16

Плотность бурового раствора, г/см^3	Параметры пласта	
	Глубина залегания, м	t,°C
1.50	800	20
1.61	900	22
1.70	1000	25
1.77	1100	27
1.83	1200	29
1.88	1300	32
1.94	1500	35
2.01	1750	40
2.05	2000	45
2.09	2250	50
2.12	2500	55
2.14	2750	60
2.15	3000	65

магния или обезвоженного карналлита, щелочь и защитные реагенты. Следует учесть, что при использовании кристаллогидратов бишофита и карналлита объем раствора увеличивается в 1.5 раза за счет кристаллизационной воды, а частички глины выполняют роль дополнительных центров кристаллизации, поэтому получение гидрогеля не вызывает особых проблем. СНС и вязкость гидрогелей на поверхности должны быть на 25-50% больше, чем в глинистых растворах, так как при повышенных температурах они резко снижаются из-за преждевременного старения раствора. Другими причинами снижения являются недостаток ионов магния и наличие свободной щелочи, поэтому необходим постоянный контроль за составом фильтрата и периодическая добавка щелочи и свежего гидрогеля.

При сероводородной агрессии образуется слабая сероводородная кислота, растворяющая $Mg(OH)_2$, в результате чего также снижается вязкость и СНС до нуля.

Плотность гидрогелей легко доводится до 2.3 г/см^3, причем до 1.50 г/см^3 лучше утяжелять мелом, так как малые добавки барита разжижают раствор. При использовании флотационного барита,

поверхность частиц которого гидрофобна из-за наличия пленки ПАВ и плохо смачивается гидрофильной средой (гидрогелем), может произойти нарушение стабильности. В этом случае в раствор вводятся лигносульфонаты, частично или полностью высаливающиеся и улучшающие смачиваемость барита. При наличии в разрезе калийно-магниевых солей плотность гидрогеля должна соответствовать данным табл. 3.3.16

Но даже имея требуемую плотность и полное насыщение гидрогеля необходимыми солями, происходит растворение бишофита и карналлита на стенках скважины, если температура забоя скважины превышает 50°С. Поэтому такой разрез лучше вскрывать с промывкой раствором на углеводородной основе. Причем, если плотность гидрогеля на глубине 1200 м должна быть 1.83 г/см^3, то РУО достаточно 1.50 г/см^3. Гидрогель может быть переведен в инвертную (обратную) эмульсию, для чего содержание смазки в нем должно быть 40-50% и 1-3% эмульгаторов (СЖК, СГ и др.).

При использовании гидрогелей, заготовленных из раствора $MgSO_4$, коррозия сплава Д16Т значительно меньше, чем из раствора $MgCl_2$. Добавка КССБ в гидрогелях из $MgSO_4$ увеличивает коррозию ЛБТ, а в гидрогелях из $MgCl_2$ уменьшает, что говорит об участии КССБ в кинетике электрохимического процесса растворения сплава Д16Т. Механизм заключается в том, что в гидрогелях на основе $MgSO_4$, КССБ, имеющая высокую адсорбционную способность, вступает в конкурирующую адсорбцию с компонентами системы, способствующими образованию пассивной пленки (вода, гидроксил-ион) и, вытесняя их с поверхности, облегчает процесс коррозии. В гидрогелях на основе $MgCl_2$ анионы Cl^-, активирующие коррозию сплава, вытесняются с поверхности труб КССБ, уменьшая процесс коррозии.

Преимуществами гидрогелей являются:

— высокие ингибирующие свойства, что позволяет отнести их к недиспергирующим безглинистым растворам;

— улучшенные смазочные свойства;

— сохранение проницаемости продуктивного пласта, так как конденсированная твердая фаза легко вымывается или растворяется HCl;

— сохранение свойств при попадании цементного камня и пластовых вод;

— низкая адгезия и липкость;

— низкое удельное сопротивление по сравнению с поровыми и пластовыми флюидами, что позволяет проводить все виды геофизических исследований;

— ввиду отсутствия глинистой корки, позволяет спускать обсадные колонны при выходе из-под башмака предыдущей колонны более 4000 м;

— имеет высокий коэффициент ликвидации аварий и осложнений; например, на одной из скважин при сломе бурильных труб на глубине 2800 м при забое 3600 м, авария ликвидирована даже без промывки и расхаживания через 6 месяцев простоя; в другом случае в интервале 2800-3600 м (девон) были постоянные проработки по 800 м в течение суток и более и невозможность дальнейшего углубления в связи с обвалом пород; после перехода на гидрогель из пластовой воды и добавке иона K^+, скважина простояла 1.8 года из-за отсутствия обсадных труб, а после возобновления работ бурильный инструмент не дошел до забоя всего 60 м без проработок, при этом полностью исчезли каверны;

— снижение затрат времени и средств на приготовление и обработку раствора;

К недостаткам гидрогелей относятся снижение структурно-механических свойств при температурах 100°С и более, механической скорости бурения и проходки на долото в карбонатных породах, за счет повышения вязкости фильтрата ввиду упорядочения структуры воды хлоридом магния и угнетающего давления, а также интенсивная коррозия при использовании пластовых вод. Следует отметить, что вязкость фильтрата тем больше, чем выше валентность металла водорастворимой соли. Принципиально возможно получение гидрогелей на основе водорастворимых солей железа и алюминия.

Пример. 1 л гидрогеля магния имеет плотность 1.22 г/см^3. Определить его плотность после добавки 15% бишофита для повышения содержания ионов магния.

Решение. 1. Добавка бишофита 15·1000/100 = 150 г
2. Объем занимаемый 150 г бишофита V=p/q=150 : 1.56 = 96.1 см^3
где 1.56 — плотность бишофита.
3.Общий объем 1000 + 96.1 = 1096.1 см^3
4.Общая масса 1000·1.22 + 150 = 1370 г
5.Искомая плотность p = 1370 : 1096.1 ≈ 1.25 г/см^3.

3.3.17 Вода

Вода при бурении скважин применялась еще 600 лет до н.э. (Китай), а промывка водой началась в 1844 г. (США, Франция) для разбавления и транспортировки выбуренной породы, затем при разбуривании устойчивых карбонатных пород с целью повышения технико-экономических показателей бурения. Вода обладает малой вязкостью (15с, или 2мПа·с, или 4.3 Сст, 1 сП3) и плотностью, высокой мгновенной фильтрацией, хорошей смачиваемостью и растворимостью, что способствует эффективному разрушению горных пород вследствие мгновенного выравнивания дифференциального давления под долотом, снижению прочности пород и гидравлических сопротивлений, реализации гидромониторного эффекта и улучшения очистки забоя скважины. При этом проходка на долото повышается на 15-20%, а механическая скорость бурения на 25-40%, снижается расход долот, время и затраты на приготовление и обработку буровых растворов, увеличивается межремонтный период работы турбобуров и другого оборудования. Техническую воду недопустимо применять при наличии в скважине АВПД, нефтегазоводопроявлений, не перекрытых обсадной колонной глинистых и солевых отложений, вскрытых продуктивных пластах. При низких пластовых давлениях иногда допускается вскрытие продуктивных пластов с промывкой морской водой или ее искусственным аналогом, с обязательной добавкой неионогенного ПАВ (ОП-10 и др.).

Минерализация воды позволяет ингибировать глинистые частицы и частично предупреждать загрязнение пласта. Для удаления накапливаемой высокодисперсной выбуренной породы при p>1.0 г/см^3

вводится 0.003% флокулянта (ПАА) в виде раствора 0.1-0.3%-ной концентрации, а для повышения смазочных свойств воды — 0.1-0.2% сульфонола в виде 50-ной концентрации. При переходе с промывки водой на промывку глинистым раствором плотность последнего должна быть минимально допустимой в виду опасности гидроразрыва проницаемых пластов. После глинизации стенок скважины (одно-два долбления) плотность раствора повышается до требуемой.

Примечание: в США впервые создали и в 2000 г. начали применение уникального бурового раствора на водной основе под названием «Ножинавос», который аналогичен растворам на углеводородной основе (инвертным) по смазочному эффекту, термостойкости, обеспечивает тройное ингибирование глинистых сланцев при очень низком катионном обмене, почти не растворяется, может применяться повторно. При этом новый раствор не имеет недостатков РУО, таких как высокая вязкость, невозможность проведения ГИС, низкая механическая скорость (ИБР), пожароопасность, дороговизна, экологическая опасность. В состав раствора входит пять синтетических реагентов: полиамид (ингибитор), ко — полимер (капсулизирует частицы выбуренной породы), ROP(ингибитор, предотвращающий сальникообразование на долоте за счет образующейся пленки ПАВ), ксантам-гум (регулятор реологических свойств), добавки для предотвращения поглощения (низковязкая полианионная целлюлоза, крахмал).

3.3.18. Известково-битумный раствор

Этот тип раствора впервые применен в 1938 г. (США) с целью сохранения истинных физико-химических характеристик продуктивного пласта, а также при вскрытии толщи калийно-магниевых солей при температурах 50°С и более. ИБР относится к эмульсиям II рода (вода в масле) и состоит из следующих компонентов.

Дизельное топливо (летнее и зимнее) — дисперсионная среда, вместо которого может использоваться малоароматичная нефть, содержащая асфальтены от 5 до 10%, парафина до 3.0%, смол до

5.0%, или белые минеральные масла, токсичность которых в 5 раз меньше.

Битум (остаток после отгонки из мазута масляных фракций) состоит из нейтральных смол и асфальтенов и используется для снижения фильтрации и повышения структурно-механических свойств раствора. При температурах до 80°С могут использоваться любые сорта битума, выше — только высокоокисленный, ввиду приобретения раствором битума свойств ньютоновской жидкости (истинный раствор). Вместо битума частично или полностью могут использоваться органофильные глинопорошки при бурении калийно-магниевых солей, а при вскрытии продуктивных пластов они загрязняют пласт и снижают его проницаемость. Применение органофильных глинопорошков исключает из рецептуры эмульгаторы. За рубежом (США и др.) понизителем фильтрации является смесь гуматов аммония, получающаяся при взаимодействии четвертичных аминов с щелочным раствором бурого угля. При этом реагент эмульгирует воду, а на вязкость влияет незначительно.

Барит используется только флотационного и гравитационного способа производства, а модифицированный не пригоден, так как его поверхность гидрофильна и не поддается устойчивой гидрофобизации ПАВ.

Известь используется негашеная, активностью не ниже 50%, с целью регулирования структурно-механических свойств и повышения термостабильности ИБР. Количество извести для связывания свободной воды подсчитывается по формуле

$$Q = 3.11 V в/а, \text{ г}$$

где 3.11 — постоянный коэффициент;

V — объем раствора, $м^3$,

в — содержание воды в ИБР;

а — содержание активного оксида кальция в негашеной извести, %.

При этом образующаяся при гашении известь-пушонка $Ca(OH)_2$ взаимодействует с омыленными щелочью полярными компонента-

ми битума, которые частично гидрофобизируют поверхность извести и снижают межфазное натяжение. Реакция идет по схеме

$$CaO + H_2O \rightarrow Ca(OH)_2,$$

т.е. 56 кг CaO связывает 18 кг воды, или 1 кг воды присоединяет 3.11 кг CaO, а для полного удаления 1% (10кг) воды из 1м^3 ИБР необходимо 31.1 кг 100%-ной активности CaO.

Известь гасится значительно быстрее в 1-5%-ных растворах NaCl и $CaCl_2$, а ее соотношение с битумом составляет от 1:1 до 4:1 в зависимости от качества извести.

Сульфонол является эмульгатором, пластифицирует коагуляционную структуру битумного олеогеля, гидрофобизирует поверхность твердой фазы (барита и извести), понижает межфазное натяжение на границе «вода-масло», препятствует флокуляции твердой фазы и обеспечивает равномерное распределение компонентов ИБР. В качестве гидрофобизаторов глины и песка могут использоваться амиды, амидоамины, имидазолины и их соли.

Вода предназначена для гашения извести, требуемое количество которой рассчитывается по формуле

$$в = Q \cdot a/3.11,$$

где Q — количество негашеной извести, кг;

а — активность извести, в долях единицы.

Технология приготовления ИБР состоит из подготовительных работ, заготовки раствора и закачки его в скважину. Подготовительные работы включают чистку всех резервуаров, монтаж автономной системы циркуляции (помимо скважины), устройство системы подогрева, осмотр вышки, талевой системы, противовыбросовой установки, КИП, освещения, проведение необходимых сварочных работ (корыта под ротором и подсвечником, наращивание всасов до 150 мм от дна емкости для уменьшения объема «мертвого» пространства, метки через 10 см в емкости с всасами и др.), установка обтиратора под ротором, искрогасителей на выхло-

пах, монтаж принудительной системы охлаждения штоков дизельным маслом, герметизация желобной системы и емкостей для предотвращения попадания атмосферных осадков и воды, ревизия всей запорной арматуры растворопроводов и их опрессовка, установка на машинных ключах сухарей с точечным касанием, приобретении комплекта обмедненного шанцевого инструмента, рытье специального амбара для захоронения шлама, дополнительные противопожарные мероприятия, инструктаж буровой бригады, обустройство лаборатории и т.д.

Методика заготовки ИБР и закачки его в скважину заключается в следующем. В гидромешалку набирается дизельное топливо (нефть), вводится оксид кальция (негашеная известь активностью не ниже 50%) в течение 3-х часов с параллельной добавкой от 2/3 до 3/4 расчетного объема воды (ввиду наличия влаги и воды в реагентах) и 3/4 сульфонола. После разогрева смеси до 65°С вводится битум (12-20% от объема дизельного топлива), и после его растворения ИБР откачивается в рабочие приемы. После заготовки 2-3-х порций ИБР гидромешалка очищается от примесей, которые составляют 40-45% (зависят от активности извести). Такими порциями готовится полный объем рабочих приемов и по циклу «приемы-насосы-манифольд-АППЖ-4» вводится оставшаяся 1/4 часть сульфонола и барит. Закончив процесс приготовления ИБР, в насосах устанавливают новые резиновые элементы и заменяется грязевый шланг. Перед заменой глинистого раствора в случае длительного простоя, скважину необходимо проработать для удаления глинистой корки. Перед закачкой ИБР вводят буферную жидкость из расчета не менее 200 м (около 10-12 $м^3$) по стволу скважины. При плотности ИБР выше 1.4 $г/см^3$ для полного удаления глинистых частиц закачивается 15-20 $м^3$ воды с добавлением 1% сульфонола, затем дизельное топливо с 1% сульфонола, которое при выходе из скважины используется для приготовления ИБР. При плотности ИБР до 1.4 $г/см^3$ закачивается только дизельное топливо 10-12 $м^3$ с сульфонолом. После замены глинистого раствора в скважине выравнивают свойства ИБР, определяют содержание воды, и если оно более 2%, обрабатывают известью и сульфонолом.

Регулирование свойств ИБР

1. Плотность. Для повышения плотности ИБР на несколько сотых долей расчетное количество барита вводят без дополнительных добавок других реагентов. При плотности р=2.0 г/см^3 и выше в ИБР вводят 12-20% дизельного топлива и 1.0-1.5% сульфонола от расчетной дополнительной массы барита. Для снижения плотности ИБР вводят по циклу неутяжеленный ИБР, плотность которого может колебаться от 1.08 до 1.19 г/см^3. Следует учесть, что плотность ИБР при обычных пластовых температурах и давлениях будет больше на 0.012-0.06 г/см^3, чем водный раствор, при одинаковых плотностях этих растворов на поверхности, в связи с большей сжимаемостью нефти, чем воды.

2. Вязкость и СНС. Эти показатели увеличиваются при избытке битума, извести, барита, выбуренной породы за счет испарения дизельного топлива (нефти). Их снижение производят добавкой дизельного топлива (нефти), причем нефть снижает в большей степени СНС, чем вязкость, дизельное топливо — наоборот, а в зимних условиях полезна добавка 1-3% Т-80. Вязкость и СНС могут повыситься также при избытке воды и недостатке сульфонола, снижение которых производят добавками сульфонола. В процессе бурения СНС раствора снижается вследствие выпадания барита или извести при недостаточной их гидрофобизации, а также уменьшения концентрации битума. Для повышения СНС вводится сульфонол, битум и известь, но в последние годы за рубежом для этих целей созданы нефтерастворимые полимеры, которые могут взаимодействовать иногда с глиной и выбуренной породой. Во всех случаях необходимо соблюдать правило: вводимая в ИБР твердая фаза предварительно гидрофобизируется сульфонолом, так как негидрофобизованные частички извести и барита будут отлагаться на внутренних и наружных стенках бурильных и обсадных труб, уменьшая их проходное сечение. Как правило вязкость ИБР значительно выше, чем вязкость буровых растворов на водной основе, что наглядно показано ниже.

Вязкость глинистого раствора, с	35	45	50
Вязкость ИБР, с	80	100	240

Таблица 3.3.18

t,°C	T, с	Q, мгс/см^2
20	540	6/27
40	235	10/30
60	120	22/40
80	70	32/87

Зависимость условной вязкости и СНС ИБР плотностью 1.75 г/см^3 от температуры показана в таблице 3.3.18.

3. Фильтрация. Регулируется добавками битума или сульфонола при недостаточном содержании последнего в ИБР, а также свежим ИБР с нулевой фильтрацией.

4. Термостабильность. Термостабильность ИБР составляет до 200°С и для ее повышения вводится сульфонол и твердая фаза. Причиной недостаточной стабильности ИБР может быть попадание воды с образованием эмульсии. При содержании воды до 2% она находится в растворе в молекулярно-связанном с ПАВ (мыла СЖК) и высокоокисленным битумом состоянии. При большем содержании глобулы воды увеличиваются, и она переходит в эмульгированное состояние, при этом на поверхности глобул образуется защитная пленка из молекул ПАВ и коллоидных частиц битума, утончающаяся при повышенной температуре. Избыточную воду во всех случаях удаляют добавками извести, в 2.5-3.0 раза меньше расчетных, так как пропорционально извести добавляют другие компоненты. При попадании 5-10% воды ИБР обрабатывают 5-10% дизельного топлива (нефти), 1.0-1.5% сульфонола от массы барита и баритом. При попадании 20% и более воды ИБР разбавляют свежим раствором (до 30% от объема), вводят 10-15% дизельного топлива, 1.0-1.5% сульфонола и барит. Допускается избыточную заэмульгированную воду выделять с помощью деэмульгаторов (диссолван и др.) и откачивать насосом. При приготовлении ИБР плотность и объем исходного раствора будут отличаться от расчетного значения, ввиду удаления различных примесей (25-30%), что необходимо учитывать при расходе материалов и химреагентов. Существует несколько разновидностей ИБР, одна из которых содержит гидроксид натрия, служа-

щий дополнительным структурообразователем вследствие перехода в коллоидно-дисперсное состояние омыляемых смол и частично асфальтенов. Состав рецептуры:

1м^3 дизельного топлива (нефти) + 900 кг извести негашеной + 300 л воды + 76 кг СЖК + 300 л NaOH 50%-ной концентрации + 1.76 м^3 смеси мазута с дизельным топливом.

ИБР-2, в котором используется смесь эмульгаторов, содержит в 3 раза меньше битума и извести, имеет пониженные структурно-механические свойства, но недостаточно стабилен при повышенных температурах.

Преимуществами ИБР являются:

— сохранение проницаемости продуктивного пласта;

— предотвращение гидратации породы;

— высокая стабильность;

— снижение крутящего момента;

— низкий расход раствора и его многократное использование;

— низкая коррозия, ввиду присутствия извести, продуктами реакции которой с H_2S и CO_2 являются сульфиды и бисульфидные соли CaS и $Ca(HS)_2$, а также негидратирующийся карбонат кальция ($CaCO_3$) с образованием свободной воды.

Недостатками ИБР являются:

— высокая пожароопасность;

— отсутствие закупорки трещин;

— загрязненность;

— трудность проведения каротажных работ, ввиду низкой электропроводности ИБР;

— низкие скорости бурения при нулевой фильтрации, а при равных плотностях и реологических свойствах РУО и глинистых растворов одинаковы.

— высокие структурно-механические свойства при пониженных температурах, что создает избыточные гидравлические сопротивления;

— токсичность некоторых компонентов;

— трудность определения поступления газа, ввиду его повышенной растворимости.

Приводим расчет рецептуры ИБР.

Исходные данные:

— интервал бурения — 4235-4700 м
— диаметр скважины — 190 мм
— объем скважины — 200 м^3
— объем раствора в запасе — 200 м^3
— плотность раствора — 1.30 г/см^3

За основу расчета принимается лабораторная разработка и фактический расход компонентов ИБР по 5 скважинам.

Расход компонентов по рецептуре на 1 м^3 ИБР:

Дизельное топливо	348 кг : 0.825 =	422 л
Известь	350 кг : 2.3 =	152 л
Вода	132 кг : 1.0 =	132 л
Сульфонол	23 кг : 1.15 =	20 л
Битум	75 кг : 0.990 =	76 л
Итого:	928 кг	802 л

Плотность исходного ИБР равна $\rho = \frac{P}{V} = \frac{928}{802} = 1.16$ г/см^3

Расход утяжелителя $Q = V_р \cdot \rho_у \cdot \frac{\rho_х - \rho_{исх}}{\rho_у - \rho_х} = \frac{1.30 - 1.16}{4.15 - 1.30} = 163$ кг

Расход компонентов с утяжелителем:

928+163/802+39 = 1091/841 = 1.30 г/см^3

Расход компонентов на 1 м^3 ИБР:

Дизельное топливо	(422·1000):841 = 503 л или 415 кг·1.3 = 539.5 кг
Известь	(152·1000):841 = 181 л или 416 кг·1.3 = 540.8 кг
Вода	(132·1000):841 = 155.7 л или 155.7·1.3 = 202.4 кг
Сульфонол	(20·1000):841 = 23.8 л или 27.8 кг·1.3 = 36.1 кг
Битум	(76·1000):841 = 90.5 л или 89.5 кг·1.3 = 116.3 кг
Барит	(39·1000):841 = 46.0 л или 191 кг·1.3 = 248.3 кг
Всего:	1000 л или 1295 кг

Примечание: 1. 1.3 — коэффициент потерь.

2. Для получения общего расхода всех реагентов полученные цифры умножить на 400 м^3.

В полученный раствор поступило 10% воды, как убрать лишние 7%?

В соответствии с реакцией $CaO + H_2O \rightarrow Ca(OH)_2$ на гашение 560 кг извести 100%-ной активности требуется 180 л воды. Но фактически активность извести составляет, например 70%, тогда расход воды составит (70·180): 100= 126л.

Определяем расход компонентов:

Известь	(560·70): 126 = 311 кг или 135 л
Дизельное топливо	(311·348):350 = 309 кг или 375 л
Битум	(311· 75):350 = 61.6кг или 67.3 л
Сульфонол	(311·23): 350 = 20.4 кг или 17.7 л
Барит	(311·928):350 = 824 кг или 195.5 л

Общий объем добавок составит 790 л, а исходный объем 1 м^3 ИБР увеличится в 1.79 раза.

Фактический средний расход реагентов по 5 скважинам на 1 м^3 ИБР плотностью 1.24-1.40 г/см^3 составил:

Дизельное топливо	580 кг или 703 л
Известь	560 кг или 243 л
Сульфонол	24 кг или 21 л
Битум	130 кг или 131л
Барит	631 кг или 152 л
Вода	50 кг или 50л

Битумно-асбестовый раствор

Этот тип раствора также относится к растворам на углеводородной основе и впервые применен в 1984 г. (Россия, г. Оренбург), с целью сохранения истинных физико-химических характеристик продуктивного пласта. БАР состоит, в основном, из тех же компонентов, что и ИБР, но вместо извести используется асбест марки П-6-30 и флотореагент Т-80. При этом состав наиболее эффективных рецептур на 1м^3 дизельного топлива (нефти) выглядит так:

1. Дизельное топливо + 20% высокоокисленного битума + 1.5% сульфонола + 3% асбеста + барит.

2. Нефть + 15-20% битума + 0.5-1.0% Т-80 +0.75-1.5% асбеста + барит.

3. Нефть + 10-15% битума + 1% Т-80 + 0.5% сульфонола + 1.0-1.5 асбеста + барит.

Подготовительные работы включают тот же перечень, что и для ИБР, а технология приготовления БАР заключается в следующем. В летних условиях в рабочие приемы заливается 2/3 объема дизельного топлива (нефти), через АППЖ-4 по циклу вводится битум до получения фильтрации 0-1 $см^3$/30 мин. Затем при циркуляции добавляется половина расчетного количества Т-80 или сульфонола и асбест до появления статического напряжения сдвига не менее 3/5 $мгс/см^2$, после этого добавляется остальная часть ПАВ и барит до необходимой плотности. В зимних условиях при отрицательных температурах битум вводится в виде нефтебитумной пасты (НБП), которая готовится в глиномешалке путем последовательной добавки 2 $м^3$ нефти (дизельного топлива), 1тонна битума (1 контейнер). Смесь перемешивается 7 ч, добавляется нефть (дизельное топливо) до 4 $м^3$, перемешивается 1 час и откачивается в рабочие приемы до получения фильтрации 0-2 $см^3$/30 мин. Во всех случаях добавку асбеста в целях лучшего диспергирования лучше производить в виде асбесто-щелочной смеси, которая готовится путем последовательной загрузки в глиномешалку 2.5 $м^3$ дизельного топлива, 125 л NaOH 50%-ной концентрации, 0.5-1.0 тонна асбеста, перемешивать 4 ч и вводить по циклу. Модификаторами асбеста могут быть различные амины 0.1-0.5%-ной концентрации и ГКЖ-11Н. После заготовки полных рабочих приемов, скважина переводится на БАР по той же технологии, что и ИБР и затем готовится остальной объем раствора. При внедрении этого раствора на одной из скважин в интервале бурения 3254-3578 м при забое 3270 м произошло поступление пластовой воды 18%, убрать которую с помощью деэмульгатора диссолвана не удалось. Удаление воды производили путем набора в гидромешалку по 10 $м^3$ нефти и исходного обводненного раствора. Затем в глиномешалке заготовили НБП и отдельно 50%-ный раствор сульфонола с $\rho = 1.18$ $г/см^3$ и вводили в каждую гидромешалку 4 $м^3$ НБП, 100 л (0.25%) сульфонола и 12% извести 70%-ной активности. После удаления воды до 3% скважину пробури-

ли до проектной глубины и получили дебит нефти в 2 раза больше, чем при промывке глинистым раствором на соседних скважинах. При этом расход реагентов составил: нефть — 439 м^3; барит — 201.4 т; битум — 125.6 т; СМАД-1 — 13.2 м^3; асбест — 7.2 т; известь — 205 т.

Регулирование свойств БАР

При повышении вязкости вводится нефть, а фильтрации — Т-80, сульфонол или высокоокисленный битум. При снижении вязкости и СНС добавляется асбест, а плотности — барит. В обоих случаях перед вводом асбеста и барита вводится Т-80 или сульфонол с целью гидрофобизации твердой фазы. При попадании воды более 3% (норма до 3%) избыток удаляется несколькими методами.

1. Разбавление исходного раствора свежим БАР с нулевым содержанием воды при незначительном повышении общего содержания воды (до 5%).

2. Связывание воды (более 5%) путем ввода негашеной извести с активностью не менее 70%.

3. Смещение химического равновесия путем ввода некоторых электролитов с высокой гигроскопичностью и последующей откачкой выделившейся воды цементировочным агрегатом (воды более 5%), но этот вопрос недостаточно изучен.

Преимущества БАР в основном те же, что и ИБР, но дополнительно:

1. Низкие структурно-механические свойства, способствующие уменьшению гидродинамических сопротивлений и улучшению промывки забоя скважины.

2. Меньшая токсичность.

Недостатки БАР те же, что и ИБР, но термостойкость раствора составляет 65-80°С, которую можно повысить добавкой НТФ, МАС-200, АМ-5.

3.3.19 Инвертные эмульсии

Этот тип раствора применен впервые в 1960 г. (США) с целью закачивания скважин с низкими пластовыми давлениями и разбу-

ривании каменной соли с пропластками калийно-магниевых солей. ИЭ также относятся к растворам на углеводородной основе (обратные эмульсии II рода) , типовая рецептура которых состоит из воды, дизельного топлива (нефти, Т-80, Т-92), неорганической соли и утяжелителя. Что такое инвертная эмульсия? Например, при использовании ИБР, представляющего собой эмульсию II рода «вода в масле», дисперсной фазой является битум и другие компоненты, и когда в него поступает более 20% воды, получается обратная эмульсия «масло в воде». В этом случае вода является основной дисперсной фазой, регулирующей структурно-механические свойства ИЭ, которая насыщается водорастворимыми хлоридами Ca^{2+}, Mg^{2+}, Na^{+} с различной степенью минерализации для снижения ее активности. Причем, ранее считалось, что активность водной фазы бурового раствора должна соответствовать активности воды в породе, но наука и практика доказали: устойчивость ствола не нарушается, если вода из пород переходит в буровой раствор.

При этом растворы $CaCl_2$ и $MgCl_2$, имеющие активность 0.29 и 0.19 соответственно, повышают структурно-механические свойства ИЭ, но первый сохраняет неизменной фильтрацию, а второй — увеличивает. Содержание воды в ИЭ может колебаться от 20 до 80%, но наиболее эффективным считается от 50 до 60% (в США разработана рецептура ИЭ на олигамидной основе,обладающая повышенной электро- и термостабильностью при соотношении «нефть-вода» 20:80, фильтратом которых является нефть). Эмульгатором является полиэтиленимин (заменитель эмультала), а также натриевые и кальциевые мыла СЖК, омыленные щелочью, где наличие солей (NaCl, $Al_2(SO_4)_3$ и др.) существенно не изменяет их поверхностную активность. При этом их молекулы имеют одновременно водо- и нефтерастворимую группы в первом случае и две органические группы, соединенные с центральным ионом кальция, растворимые в воде. При смешении этих мыл с водой получается обратная эмульсия. Обязательным условием является перемешивание эмульсии, с целью разбивания воды на мелкие капельки, которые могут легко диспергироваться в нефти. Наибольшей устойчивостью обладают «бронированные» эмульсии, коалесценции которых препятствует

структурно-механический барьер межфазного адсорбционного слоя, армированного твердым эмульгатором (органоглины, мел и нефтерастворимые ПАВ). Структурообразователем ИЭ являются нефтерастворимые ПАВ до 2% и органоглина, с ростом концентрации которой агрегативная устойчивость возрастает, а фильтрация и напряжение пробоя снижается. Методика приготовления ИЭ довольно проста и заключается в следующем. При наличии ИБР достаточно внести в него 20% и более минерализованной воды, при необходимости эмульгатор и дизельное топливо (нефть). При этом, концентрация воды при плотности ИЭ 1.2 г/см^3 составляет 42%, а при 2.0 г/см^3 — 18%. При заготовке ИЭ вновь готовится смесь дизельного топлива (нефти), эмульгатора и ПАВ и раствор соли, который вводится в углеводородную смесь. Не допускается ввод углеводородной жидкости в воду, так как может образоваться непрокачиваемая паста. При использовании утяжеленных ИЭ содержание эмульгатора увеличивается на 0.1-0.2% для полной гидрофобизации барита, а соотношение фаз должно быть 50:50 (наименьшая вязкость), после чего добавляется остальная вода. Регулирование свойств ИЭ сводится, в первую очередь, к контролю стабильности, внешними признаками потери которой является видимое разделение фаз, появление воды или эмульсии в фильтрате, «вспучивание» в приемных емкостях, резкое снижение вязкости, не повышающееся при добавке воды. Эти явления происходят при повышенной температуре (100°С и более) и недостатке эмульгатора, ввиду того, что ИЭ являются лиофобными, термодинамически неустойчивыми системами, не способными к самостоятельному диспергированию. При этом происходит коалесценция (слияние) капель, потеря агрегативной устойчивости, не зависящей от поверхностного натяжения на границе раздела фаз и разделение фаз. Устойчивость ИЭ к коалесценции оценивается по условной величине напряжения пробоя, под воздействием которого в эмульсии появляется ток утечки (0.6-1.0 мА), фиксирующий изменения в ИЭ только в конкретный момент измерения. Этот параметр зависит от объемного заполнения эмульсии водной фазой и будет иметь высокие значения (>100В) для малоконцентрированных эмульсий и низкие значения (<100В) —

для высококонцентрированных. Устойчивость эмульсии снижается также при добавке глины, утяжелителя, попадании выбуренной породы с гидрофильной поверхностью, особенно при температуре >70 °С. Поэтому при снижении напряжения электропробоя менее 100 В ИЭ обрабатывают эмульгатором 0.2-0.3%. К обращению фаз и потере стабильности приводит наличие глины более 20%, поэтому необходим контроль за ее содержанием, а также конкуренция эмульгаторов различной природы за межфазную поверхность. При повышении фильтрации более 0.5см^3/30 мин. и появлении воды в фильтрате в эмульсию добавляется ПАВ (ОП-10 и др.). Вязкость и СНС снижается дизельным топливом (нефтью), сульфатом натрия, растворенным в растворе соли при использовании эмульсии на основе ИБР, а повышается раствором соли и пресной водой. Термостойкость типовой ИЭ составляет 80°С и для ее повышения вводят негашеную известь, органобентонит, ОП-10 или МАС-200, АМ-5, НТФ. Последние добавки являются эффективными структурообразователями ИЭ ввиду их развитой удельной поверхности.

Типовая рецептура термостойкого ИЭ выглядит так: вода — 40%, дизельное топливо (нефть) — 60%, ОП-10 — 4%, CaO — 2%, бентонит 3-5%. Очень эффективным эмульгатором, способствующим повышению термостойкости до 170°С, является эмульсин ЭК-1 и алкилированные кубовые остатки алкилдиметиламинов, добавка которых как и всех компонентов ИЭ при повышении плотности снижается. При этом напряжение пробоя составляет более 200 В. Преимуществами ИЭ является более высокое сохранение коллекторских свойств продуктивных пластов и повышение скорости бурения по сравнению с глинистыми растворами, меньшая пожароопасность (эмульсии, содержащие более 30% воды, не поддерживают горение), меньшая стоимость и загрязненность по сравнению с ИБР, а недостатками — трудность регулирования свойств при повышенных температурах и дефицит высококачественных компонентов, пониженная устойчивость керна (14 г против 1000 г в ИБР). В странах запада метраж пробуренной с промывкой ИЭ составляет 5-10%, а в Северном море — 50%.

3.3.20 Аэрированные растворы

Этот тип раствора впервые применен в 1932 г. (Россия) при бурении роторным способом, а турбинным способом в 1953 г. (Россия, США), с целью предупреждения и ликвидации катастрофических поглощений, вскрытия низкопроницаемых продуктивных пластов при низких градиентах давления в условиях устойчивого ствола скважины и отсутствия водопроявлений. Аэрированные растворы представляют собой низкоконцентрированные дисперсные системы, дисперсионная среда которых представлена жидкостью (основной несущий агент), а дисперсная фаза — сжатым воздухом (вспомогательная роль). Эти растворы занимают промежуточное положение между жидкими и газообразными очистными агентами. В качестве жидкости может использоваться любой буровой раствор, в т.ч. на углеводородной основе, а при вскрытии продуктивных пластов — дополнительно ПАВ. Аэрация раствора производится механическим или химическим путем при температурах до 100°С и 50°С соответственно. При механической аэрации дополнительно устанавливаются компрессора с аэрирующим устройством, обвязкой насосов, герметизацией устья с установкой обратного клапана. При химической аэрации не требуется установка дополнительного оборудования, растворы более устойчивы, вязкость и СНС хорошо регулируются. Они обладают коркообразующими свойствами, по сравнению с растворами, аэрированными механическим путем. Рецептура химически аэрированных растворов состоит из жидкости, пенообразующего ПАВ (сульфонол или сульфонат 2.5-10%-ной концентрации до 0.1-0.2% в пресных растворах), или другие ПАВ, в зависимости от типа аэрируемой жидкости, а также структурообразователи (каустическая сода 0.1-0.2% или кальцинированная сода 0.5-2.5%). Правильность выбора ПАВ проявляется в непрерывной скорости истечения раствора из выкидной линии при стабильном давлении на стояке, что свидетельствует о равновесии столбов жидкости в трубном и затрубном пространстве. Если давление пульсирует, то неудачно выбрано ПАВ или недостаточное его количество в

растворе. Применение химически аэрированных растворов осложняет снижение подачи насосов, вынужденных работать на сжимаемой жидкости. Любая аэрация позволяет регулировать плотность жидкостей от 0.1 до 1.0 г/см^3 и тем самым снижать или увеличивать гидростатическое давление на забой. В сочетании с лучшей очисткой забоя и охлаждением долота это обеспечивает при турбинном способе бурения увеличение механической скорости бурения и проходки на долото. Важно, чтобы процесс аэрации протекал бесперебойно, так как от этого зависит эффективная очистка забоя. Все эти факторы зависят от степени аэрации α, т.е. от соотношения газовой и жидкой фаз при нормальных температуре и давлении:

$$\alpha = Q_в/Q_{б.р.},$$

где $Q_в$ — расход воздуха от 14 до 56.5 м^3/мин., приведенный к нормальным условиям; $Q_{б.р.}$ — расход бурового раствора.

Следует учесть, что 3.5-5.0 объемов газовой фазы при повышенном давлении (200-300 кгс/см^2) может раствориться, а при минерализации и повышенной температуре растворение значительно уменьшается. Степень аэрации находится в пределах 10-40, но наиболее оптимальная 25-30, т.е. смешиваются 25-30 объемов жидкости и 1 объем воздуха. Если основной целью является увеличение механической скорости бурения, то степень аэрации должна быть максимальной, обеспечивающей наибольшее снижение гидростатического давления на забой. При бурении водоносных пластов степень аэрации необходимо снижать для увеличения противодавления, а для предупреждения и ликвидации поглощений степень аэрации зависит от величины расчетной плотности. Технология получения аэрированных растворов механическим путем заключается в спуске бурильных труб, где под верхней трубой устанавливается обратный клапан для предупреждения разбрызгивания раствора при наращивании. Затем герметизируется устье съемным уплотнением, создается циркуляция жидкости, открывается задвижка, и компрессорами подается воздух. Кроме того, перед началом работ по аэрации раствора необходимо, чтобы выкидная линия имела небольшой

уклон и была большого диаметра для улучшения стока и снижения скорости выходящего из скважины потока аэрированного глинистого раствора. При этом обязательна установка у устья деаэратора под углом 45°, с целью разделения воздуха и жидкости и снижения степени сжатия раствора при работе насосов. При использовании аэрированной воды деаэратор не нужен, так как деаэрация происходит при выходе жидкости из скважины. В ряде случаев перед подъемом бурильных труб воздух вытесняется из раствора для предупреждения различных осложнений. Следует учесть, что при одинаковой подаче стандартного глинистого раствора и аэрированной жидкости, турбобур воспринимает нагрузку на 3-6 тонн больше во втором случае, вследствие работы при расширении воздуха, но КПД турбобура при увеличении степени аэрации и глубине скважины более 2500 м снижается на 30-40%. При исходной плотности раствора 1.18 г/см^3 и содержании в нем 10% воздуха (газа) плотность вспененного раствора составит: 1.18·10/100 = 0.118, тогда 1.18 — 0.118 = 1.06 г/см^3.

Определить интенсивность вспенивания можно по формуле

$$\Gamma = 100 - (1 - \frac{p_2}{p_1}), \%,$$

где Г — содержание воздуха, %, определяемое прибором ПГР-1;

p_2, p_1 — плотность исходного и вспененного раствора, г/см^3.

Преимуществами аэрированных растворов являются:

— повышенная скорость бурения ввиду низкого гидростатического давления;

— лучшее сохранение коллекторских свойств продуктивного пласта по сравнению с глинистыми растворами;

— повышенная гидравлическая энерговооруженность турбобура даже при уменьшенной подаче насосов;

— снижение затрат на ликвидацию поглощений.

Недостатками аэрированных растворов являются:

— усложнение технологической схемы буровой и увеличение энергозатрат в связи с установкой компрессоров;

— необходимость обвязки и герметизации устья скважины;

— трудность регулирования свойств;

— повышение коррозионного износа вследствие окислительного действия кислорода воздуха, особенно в минерализованных растворах, которое устраняется добавкой извести;

— низкое качество образцов керна;

— снижение гидромониторного эффекта в долотах со стандартными насадками, диаметр которых необходимо уменьшать.

3.3.21 Пены

Этот тип раствора впервые применен в начале 1960-х годов (США) с целью удаления пластовых вод, поступающих в ствол скважины в процессе бурения с продувкой забоя воздухом, при бурении многолетнемерзлых пород, катастрофическом поглощении и скважин большого диаметра, при освоении нефтяных и ремонте эксплуатационных скважин с истощенными пластами, где пластовое давление составляет 0.3-0.8 гидростатического. Пена представляет собой высококонцентрированную низкодисперсную систему, состоящую из ячеек-пузырьков воздуха с расходом от 2.8 до 8.5 $м^3$/мин. (дисперсная фаза), разделенных пленками жидкости (непрерывная дисперсионная среда). Кроме этого в состав рецептуры входит пенообразующее ПАВ (натриевые и калиевые соли насыщенных и ненасыщенных высших жирных кислот, алкилсульфаты, алкиларилсульфонаты) и оксиэтилированные высшие жирные спирты. Наиболее высокой пенообразующей способностью обладают растворы анионоактивных ПАВ (сульфонол до 0.5% и др.), которые эффективно понижают величину поверхностного натяжения и являются гидрофобизаторами твердой фазы. Соотношение воздуха и раствора ПАВ составляет от 100:1 до 300:1. Из неорганических соединений наибольшее пенообразование дают фосфаты (тринатрийфосфат до 0.3% и др.) Пенообразующую способность ПАВ значительно улучшают стабилизирующие добавки (КМЦ, ПАА, биополимеры до 0.2-1.0%) за счет повышения дисперсности и устойчивости пены, при этом повышается вязкость растворителя (воды) и замедляется процесс ее истечения из пленок. Механизм получения пены заклю-

чается в следующем. Ориентированные в сторону жидкой фазы (воды) полярные группы (ПАВ) гидратируются и образуют вокруг пузырька воздуха прочное кольцо гидратной оболочки, которая, обладая упругими свойствами, препятствует коалесценции пузырьков газа при их столкновении. При этом молекулы ПАВ, адсорбировавшись на поверхности раздела фаз «жидкость-газ», понижают межфазное поверхностное натяжение. Устойчивая пена в отличие от суспензий и эмульсий обладает механическими свойствами, приближающими ее к твердым телам, поэтому ее прочность можно измерять по законам упругой деформации. При образовании трехфазных пен (аэрированный глинистый раствор + ПАВ) КМЦ иногда не применяется, так как глинистые частицы являются хорошими стабилизаторами. Пенообразующую способность анионоактивных и катионоактивных ПАВ и вязкость значительно снижают повышенная температура и давление, присутствие поливалентных солей и нефти. Неионогенные ПАВ (ОП-10 и др.) меньше подвержены влиянию солей и нефти, но зато их пенообразующую способность снижают добавки глины. Пенообразующая способность неионогенных ПАВ при 40°С увеличивается, а при 100°С равна нулю, а анионоактивных ПАВ возрастает при температурах до 90°С (в США создан ПАВ для бурения скважины глубиной 6000м при температуре более 200°С с промывкой пеной). Несущая способность пены в 7-10 раз больше чем воды и возрастает с уменьшением объемной доли жидкости. При этом очистка забоя скважины от шлама происходит в результате гидродинамической силы потока в сочетании с эффектом флотации шлама. На пути от устья до забоя пена является пластической сжимающейся жидкостью при содержании воздуха 60-96%, а от забоя до устья — расширяющейся, вследствие увеличения размеров пузырьков при снижении давления и последующего увеличения своего объема. Одновременно выделяется часть растворенного воздуха, изменяется густота пены, скорость струи и структурная вязкость, а концентрация пенообразователя за 1 цикл циркуляции составляет 40-60% от первоначальной. Плотность пен достигает от 0.03 до 0.3 г/см^3. Поскольку пены обладают низкой теплопроводностью, то их используют при разбуривании многолетнемерзлых пород с до-

бавкой не более 10% NaCl, если больше, то происходит размораживание породы. Следует учесть, что в зависимости от условий применения, состав пены будет различным, но во всех случаях ее консистенция должна быть такой, как крем для бритья. Технология промывки при заканчивании скважин с использованием пен, предусматривает обязательное пеногашение на поверхности перед очередной закачкой в скважину для повышения КПД работы буровых насосов. Существует физико-механический, химический, акустический и термический способы пеногашения, из которых наиболее эффективны два последних.

Устойчивость пены проверяется несколькими способами:

— временем существования ее единичного объема или столба;

— временем истечения из пены 50% жидкости;

— временем начала истечения жидкости из пены.

Во всех трех случаях, чем больше время, тем выше устойчивость пены. Преимущества и недостатки пен в основном те же, что и для аэрированных растворов. В настоящее время разработаны и эксплуатируются генераторы пены (США), с помощью которых на поверхности в соответствии с рецептурой готовится пена и закачивается в скважину. В России разработаны самогенерирующиеся пенные системы, использующиеся при освоении скважин, где при химической реакции образуется большое количество тепла и газообразного азота, который равномерно и самопроизвольно вспенивает жидкость в скважине, а также не имеющие аналогов газобустерные насосы, позволяющие многократное использование пены.

3.3.22 Воздух

Этот тип промывочного агента впервые применен в 1932 г. (США) с целью предупреждения поглощений и поступления пластовой воды в продуктивный горизонт, вскрытия низкопроницаемых, с небольшим градиентом давления продуктивных пластов, отсутствия или недостатка воды и северных районах. Рецептура состоит из сжатого сухого воздуха (дисперсионная среда) и водяного пара (конденсата, дисперсная фаза) в соотношении от 2000÷3000:1. Вме-

сто воздуха, способного создать взрывоопасные условия при подземном окислении углеводородов, могут использоваться азот и природный газ, расход которых составляет от 56.5 до 85 $м^3$/мин. Состояние двухкомпонентной системы определяется в основном давлением, температурой и влажностью воздуха, которая зависит от времени года, района работ и непостоянна даже в течение суток. Азот используется в зонах потери циркуляции с целью регулирования плотности, а в смеси с воздухом при вскрытии продуктивных пластов на глубинах 2000-5000 м, так как благодаря получению инертной смеси устраняется опасность взрыва. При использовании природного газа его пропускают через газоочиститель для удаления избыточной воды. Газообразные агенты применяются только в устойчивом стволе скважин, но нет проблем и при наличии неустойчивых пород, если разрез «сухой», т.е. отсутствуют водопроявления. При поступлении воды происходит слипание частиц породы, образование сальников на стенках бурильных труб и скважины и шламовой пробки в затрубном пространстве. При этом подача воздуха на забой прекращается и происходит прихват бурильных труб. Предупреждение попадания воды и ее удаление производится с помощью различных влагопоглотителей (стеарата цинка или кальция и др.), а также применением кольматации истинными растворами, добавкой пенообразующих ПАВ при допустимом поступлении воды не более 120 л/ч (при использовании ПАВ расход воздуха увеличивается на 20-30%). Технология промывки с использованием газообразных агентов заключается в прямой циркуляции воздуха или газа со скоростью движения в затрубном пространстве 15 м/с, с установкой на нагнетательной газовой линии редукционного клапана, регулирующего расход газа, спускных кранов и влагоотделителей. Газ, выходящий из скважины, сжигается в выкидной линии, а при повторном использовании предварительно очищается от шлама и влаги в сепараторах и фильтрах. Такая же схема при использовании воздуха, только в верхней бурильной трубе устанавливается обратный клапан, для предотвращения перелива, а устье герметизируется превентером или специальным герметизирующим устройством со съемным уплотнением. После окончания долбления, проверяется гер-

Таблица 3.3.22.1

Растворимость газообразных агентов

Наименование	Молекулярная масса	Растворимость газа (мл) в 1 л	
		воды	суспензии
Азот	28.02	16.0	14.0
Кислород	32.00	31.0	26.2
Воздух	28.96	18.7	15.9
Метан	16.04	33.0	28.0

Таблица 3.3.22.2

Теплопроводность и удельная теплоемкость некоторых материалов

Материал	Удельная теплоемкость, Дж/(кг·К)	Коэффициент теплопроводности, Вт/(м·К)
Сухой воздух	1	0.025
Пресная вода	4180	0.60
Нефть	1700-1900	0.11-0.13
Буровые растворы	1600-4180	0.58-0.65
Сталь	480	35-50
Цемент	780	1.05
Глины	780-980	1-2
Карбонатные породы	700-1000	1.4-2.7
Соли	860	4.5-5.5
Граниты	800-1100	1.9-3.2

метичность обратного клапана и производится осторожный подъем бурильных труб при открытой выкидной линии, для предотвращения их выброса из скважины при наличии высоких пластовых давлений. При наличии нефтегазопроявления и опасности выброса скважина заполняется стабилизированным раствором из запасных емкостей. После окончания подъема при влажных бурильных трубах и стенках скважины производится их сушка сжатым сухим воздухом (газом). При вынужденных остановках бурения и скоплении нефти в скважине последняя вытесняется буферной жидкостью из воды, воздуха и ПАВ. Преимущества и недостатки газообразных агентов в основном те же, что и пен. В таблицах 3.3.22.1 и 3.3.22.2 приведены:

растворимость газообразных агентов в воде и глинистой суспензии, теплопроводность и удельная теплоемкость некоторых материалов.

Примечание: 1. Удельная теплоемкость бурового раствора снижается с увеличением содержания глины.

2. При плотности раствора 1.2 г/см^3 удельная теплоемкость должна быть в пределах 3100-3200 Дж/(кг·К), что составляет 75% от удельной теплоемкости пресной воды.

3. Практикой доказано (США), что нерентабельная разработка отдельных месторождений становится рентабельной, при использовании для промывки газа (воздуха) и пены.

Количество всегда является функцией качества

Автор

ГЛАВА 4

МАТЕРИАЛЫ И ХИМРЕАГЕНТЫ

4.1 ГЛИНЫ И ГЛИНОПОРОШКИ

4.1.1 Минералогия глин и ионный обмен

Из общего объема осадочных пород на долю глинистых приходится около 70%. Глинистые породы составляют значительную часть разреза бурящихся скважин во многих нефтегазоносных районах, но даже там, где толща глинистых пород невелика, они оказывают большое влияние на условия бурения. Глины возникли в результате разложения вулканических пород и пепла и состоят из глинистых минералов, а также минералов обломочного (слюда, кварц, полевые шпаты и др.) и химического (карбонаты, сульфаты и др.) генезиса. Впервые они начали применяться для приготовления глинистых суспензий в 1901 г. (США).

В химическом отношении глины представляют собой водные алюмосиликаты. Наиболее важными их свойствами являются пластичность, набухаемость, гидрофильность и способность диспергироваться в воде на мельчайшие частицы, которые зависят от минерального состава. Этими свойствами обладают, в первую очередь, глины смектитовой группы, состоящие из минерала монтмориллонита, а также гидрослюд, каолинита и ряда других. Такое сочетание групп минералов встречается в скважинах до глубины 1000 м, исключая зону вечной мерзлоты, до 2000 м преобладают аргиллитоподобные глины, состоящие из минералов монтмориллонит-коалинитовых групп, ниже почти обезвоженные аргиллиты и полностью обезвоженные алевролиты. Аргиллиты представляют собой глины, подвергшиеся действию высоких давлений, температур и других факторов катагенеза (стадия жизни породы), имеют низкую пористость и не размокают в воде. Они сложены минералами каолинит-гидрослюдистой группы, которые при дальнейшем воздействии горногеологических условий превращаются в глинистые сланцы. Алевролиты занимают промежуточное положение между тонкозернистыми песчаниками и аргиллитами и

характеризуются очень низкой пористостью и также не размокают в воде.

По минералогическому составу глины делятся на несколько групп, отличающихся друг от друга химическим составом и структурой кристаллической решетки, наиболее важными из которых являются монтмориллонит (название получено от французского г. Монморийон, где эта глина была впервые получена в 1874 г.), каолинит, гидрослюда, палыгорскит. К монтмориллонитовым минералам относятся также сапонит, нонтронит, вермикулит; к каолинитовым — каолинит, накрит, галлуазит, диккит, аноксит, энделлит; к гидрослюдистым — гидромусковит, иллит; к палыгорскитовым — сепиолит, аттапульгит, палыгорскит.

Монтмориллонит ($Al_2O_3 \cdot 4SiO_2 \cdot H_2O$) имеет слабые связи между слоями, и его кристаллическая решетка может сильно набухать при проникновении молекул воды между кристаллами. При этом давление набухания настолько велико, что частицы глины разделяются на мелкие агрегаты и даже отдельные единичные слои, увеличиваясь в объеме в 8-14 раз. В связи с этим многократно увеличивается удельная поверхность частиц (до 900 $м^2/г$), что значительно повышает их коллоидную активность.

Каолинит ($Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot H_2O$) имеет сильную водородную связь между слоями, препятствующую разбуханию кристаллической решетки и проникновению молекул воды между пакетами. Основная поверхность частиц адсорбирует небольшую часть замещаемых катионов, поэтому такие глины плохо диспергируются в воде. Удельная поверхность составляет 20-80 $м^2/г$.

Иллит относится к группе гидрослюд, для которых характерна сравнительно высокая коллоидальность, обменная емкость и гидратация с некоторым увеличением объема, а также хорошие адсорбционные свойства. Они занимают промежуточное положение между монтмориллонитовыми и каолинитовыми минералами и имеют удельную поверхность 400-500 $м^2/г$.

Палыгорскит состоит на 80-90% из минерала палыгорскита (аналог в США — аттапульгит, используется с 1936 г.), а также сепиолита, монтмориллонита и др. Палыгорскит отличается от других глин

строением минералов, состоящих из пучков игольчатых пластинок, распадающийся при перемешивании в воде на отдельные узкие пластинки. В палыгорските очень мало замещенных катионов, поэтому поверхностный заряд на частицах невелик. Реологические свойства суспензий палыгорскита в большей мере зависят от механического взаимодействия между длинными тонкими пластинками, чем от электростатических сил между ними. Палыгорскит отличается также высокой гидрофильностью, обладает способностью одинаково хорошо диспергироваться как в пресной, так и в минерализованной воде независимо от степени минерализации. При этом обеспечиваются устойчивая вязкость и СНС суспензии без увеличения фильтрации при воздействии гипса, хлористого кальция, магния и др., за счет неупорядоченной структуры, которая захватывает воду, и большой площади поверхности для адсорбции полярных молекул воды. Солестойкость палыгорскитовых глин объясняется высоким содержанием кристаллогидратов силиката магния и незначительным присутствием ионов калия и натрия. Так в 10%-ной суспензии, насыщенной NaCl, отстой аскангеля составляет 60%, а палыгорскита — только 1%. Через 1сутки эти же суспензии дают 72 и 22% отстоя соответственно. 15%-ные суспензии палыгорскита даже через 1сутки не дают отстоя и имеют нетекучую вязкость. Палыгорскитовые глины в растворе NaCl 1-3%-ной концентрации «связывают» больше воды, чем в пресной воде. Фильтрация палыгорскитовой суспензии достаточно велика, что обусловлено рыхлым строением их фильтрационных корок, но при засолонении в отличии от других глин она уже не возрастает. Для палыгорскитовых глин характерны замедленные пептизация и размокание. Попытки форсировать их механическим диспергированием приводят к повреждению пластинок и кристаллической решетки. Поэтому более эффективно диспергирование в водной среде путем продолжительного перемешивания. К солестойким минералам относится и сепиолит — аналог палыгорскита, обладающий еще большей устойчивостью к воздействию солей. Он хорошо диспергируется в пресной и минерализованной воде, термостоек в растворах (>200°С). Лучшее Кармозерское месторождение палыгорскитовых глин России находится в Пле-

сецком районе Архангельской обл. с выходом раствора 15 $м^3$/т и насыпной массой от 0.9376 до 1.085 г/$см^3$, а также Калино-Дашковское в Подмосковье и Борщевское месторождение в Калужской обл.

Кроме перечисленных групп минералов в глинах содержатся в различных количествах оксиды железа (например Fe_2O_3), щелочных металлов (Na_2O, K_2O), щелочноземельных металлов (CaO, MgO), присутствие которых во многом определяет свойства глин. Оксиды металлов связаны с глинистыми минералами различно. Часть их может входить в состав глинистых минералов, замещая оксиды алюминия, их другая часть связана с глинистым веществом слабее и представляет собой обменные основания. Одним из определяющих признаков является отношение SiO_2:R_2O_3 (где R-Al, Fe). Это отношение колеблется для минералов монтмориллонитовой группы от 4 до 7, каолинитовой — от 2 до 3, гидрослюдистой — от 3 до 4, палыгорскитовой — от 2.1 до 2.5. Атомы кремния и алюминия, входящие в кристаллическую решетку глинистых минералов, могут быть замещены другими атомами, причем не обязательно с одинаковой валентностью. Если присутствуют два иона с разной валентностью, то предпочтительнее адсорбируется ион с более высокой валентностью в следующем порядке: $H^+ > Ba^{2+} > Sr^{2+} > Ca^{2+} > Cs^+ > Rb^+ > K^+ > Na^+ > Li^+$ (справедлив не для всех глинистых минералов). Ион водорода адсорбируется очень сильно, поэтому pH оказывает значительное влияние на катионобменные реакции. В этом случаи частицы глины для компенсации ненасыщенной валентности адсорбируют из водных растворов катионы, т.е. происходит обмен катионов. Каждая глина обладает определенным количеством обменных катионов: вполне определенной обменной емкостью (ОЕ). Последняя выражается количеством миллиграмм-эквивалентов обменных катионов, содержащихся в 100 г сухой глины. Емкость катионного обмена некоторых глинистых минералов по Р.Е. Гриму колеблется в следующих пределах (мг.экв/100г):

Каолинит 3-15
Галлуазит $2H_2O$ 5-10
Иллит 10-40
Сепиолит-аттапульгит 20-30

Галлуазит 40-50
Монтмориллонит 80-150
Вермикулит 100-150

Около 80% ОЕ монтмориллонита и иллита приходится на базальные поверхности. У каолинита большая часть ОЕ приходится на разорванные связи у ребер кристаллов. При этом, чем выше ОЕ, тем выше коллоидная активность глины, т.е. ее качество. В глинистых минералах обменными катионами являются Ca^{2+}, Mg^{2+}, K^{+}, Na^{+}, H^{+}, NH_4^{+}, из которых к основным относятся натрий и кальций, поэтому глины получили соответственно название натриевых и кальциевых. Независимо от состава обменного комплекса все глины в различной степени являются гидрофильными.

Существует простой экспресс-метод качественного определения типа обменного комплекса глин. Если при добавке к глинистой суспензии с вязкостью 25 с кальциевой ССБ или УЩР происходит загустевание или разжижение, то глина в основном натриевого типа, и наоборот, если происходит разжижение и загустевание — глина в основном кальциевого типа.

4.1.2 Коллоидность глин

Коллоидность глин определяется частицами, размеры которых изменяются от мельчайших видимых только под микроскопом, до молекулярного уровня (глинистая суспензия). Большинство природных глин имеют размеры частиц менее 0.01 мм, при этом чем больше коллоидных фракций и меньше размеры глинистых частиц, тем лучше свойства буровых растворов. Частицы глины благодаря малому размеру удерживаются во взвешенном состоянии бесконечно долго в результате броуновского движения воды. При этом скорость осаждения и вязкость зависят от поверхностных явлений (удельной поверхности и поверхностной активности), которые происходят за счет электростатической неуравновешенности молекул в поверхностном слое частиц. Коллоидная активность зависит от удельной поверхности, меняющейся в зависимости от формы частиц и их поверхностной энергии. Коллоидные частицы обычно составляют не-

Таблица 4.1.2

Выбор глин по коллоидности

Плотность суспензии, кг/м^3	Коллоидность глины	Выход глинистого раствора, м^3/т
<1060	Высококоллоидная	10-18
1061-1150	Коллоидная	4-9.9
1151-1300	Среднеколлоидная	3-3.9
1301-1400	Малоколлоидная*	1.6-2.9
>1400	Тяжелая	>1.6

* При использовании малоколлоидных глин глинистый раствор целесообразно готовить на водном растворе УЩР 10%-ной концентрации с добавкой 0.5-0.9% кальцинированной соды (или 3.3-5.5% к навеске глины).

большую долю в твердой фазе, но оказывают большое влияние на свойства бурового раствора ввиду своей высокой активности. Коллоидность является основной характеристикой, определяющей выход раствора из 1тонны глины при вязкости суспензии 25±1с, и приблизительно оценивается по данным табл. 4.1.2.

Более точно качество глин оценивается по коэффициенту коллоидальности, где дисперсность глин в суспензии определяется по предельной величине адсорбции органического красителя-метиленовой сини (МС). МС адсорбируют частицы глины размером, в основном, менее 1 мкм. При этом установлено, что 1 г коллоидных частиц Саригюхского бентонита в среднем адсорбирует 59.0 см^3 МС. Эта величина принята в качестве эталона при сравнительной оценке активности глин и твердой фазы буровых растворов. Критерием качества глин и глинистых минералов является коэффициент коллоидальности (К), характеризующий относительное содержание активного коллоидного комплекса глин в условиях наиболее полного диспергирования и представляющий собой отношение величины адсорбции МС 1 г исследуемой глины к величине адсорбции МС 1 г коллоидных частиц Саригюхского бентонита.

$$K = \frac{B}{59},$$

где В — величина адсорбции, см^3/г.

Для определения величины адсорбции МС, исследуемой глиной, взвешивается 1 г измельченной глины (с точностью до 0.01 г) с учетом влажности, помещается в колбу, добавляется 15см^3 3%-ной перекиси водорода (только при определении коллоидных частиц в буровом растворе, с целью нейтрализации влияния химреагентов), 0.5 см^3 5 н. раствора серной кислоты (14 см^3 концентрированной серной кислоты вливается в 50 см^3 дистиллированной воды и разбавляется водой до 100 см^3, с целью засечь конец титрования) и кипятится 4 мин. в колбе с обратным холодильником. После охлаждения добавляется 35 см^3 дистиллированной воды, перемешивается и титруется раствором МС (2.225 г МС растворяется в 150 см^3 дистиллированной воды и разбавляется водой до 500 см^3). При полном сорбировании МС глиной капля, взятая из колбы, оставит на фильтровальной бумаге желтый круг, с резко очерченной границей и прозрачной водой. Титрование ведется до тех пор, пока от капли на фильтровальной бумаге не появится голубой ореол от избытка МС. Если после взбалтывания колбы в течение 2 мин. и нанесения контрольной капли ореол не исчезнет, титрование закончено.

При определении содержания коллоидных частиц в буровом растворе используется формула:

$$K = BV,$$

где V — объем метиленовой сини для титрования, мл;

B — расчетный коэффициент, зависящий от того, в каком соотношении необходимо получить результат (масса/объем-B_1 или объем/объем-B_2);

$B_1=100/KV=100/(59\cdot2)=0.85$; $B_2=100/KVp_r=100/59\cdot2\cdot2.6=0.33$

V — объем бурового раствора для титрования (2 мл), мл;

p_r — плотность глины, г/см^3.

При использовании тяжелых растворов или с малым содержанием твердой фазы добавка МС может составить только часть миллилитра, в связи с недостатком коллоидных частиц.

В табл.4.1.2.1 приведены коэффициенты коллоидальности некоторых глин, где показано, что бентонитовые глины I и II сорта с

Таблица 4.1.2.1

Наименование глины		Адсорбция МС, $см^3/г$	К
Черкасская	I сорт	44.0	0.75
	II сорт	36.0	0.61
Саригюхская	I сорт	46.0	0.78
	II сорт	35.0	0.60
Огланлинская		30.0	0.51
Нефтеабадская		10.5	0.18
Куганакская		20.0	0.34
Альметьевская		21.0	0.35
Дружковская		10.5	0.18
Палыгорскитовая		28.0	0.47

обменной емкостью более 80 мг.экв/100 г имеют K>0.6, а гидрослюдистые и каолинитовые глины с обменной емкостью менее 36 мг.экв/100 г имеют K<0.3. С увеличением «К» выход раствора и коэффициент набухания увеличиваются, а глиноемкость уменьшается. Добавки различных химреагентов значительно изменяют коэффициент коллоидальности.

Значительное снижение коллоидальности глин происходит при наличии всего 0.1% электролитов-коагулянтов $Na_2Cr_2O_7$, $Ca(OH)_2$, $CaCl_2$, $Al_2(SO_4)_3$, $CaSO_4$ и др. и в меньшей степени NaCl, Na_2SO_4, $MgCl_2$ и др. Например, при увеличении добавки NaCl от 1 до 3% коллоидальность глины снижается, а при большей концентрации NaCl почти не меняется.

4.1.3 Определение выхода раствора

В соответствии с ГОСТ 25796.1 — 83 выход раствора определяется по вязкости суспензии с нормированной массовой долей глины. Для этого берется одна из навесок 20, 25, 34, 52, 86 г бентонитовой или палыгорскитовой глины, высушиваемой до 6 — 10 и 16 — 25% соответственно, 60 и 110 г каолинит-гидрослюдистой глины, высушиваемой до 6-10% и размалывается до размера частиц не более 10 мм. В стакан смесительной установки «Воронеж-2» наливают 400 $см^3$ холодной воды, насыпаются навески бентонитовой и као-

Таблица 4.1.3.1

Показания шкалы вискозиметра	Навеска бентонитовой и палыгорскитовой глины, г					Выход раствора, $м^3/т$
	20	25	34	52	86	
Угол закручивания пружины по шкале,°	≥80	>80	>80	>80	>80	>20
	<80	≥80	>80	>80	>80	16 – 19.5
	<80	<80	≥80	>80	>80	12 – 15.5
	<80	<80	<80	≥80	>80	8 – 11.5
	<80	<80	<80	<80	≥80	5 – 7.5
	<80	<80	<80	<80	<80	до 4.5

Таблица 4.1.3.2

Показания шкалы вискозиметра	Навеска каолинит-гидрослюдистой глины, г		Выход раствора, $м^3/т$
	60	110	
Угол закручивания пружины по шкале,°	>80	>80	>7.0
	<80	≥80	4.0-6.5
	<80	<80	до 3.5

линит — гидрослюдистой глины, а палыгорскитовой глины в 400 $см^3$ насыщенного раствора хлорида натрия с плотностью 1.20 $г/см^3$. Затем суспензии перемешиваются на 2-й скорости 20 и 30 мин. соответственно. Если получается пастообразная масса, то они выбрасываются, и анализ повторяется с меньшей навеской глины. При низкой вязкости суспензий берется большая навеска глины, а при относительно нормальной вязкости суспензии оставляются в покое на 16-20 часов. После этого суспензии перемешиваются в течение 15 мин., заливаются в контейнер прибора ВСН-3 до риски, снова перемешиваются при частоте вращения 600 $мин.^{-1}$ до достижения устойчивого показания шкалы прибора. Если при этом показания шкалы прибора более 200, испытание прекращается, так как угол закручивания пружины будет заведомо больше 80°. Выход раствора определяется по табл. 4.1.3.1, 4.1.3.2.

Недостатками этого метода являются процесс сушки, где нет простой методики сушки до конкретной влажности, а также залипание мельницы палыгорскитовой глиной при помоле с ее влажно-

стью 16-25%. Это вынуждает последнюю подсушивать до влажности 8-12%, что снижает выход раствора.

При использовании местных карьерных глин для приготовления буровых растворов существует довольно эффективная методика определения выхода раствора, предусматривающая получение вязкости 25±1 с с последующим расчетом выхода раствора по плотности. Для этого берется два объема 400 $см^3$ холодной воды, добавляется 60 и 110 г любой глины на сухое вещество с учетом влажности, перемешивается на установке «Воронеж-2» на 2-ой скорости в течение 20 мин. и оставляется в покое на 16-20 часов. При нетекучей вязкости проба разбавляется водой, перемешивается 15 мин. и замеряется вязкость. Если она больше 25±1 с, то суспензия с навеской 60 г разбавляется водой до постоянной вязкости 25±1 с. Замеряются все остальные параметры, а суспензия с навеской 110 г выбрасывается. Затем к суспензии с вязкостью 25±1 с добавляется 0.5 — 0.9 % кальцинированной соды к общему объему суспензии или 3.5 — 5.5 % к навеске глины, перемешивается 1 час и замеряется вязкость. Если она больше 25 с, то разбавляется водой. Замеряются все параметры и рассчитывается выход по плотности по формуле

$$B = 0.63/(\rho_p - 1).$$

Если вязкость не изменилась после добавки кальцинированной соды (25 с), то это характеризует наличие большого количества катионов кальция или натрия, подавляющих процесс обмена катионов. Следует отметить, что выход раствора при использовании этих методик примерно одинаков, но в последнем случае исключается время на сушку глины.

Существует экспресс-метод определения выхода раствора, предусматривающий добавку пробы любой глины массой 60 и 110 г в кипящую воду. Суспензия перемешивается 15 мин., охлаждается до комнатной температуры, доводится до постоянной вязкости 25±1с и замеряются все параметры.

4.1.4 Гидратация и набухание глин

Все глинистые минералы адсорбируют различное количество воды и в большей степени монтмориллонит за счет слабых связей и набухания кристаллической решетки. Адсорбция воды внутри обменного слоя вызывает эффективное набухание глинистой структуры, так как молекулы воды оттесняют слои до тех пор, пока в пространстве, содержащем один слой атомов натрия или кальция, не окажется четыре и более молекул воды. Для натриевого монтмориллонита это расстояние (между базальными поверхностями) может увеличиваться до 800% после гидратации, для кальциевого бентонита всего на 34%. Отдельные пластины глины также адсорбируют воду на своих наружных поверхностях, где она удерживается электростатическим притяжением распавшихся атомных связей (кристаллическое набухание). Известно также осмотическое набухание, где концентрация катионов между слоями частиц больше их концентрации в основной массе раствора. Поэтому вода втягивается в межслоевое пространство ввиду разницы в концентрации электролита, раздвигает слои с набуханием последних. Осмотическое набухание по сравнению с кристаллическим приводит к большому увеличению общего объема. Например, натриевый монтмориллонит при кристаллическом набухании адсорбирует около 0.5 г воды на 1 г сухой глины, и его объем удваивается, а при осмотическом набухании он адсорбирует около 10 г воды на 1 г сухой глины, т.е. его объем возрастает в 20 раз (об осмосе см. гл.6). Каолинитовые глины гидратируются и набухают в воде плохо, поэтому суспензии из них неустойчивы. Гидрослюдистые и палыгорскитовые глины занимают промежуточное положение. Гидратация и набухание глин зависят также от соотношения свободной и связанной воды, ее минерализации, щелочности и температуры. Установлено, что чем больше связанной воды, тем меньше набухают глины, при этом связанная вода теряет растворяющую способность. Вода, содержащая различные минеральные соли, резко снижает гидрофильность глин и количество связанной воды. Так у 3%-ных

суспензий аскангеля при добавке 0.1% NaCl содержание связанной воды снижается до 7.4%, при добавке 0.5% NaCl — до 3.4%, а при 10% NaCl в связанном виде находится лишь 1.72% всей воды системы. В кислых и сильно щелочных средах содержание связанной воды также невелико, при этом глины очень плохо набухают и распускаются. При повышенной температуре количество связанной воды уменьшается в 1.5 раза, а процесс набухания возрастает в несколько раз. Увеличения количества связанной воды, снижения набухаемости и повышения прочности глин можно достигнуть путем специальных добавок некоторых электролитов. Следует учесть, что предельная гидратация глины наступает при ее влажности около 20%, включая адсорбционно связанную воду, но эта вода не является дисперсионной средой.

4.1.5 Определение набухания глин

Набухание глин чаще всего оценивается по увеличению объема пробы, измеряемой прибором ПНГ, который состоит из цилиндра с перфорированным днищем, поршня со штоком, крышки с индикатором часового типа, мерного устройства, состоящего из стакана со скобой и термометра. На дно цилиндра укладывается листок фильтровальной бумаги, на которой равномерно насыпается 4 г глинопорошка (глины) и накрывается сверху листом фильтровальной бумаги. Затем в цилиндр вводится поршень, устанавливается крышка, цилиндр в сборе помещается в мерное устройство и вводится в стакан, заполненный на 1.5 см выше поршня исследуемой жидкостью. Жидкость через отверстия в днище цилиндра проникает к пробе, смачивает ее и вытесняет из нее воздух. Начало смачивания, отмечаемое по рывку стрелки, является началом опыта. Измерение продолжается до тех пор, пока стрелка не установится на постоянной величине, после чего рассчитывается объем набухания по формуле:

$$V_{наб.} = V_о + V_ж + V'_ж$$

где $V_{наб.}$ — объем набухшей глины, $см^3$;
$V_о$ — объем сухой глины в пробе, $см^3$;
$V_ж$ — объем поглощенной жидкости, $см^3$;
$V^1_ж$ — объем иммобилизованной жидкости, $см^3$;

$$V_ж = V_{наб.} - V_о - V^1_ж; \quad V_о = \frac{m}{p}$$

где m — масса глины, г; p — плотность глины, $г/см^3$.

$$V_{наб.} = H_{наб.} \cdot S_{приб.},$$

где $H_{наб.}$ — высота набухшей пробы, $см^3$;
$S_{приб.}$ — площадь после набухания, $см^2$.

$$V^1_ж = (V_{нач.} - V_о)tg\beta,$$

где tgβ — угол, характеризующий изменение объемов глин, град.

$$V_{нач} = H_{нач.} \cdot S_{приб.},$$

где $H_{нач.}$ — высота сухой пробы, см;

$$S_{приб.} = \frac{\pi d^2}{4}; \quad tgp = \frac{V_{наб.}}{V_{нас.}}$$

$$V_ж = V_{нат} - V_о;$$

Коэффициент набухания $K_1 = \frac{V_ж}{V_о}$

Коэффициент поглощения воды 1 г глины $K_2 = \frac{V_ж}{m}$

4.1.6 Определение солестойкости глин

Очень важное значение имеет солестойкость глин, используемых для приготовления буровых растворов, стандарты на которую отсутствуют. Для проверки солестойкости готовятся две суспензии из 200 г глины и 400 см^3 воды с постоянной вязкостью 25±1с по второй методике, указанной при определении выхода раствора. После замера всех параметров в первую пробу добавляется 25% NaCl к объему суспензии, во вторую — 0.01% $CaCl_2$, перемешивается 5 мин. на первой скорости, определяются параметры и оставляются в покое на 16-20 часов. Затем суспензии перемешиваются 15 мин., замеряются все параметры и определяется солестойкость по следующим критериям: глина солестойкая к одно- и двухвалентным солям , если условная вязкость повысилась не более чем на 15 с, а фильтрация на 25%, так как в пресной суспензии определяется кажущаяся вязкость, которая может измениться во времени.

4.1.7 Определение содержания песка

В соответствии с ГОСТ 25796.3-83 в стакан наливается 400 см^3 воды нагретой до кипения, добавляется 10 см^3 5%-ного раствора пирофосфорнокислого натрия ($Na_2H_2P_2O_7$), 10 г глины, перемешивают 30 мин. и дают отстояться 1 мин. Жидкость сливают, осадок смывают водой в предварительно взвешенную чашу, растирают резиновой пробкой и несколько раз промывают до исчезновения мути. Остаток высушивают в сушильном шкафу при 105±3°С до постоянной массы, охлаждают, взвешивают и определяют массовую долю песка в процентах по формуле:

$$n = \frac{(m_1 - m_2)}{m} \cdot 100,$$

где m_1, m_2, m — масса чаши с сухим остатком, чаши и навески глины, г, соответственно.

4.1.8 Определение потребности глины

Пример. Определить расход товарной глины и воды для приготовления суспензии с $\rho = 1.20$ г/см^3, а также ее концентрацию и способ снижения плотности.

Объем глины $V_г = \dfrac{\rho_р - \rho_в}{\rho_г - \rho_в} = \dfrac{1.20 - 1.0}{2.5 - 1.0} = 0.133$ л

Масса глины $M_г = V_г \cdot \rho_г = 0.133 \cdot 2.5 = 0.332$ кг
Объем воды $V_в = 1 - V_г = 1.0 - 0.133 = 0.867$ л
Масса воды $M_в = V_в \cdot \rho_в = 0.867 \cdot 1.0 = 0.867$ кг

Концентрация глины $C_2 = \dfrac{100 \cdot M_г}{V_р \cdot \rho_р} = \dfrac{100 \cdot 0.332}{1.0 \cdot 1.20} = 27.7$ %

Увеличение концентрации глины до 35%

$$Q_2 = \rho_р \frac{V_р(C_х - C_г)}{100 - C_х} = 1.20 \frac{1.0(35 - 27.7)}{100 - 35} = 0.135 \text{ кг}$$

Снижение концентрации глины с 27.7% до 20% в 1 л раствора путем добавки воды

$(27.7 \cdot 1000/20) - 1000 = 0{,}385$ л воды

Расход глины (глинопорошка) при добавке 40 % глинистой пасты 20%-ной концентрации на 1 л

Объем пасты $1000 \cdot 40/100 = 400$ см^3

Общий объем суспензии
$1000 + 400 = 1400$ см^3
Содержание глины в 40% пасты
$40 \cdot 20/100 = 8\%$
Содержание глины в 400 см^3 пасты
$1400 \cdot 100/400 = 350$ г или
в общем объеме $100 \cdot 20/350 = 5.6$ %

Общая формула для определения расхода глины

$$P = \frac{\rho_г(\rho_р - \rho_в)}{\rho_г - \rho_в} = \frac{2.5(1.2 - 1.0)}{2.5 - 1.0} = 0.332 \text{ кг}$$

$V_г$, $V_в$ — объем глины и воды, $см^3$;
$p_р$, $p_в$, $p_г$ — плотность раствора, воды и глины, $г/см^3$;
$C_х$, C_2 — концентрация глины требуемая, исходная, %.

4.1.9 Модифицирование глин

Основной целью модифицирования глин является повышение качества глинистого сырья (выхода раствора), возможность их взаимодействия с неполярной (углеводородной) средой и повышение солестойкости. При этом модификаторы способствуют снижению энергетических затрат на механоактивационное разрушение глинистых частиц вследствие снижения поверхностной энергии.

Модификаторы по своему назначению делятся на 4 группы. К первой группе относятся реагенты, содержащие обменный натрий (Na_2CO_3, NaOH, Na_3PO_4, $Na_2B_4O_7$, NaF), катион которого является активным гидрофильным стабилизатором, связывающим частично воду в поверхностном слое и взаимодействующий с двухвалентными катионами глин. В результате обменной и молекулярной адсорбции увеличивается щелочность глин, что приводит к развитию гидратных слоев вокруг глинистых частиц, их пептизации и диспергированию. При полном насыщении ионами натрия молекулярные силы сцепления между частицами отсутствуют, но не всегда повышается вязкость и выход раствора. Это происходит, когда обменный кальций находится в труднодоступном межпакетном пространстве и для его извлечения необходимо продолжительное время, а также частичное кальцинирование глины и наличие иона K^+ более 3 мг·экв/100г. Достижение максимального выхода раствора при модифицировании глины получается тогда, когда адсорбируется не менее 50% от введенной Na_2CO_3, а увеличение выхода раствора при добавке любого модификатора должно быть не менее 3 $м^3/т$, иначе глина негодна. При технологической необходимости натриевые глины можно превратить в кальциевые, путем их обработки катионами кальция (известкование, ввод гипса или хлорида кальция). Такие глины имеют низкое осмотическое давление, слабо набухают и диспергируются в воде, имеют низкий выход раствора.

Ко второй группе модификаторов относятся малорастворимые оксиды магния и бария, под действием которых наблюдается увеличение вязкости суспензий, в том числе и тех, которые не набухают или слабо набухают в присутствии Na_2CO_3. Но при этом резко увеличивается фильтрация суспензии, поэтому данный тип модификаторов применяется только для палыгорскитовых глин. Если же добавку оксида магния производить совместно с Na_2CO_3 (0.6-0.9 и 1.2-1.8 % соответственно) к обычным глинам, выход раствора получается больше, чем при добавке только Na_2CO_3, при этом фильтрация суспензии не повышается. В качестве оксида магния можно использовать каустический магнезит марки ПМК-87, а для повышения выхода раствора добавлять сополимер М-14 ВВ. Механизм действия оксида магния заключается в следующем. MgO плохо растворим в воде (0.00062 г на 100 г воды), но образуемый в воде гидрокарбонат магния ($3MgCO_3 \cdot Mg(OH)_3 \cdot 3H_2O$) растворяется уже лучше (0.4 г на 100 г воды). Содержание $Mg(OH)_2$ в MgO составляет 6-8%, а при контакте с водой уже 20 — 24%. Добавка Na_2CO_3 в систему позволяет увеличить реакционную способность оксида магния в 5 раз ввиду образования не только гидроксокарбоната магния, но и легко растворимого $Mg(HCO_3)_2$ вследствие гидролиза MgO. При этом подавляется обмен ионов Na^+ на Ca^{2+}, снижается диспергирование глинистых частиц за счет снижения их гидрофильности и образования на поверхности частиц карбонатов (карбонизация MgO при соединении с CO_2).

К третьей группе модификаторов относятся сополимеры метакриловой кислоты, один компонент которых хорошо связывается с поверхностью глинистой частицы за счет химического взаимодействия, водородных связей и других факторов, понижая межфазную поверхностную энергию, а второй гидрофилизирует поверхность твердой фазы и способствует снижению фильтрации. При этом увеличивается электростатическое отталкивание между частицами с образованием трехмерных полимербентонитовых структур и интенсивным ростом вязкости раствора. Из отечественных сополимеров используется, в основном, М-14ВВ в сочетании с Na_2CO_3, который имеет молекулярную массу в 4-5 раз выше, чем выпускав-

шийся ранее метас, вязкость 1%-ного водно-щелочного раствора 80-1050 мПа·с и является наиболее эффективным модификатором. При этом лучшие зарубежные модификаторы данного класса имеют вязкость 1%-ного раствора в пределах 1000-14000 мПа·с. Следует отметить, что такие глины (глинопорошки) могут использоваться при условии, если жесткость воды составляет не более 15-17 мг·экв/л или (15·40.08):2≈300 мг/л при обязательной предварительной его гидратации. ЗАО «Полицелл», г. Владимир, выпускает комбинированную полимерную добавку (КПД-ВЛ), повышающую выход раствора в 3-5 раз.

К четвертой группе модификаторов относятся катионоактивные ПАВ, способствующие взаимодействию глин с углеводородами и превращающие их в органофильное состояние. Основным назначением органофильных глин является замена высококислённого битума, мыл и эмульгаторов в растворах на углеводородной основе (РУО), с целью образования гелей и устойчивой корки на стенках скважины при разбуривании только калийно-магниевых солей. Известно, что все сорта битума при высоких температурах растворяются в углеводородных средах и переходят в истинные (ньютоновские) жидкости, не обладающие свойствами коркообразования. Поскольку любая глина гидрофильна в различной степени и не может в естественном состоянии диспергироваться в углеводородах, то ее переводят в органофильное состояние с помощью четвертичных алифатических аминов, имеющих от 12 до 22 атомов углерода в одной из алкильных цепей, например, алкилбензилдиметиламмоний-хлорида. АБДМ-хлорид выпускается в виде 50%-ного раствора в изопропиловом спирте, его соотношение с глиной составляет 0.5:1. Органофильная глина готовится путем заготовки водной 5%-ной суспензии из бентонита или палыгорскита, в который добавляется 2%-ный раствор ПАВ. При этом аминогруппы замещают катионы натрия и кальция в глине, а углеводородные цепи вытесняют адсорбированные молекулы воды. Глина выпадает в осадок, ее отделяют, промывают водой и сушат. Для получения органофильной глины может использоваться и 50%-ный водный раствор катамина — АБ (ТУ 6-01-816-75), который не из-

меняет гидрофильность глины по сравнению с большинством других катионоактивных ПАВ, делающих поверхность глины гидрофобной, а также алкилированные кубовые остатки алкилдиметиламинов, выпускаемые Волгодонским филиалом ВНИИПАВ и используемые в составе термостойких инвертных эмульсий. Добавка органофильной глины в РУО составляет от 6 до 40 кг/м^3. При использовании РУО с высокой фильтрацией, с целью повышения механической скорости бурения концентрация органофильной глины увеличивается, а в надпакерных жидкостях в районах Крайнего Севера составляет до 140кг/м^3. Органобентонит выпускается по ТУ 095-003-11475315-2000 ООО «Консит-А», Москва, а/я 29. За рубежом выпускается органофильная глина с использованием модификатора на базе аминопроизводных, которая значительно эффективнее вышеописанной глины и других.

Существует еще пятый способ модифицирования глин, обработанных Na_2CO_3 с помощью токов высокой частоты, которые позволяют увеличить выход раствора из низкосортных глин на 50%, но он не получил распространения из-за сложной технологии модифицирования. Вместо глин в ряде регионов (Белоруссия и др.) используется сапропель (озерный ил), имеющий плотность от 1.6 до 2.3, pH от 6 до 8, при этом выход раствора составляет 7-10 м^3/т при плотности 1.04-1.06 г/см и фильтрации 3-6 см /30 мин. без добавки защитных коллоидов. Сапропель является природным биополимером, содержащим органические и минеральные компоненты, добавка которого для получения структуры раствора составляет от 2 до 12%.

4.1.10 Технические требования к глинам

В соответствии с ГОСТ 25795-83 к глинистому сырью предъявляются следующие требования, изложенные в табл. 4.1.10.1, 4.1.10.2.

4.1.11 Глинопорошки

Глинопорошок впервые начали применять в 1928 г. (США), с целью облегчения и ускорения приготовления и регулирования па-

Таблица 4.1.10.1

Наименование показателя	Марка бентонитовых глин								
	Б-1	Б-2	Б-3	Б-4	Б-5	Б-6	Б-7	Б-8	Б-9
Выход глинистого раствора, $м^3/т$	>16	>16	12-15.5	8-11.5	5-7.5	до 4.5	8-11.5	5-7.5	<4.5
Показатель модифицируемости, градус, не менее	—	—	—	>80	>80	—	>80	80	80
Коэффициент пластичности суспензии, $с^{-1}$, не более	1500	—	—	—	—	—	—	—	—
Статическое напряжение сдвига суспензии, Па, не менее	1.5	—	—	—	—	—	—	—	—
Показатель фильтрации, $см^3$, не более	15	—	—	—	—	—	—	—	—
Массовая доля песчаной фракции, %, не более	6	6	6	6	8	10	6	8	10

Таблица 4.1.10.2

Наименование показателя	Марка палыгорскитовых и каолинит-гидрослюдистых глин								
	П-1	П-2	П-3	П-4	П-5	П-6/П-7	КГ-1	КГ-2	КГ-3
Выход глинистого раствора, $м^3/т$	>20	16-19.5	12-15.5	8-11.5	5-7.5	до 4.5	>7	4-6.5	<3.5
Массовая доля песчаной фракции	6	6	6	8	8	10	8	8	10
Седиментация суспензии, %, не более	не допускается						—	—	—
Показатель модифицируемости, не менее	—	—	—	—	—	—/80	—	—	—

раметров буровых растворов, снижения расхода материалов и экономии затрат в 2-6 раз. Для этих целей используются монтмориллонитовые, каолинит-гидрослюдистые и палыгорскитовые глины, из которых наибольшее распространение получили первые, названные

в 1898 г. американцем Найтом бентонитом. В практике используются натриевый и кальциевый бентонит, содержащие в составе одновалентные щелочные металлы Na^+ и K^+ и двухвалентные Ca^{2+} и др. соответственно. Натриевый бентонит хорошо набухает и диспергируется в пресной воде, лучшие сорта которого дают выход раствора до 30 $м^3/т$. При необходимости натриевый бентонит можно перевести в кальциевый путем обработки ионами Ca^{2+}. Кальциевый бентонит плохо набухает и диспергируется в воде, дает низкий выход раствора, для повышения которого производится обработка кальцинированной содой (модифицированный глинопорошок). Впервые глинопорошок, модифицированный оксидом магния (MgO) начали применять в 1929 г. (США). Сушка модифицированного глинистого сырья производится при умеренных температурах, так как при повышенных температурах снижается его гидрофильность, наблюдается поверхностная кристаллизация глины, упрочнение связи обменных катионов с поверхностью частиц глины, что замедляет кинетику их гидратации, увеличивает затраты энергии на дезинтеграцию глины и ухудшает технологические свойства глинопорошка. Лучшие результаты дает превращение подготовленной глины в суспензию с последующей газораспылительной сушкой, что обеспечивает мягкие условия для десорбции воды и обеспечивает получение микросферических полых внутри гранул глинопорошка, быстро диспергирующихся в воде. Этот способ является самым прогрессивным и применяется в химической и других отраслях промышленности. Помол высушенного глинистого сырья может осуществляться несколькими способами.

При шаровом способе помола бентонитовых глин отмечается снижение выхода раствора на 20% за счет необходимости уменьшения их влажности, вследствие налипания на рабочие органы. Измельчение происходит раздавливанием и истиранием, а улучшение физико-механических свойств незначительное, так как мала скорость вращения барабана, увеличить которую нельзя из-за превышения силы тяжести над центробежной силой, что не позволяет создать малогабаритные установки для быстрого и тонкого измельчения.

При дезинтеграторном способе помола измельчение происходит ударно-раздавливающим действием твердого тела. Достоинствами являются простота конструкции, комплектность, высокая производительность на единицу объема (5-80 $м^3$/ч), малые затраты энергии на холостой ход машины и измельчение. Недостатком является быстрый износ ударных тел. Этот способ применяется также в производстве комбикормов, протеинового концентрата, силикальцита, порошковой металлургии и других отраслях.

При струйном способе помола измельчение происходит за счет соударения твердых частиц движущихся с большой скоростью под действием силы напора газовой струи. При этом одновременно происходит сушка, обогащение и активация материала. В настоящее время применяется противоточная струйная мельница УСИ-25, работающая на перегретом паре для измельчения руд, сушки пастообразных осадков после фильтрации сточных вод. Достоинствами являются простота конструкции, малая металлоемкость, надежность в работе. Недостатками являются большие затраты перегретого пара или электроэнергии (компримирование воздуха) и сложное компрессорное или котельное оборудование для подготовки газа или пара — носителя. Если КПД идеальной мельницы принять за 100 %, то КПД перечисленных способов составит:

дезинтеграторный	—	25-40%
шаровой	—	6-9 %
струйный	—	1-2%.

Качество глинопорошков выпускаемых в России очень низкое, а его содержание в буровом растворе составляет от 2 до 6 % (объемных) или 5-15 % (массовых). Замена глины с выходом раствора 3-4 $м^3$/т на глинопорошок с выходом 12-15 $м^3$/т позволяет увеличить проходку на долото и механическую скорость бурения на 89 и 45 %. Кроме того, высокое содержание глины в растворе приводит к повышенному расходу химреагентов и долот, затрудняет получение требуемых свойств буровых растворов, поэтому поиск и производство высококачественных глин является актуальной задачей, учитывая, что глинопорошки применяются также в пищевой, металлургической промышленности и сельском хозяйстве. В Оренбургской об-

ласти найдена глина с натриево-кальциевым обменным комплексом, выход раствора из которой после модифицирования достигает более 19 м^3/т.

4.1.12 Определение влажности глинопорошков

Навеска глинопорошка высушивается в сушильном шкафу в стеклянном бюксе при 105±3°С, пока разность в весе между двумя последовательными взвешиваниями станет менее 0.01 г. Первое взвешивание производят через 2 часа, повторное — каждые 30 мин. Перед взвешиванием проба охлаждается в эксикаторе. Содержание влаги вычисляется по формуле

$$Вл = \frac{P\text{-}P_1}{P} \cdot 100\%,$$

где Р — масса влажного образца, г;

P_1 — масса высушенного образца, г.

Для ускоренного определения влажности 10 г глинопорошка помещается в фарфоровую чашку и нагревается под инфракрасной лампой. Первое взвешивание проводится через 6 мин. и подсушивание ведется до постоянного веса.

Аналогично приведенным методикам определяется влажность глин, только первое взвешивание производится через 6 часов ввиду высокой влажность товарной глины (25-30%).

4.1.13 Определение выхода раствора из глинопорошка

В два стакана смесительной установки «Воронеж» заливают по 400 см^3 предварительно прокипяченной и нагретой до 70±3°С воды, а в третий — насыщенный раствор хлорида натрия с плотностью 1.20 г/см^3, куда насыпают бентонитовый, каолинит-гидрослюдистый и палыгорскитовый глинопорошки соответственно. Навески глинопорошков берутся из табл. 4.1.13 в расчете на сухое вещество.

Суспензии перемешиваются 20 мин. при испытании бентонитовых и каолинит-гидрослюдистых глинопорошков и 30 мин. —

Таблица 4.1.13

Марка глинопорошка	Масса навески глинопорошка на 400 см^3, г		
	1	2	3
ПБМА	16.5	20.0	25.0
ПББ, ПБМБ, ПБМБэ, ПБМПп, ППМБ, ППБ	20.0	25.0	34.0
ПБВ, ПБМВ, ППМВ, ППВ	25.0	34.0	52.0
ПБГ, ПБМГ, ППМГ, ППГ	43.0	52.0	86.0
ПБД, ПКГД, ППД	52.0	86.0	139.0
ПКГН, ПБН, ППН	112.0	156	190.0

палыгорскитовых и оставляют в покое на 16-20 часов. Если при перемешивании суспензии будут иметь пастообразное состояние, то анализ повторяется с меньшей навеской глинопорошка, так как угол закручивания пружины на приборе ВСН-3 будет заведомо более 160°. После выдержки суспензии снова перемешивают 15 мин., наливают поочередно в контейнер прибора ВСН-3, перемешивают при 600 мин$^{-1}$ до получения устойчивого показания шкалы вискозиметра φ_1. Если при перемешивании суспензии в течение двух-трех минут показания шкалы будут менее 50° или более 160°, опыт повторяют с большей или меньшей навеской глинопорошка соответственно. Эффективная вязкость рассчитывается по формуле:

$$\eta = \frac{A \cdot \varphi_1}{600}, \text{ мПа·с}$$

где А — константа прибора ВСН-3;

φ_1 — угол закручивания пружины ВСН-3°,.

Для низкосортных глинопорошков марок ПБД, ПБН, ПКГД, ПКГН допускается определение выхода раствора производить по 3-й методике для глинистого сырья, т.е. в кипящую воду засыпается проба глинопорошка, перемешивается 5 мин. на 2-й скорости, охлаждается и доводится до вязкости 25±1с.

4.1.14 Расход глинопорошка

Расход глинопорошка для приготовления 1 м^3 бурового раствора следует рассчитывать с учетом влажности, принимая плотность абсолютно сухого порошка 2.7 г/см^3, а плотность воды 1.0 г/см^3.

$$P = \frac{270(\rho_р\text{-}1)\cdot V_р}{(2.7\text{-}1.2)(100\text{-}Вл)}, \text{ тн}$$

где $\rho_р$ — плотность бурового раствора, г/см^3;

Вл — влажность глинопорошка, %;

$V_р$ — объем раствора, м^3.

Пример. Требуется приготовить 100 м^3 глинистой суспензии плотностью 1.20 г/см^3 из глинопорошка с влажностью 10%.

$$P = \frac{270(1.2 - 1)\cdot 100}{(2.7\text{-}1.2)(100\text{-}10)} = 40 \text{ тн}$$

Примечание. Расход глинопорошка можно рассчитать по формулам расхода глины (см.4.18). Глинопорошки выпускают Ильский завод «Утяжелитель», Краснодарский край; г. Черногорск, Красноярский край; г. Серпухов, Московская обл.; объединение «Росресурс», г. Москва; Башкортостан (Куганакский); Татарстан (Альметьевский).

В США выпускается 30 марок глинопорошков, при этом они бурят в 8 раз больше России, а глинопорошков расходуют в 4 раза меньше за счет их высокого качества.

4.1.15 Технические требования к глинопорошкам в соответствии с ТУ 39-0147001-105-93

Таблица 4.1.15

Наименование показателя	Норма для бентонитовых глинопорошков					Норма для бентонитовых модифицированных глинопорошков							
	ПБВ	ПБГ	ПБД	ПБН	ПБМА	ПБМБ	ПБМБэ	ПБМБп	ПБМВ	ПБМГ	ПБМ
Выход глинистого раствора вязкостью 20 мПа·с, м^3/т,	—	—	—	5.0	—	—	—	—	—	—	8
не менее	16.0	12.0	8.0	5.0	—	—	16.0	16.0	12.0	8.0	—
Массовая доля влаги, %	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
не более											
Сухой ситовый анализ, остаток на сите с сеткой 0.14, %	—	—	—	—	—	—	2.0	—	—	—	—
не более											
Мокрый ситовый анализ, остаток на сите, % не более	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
с сеткой № 0.5	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
с сеткой № 0.0071	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
Содержание свободной соды, г/100г глинопорошка	—	—	—	—	1.0	0.5	—	1.0	0.5	0.5	0.5
от	—	—	—	—	5.0	5.0	—	5.0	5.0	5.0	5.0
до											
Показатель фильтрации, см^3,	—	—	—	—	—	—	15	—	—	—	—
не более											
Коэффициент пластичности,	—	—	—	—	—	—	1.5	—	—	—	—
не более											

Примечание. Индексы ПБМБэ и ПБМБп обозначают порошок бентонитовый модифицированный для экспорта и содержащий палыгорскит, соответственно.

Таблица 4.1.15

Наименование показателя	Норма для палыгорскитовых глинопорошков					Норма для палыгорскитовых модифицированных глинопорошков			Норма для каолинит-гидрослюдистых глинопорошков	
	ППБ	ППВ	ППГ	ППД	ППН	ППМБ	ППМВ	ППМГ	ПКГД	ПКГН
Выход глинистого раствора вязкостью 20 мПа·с, $м^3/т$,										
менее	—	—	—	—	5.0	—	—	—	—	4..0
не менее	16.0	12.0	8.0	5.0	—	16.0	12.0	8.0	4.0	—
Массовая доля влаги, %										
от	16.0	16.0	16.0	16.0	16.0	16.0	16.0	16.0	3.0	3.0
до	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0	8.0	8.0
Сухой ситовый анализ, остаток на сите с сеткой №20, %										
не более	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	—	—
Мокрый ситовый анализ, остаток на сите, %										
с сеткой № 0.5	—	—	—	—	—	—	—	—	0	0
с сеткой № 0.0071 не более	—	—	—	—	—	—	—	—	10.0	10.0
Показатель седиментации, %, не более	0	0	0	0	0	0	0	0	—	—
Массовая доля оксида магния, % не более	—	—	—	—	—	2.5	2.5	2.5	—	—

Примечание. Срок сохранности немодифицированных глинопорошков и модифицированных неорганическими химреагентами не ограничен, модифицированных органическими реагентами — 8 месяцев с даты изготовления.

4.2 УТЯЖЕЛИТЕЛИ

Буровые растворы, приготовленные из бентонитовых глин имеют плотность 1.04-1.08 г/см^3, а из каолинит-гидрослюдистых — 1.15-1.25 г/см^3. Но высокое содержание глинистой (твердой) фазы снижает показатели механического бурения. Поэтому для повышения плотности бурового раствора используются различные утяжелители, которые должны иметь высокую плотность, быть химически инертны, малоабразивны и экологически безопасны. Предел утяжеления любым утяжелителем определяется исходя из его фактической плотности, деленной на 2. Например, если утяжелитель имеет плотность 3.0 г/см^3, то буровой раствор можно утяжелять до плотности 1.5 г/см^3 и т.д. Все растворы на водной основе перед утяжелением должны иметь параметры: θ_1 = 15-25 мгс/см^2 ; Т = 25-30 с; ф = 15 см^3/30 мин., не более. При больших значениях СНС и вязкости при утяжелении произойдет резкое загустевание раствора, а при большей фильтрации — седиментация утяжелителя. В зависимости от плотности, являющейся основной характеристикой, утяжелители подразделяются на три основные группы, данные о которых изложены ниже и в прил. 2 .

Первая группа, к которой относятся материалы с низкой плотностью (2.6-3.0 г/см^3), со сравнительно невысокой гидрофильностью и абразивностью (1.8 по Моосу). Это малоколлоидные глины, мергели, мел, известняк ($CaCO_3$). Вследствие достаточной инертности (полностью инертных материалов почти не существует) ими можно утяжелять буровые растворы до 1.5 г/см^3, не более. При утяжелении до более высокой плотности (1.7 г/см^3) растворы интенсивно загустевают из-за высокого содержания твердой фазы, что отрицательно сказывается на эффективности бурения, регулируемости параметров и ведет к перерасходу химреагентов.

Как показал опыт, обычно выгоднее даже при небольшом утяжелении добавлять малое количество высококачественного утяжелителя, чем большое количество низкосортного или малоколлоидных глин. Важное значение эти утяжелители имеют при вскрытии

продуктивных пластов и в растворах на углеводородной основе при утяжелении до 1.1-1.3 г/см^3, так как активно реагируют с соляной кислотой (кислоторастворимость 95-97%, восстановление проницаемости на 98%). Карбонатные утяжелители этой группы имеются почти в каждом геологическом регионе, один из которых выпускается под маркой ИКИМСО-А по ТУ 2111-035-00203938-97 (г.Москва).

Средством утяжеления инвертных эмульсий и растворов с низким содержанием твердой фазы являются поваренная соль, хлорид и бромид кальция, пластовая вода, или хлорид цинка (в отдельных случаях).

Вторая группа, к которой относится барит, сидерит, магбар и железистые утяжелители с плотностью 3.7-4.52 г/см^3.

Барит ($BaSO_4$) является самым тяжелым из неметаллических минералов, истинная плотность которого 4.0-4.25 г/см^3, а насыпная масса в рыхлом и уплотненном состоянии 2.045 и 2.65 г/см^3 соответственно, обладает невысокой твердостью (3-3.5 по Моосу) и малой абразивностью. В бурении впервые применен в 1926 г. (США), поставляется серого, бордового и желтого цветов в зависимости от примесей. В основном используются флотационные баритовые концентраты производства обогатительных фабрик цветной металлургии при утяжелении растворов до 2.2 г/см^3. При этом качество такого барита значительно хуже, чем гравитационного, ввиду наличия в нем вредных примесей флотореагентов, вспенивающих раствор и ухудшающих смачивание барита, а также водорастворимых солей и тонкодисперсных глинистых фракций. Соли кальция интенсифицируют процесс флокуляции барита, за счет образования высоковязких мыл с нефтью, обладающих высокой адгезией к твердой фазе бурового раствора, и тем самым снижают предел утяжеления. Тонкодисперсные глинистые частицы в барите повышают структуру в растворе за счет их высокой адсорбционной активности. Недостатком флотационного барита при утяжелении нефтеэмульсионных растворов является также сравнительно легкая гидрофобизация его поверхности анионоактивными ПАВ (сульфонол, пеногасители и др.), в результате которой барит сма

чивается нефтью с образованием крупных флокул и выпадает в осадок. Для предотвращения и ликвидации этого явления растворы обрабатываются защитными полимерами, ПАВ и щелочными реагентами, обладающих гидрофильными свойствами. Следует отметить, что частицы любого барита, как и другого утяжелителя с высокой утяжеляющей способностью, препятствуют образованию полимербентонитовых связей, поэтому в утяжеленных растворах, а также при высоком содержании твердой фазы расход полимеров увеличивается. Для повышения качества такого барита различные примеси удаляются и нейтрализуются при его помоле водными растворами триполифосфата или пирофосфата натрия. При этом барит получил название модифицированного. Наиболее качественный барит получается при гравитационном обогащении баритовых руд, где отсутствуют флотореагенты, вспенивающие раствор, а содержание вредных примесей незначительно. В этом случае снижается расход барита, затраты времени и средств на утяжеление и обработку раствора. При использовании растворов на нефтяной основе поверхность частиц барита должна быть гидрофобной для улучшения их нефтесмачивания, которая определяется следующим образом:

в пробу бурового раствора вводится расчетная добавка утяжелителя, 10 % нефти, перемешивается один час, заполняются по 5 $см^3$ две пробирки центрифуги, затем по 5 $см^3$ воды и центрифугируют 30 мин. После остановки центрифуги в пробирках на границе раздела фаз фиксируется количество нефти, неадсорбированной твердой фазой бурового раствора (Q), а количество адсорбированной нефти (Q_1) определяется по формуле

$$Q_1 = [(0.5\text{-}Q)\cdot 100]\cdot 0.5$$

где 0.5 — общее количество нефти в полном объеме пробирки, $см^3$.

Утяжелитель считается нефтесмачиваемым и непригодным для утяжеления буровых растворов на водной основе без предварительной обработки гидрофилизирующими реагентами, если $Q_1 \geq 25\%$.

Экспресс-метод определения барита в буровом растворе

1. Готовится смесь из 4 г гексаметафосфата натрия, 1 г кальцинированной соды и 100 г воды.

2. В пробирку наливается 5 см^3 глинистого раствора и 5 см^3 смеси по п.1, встряхивается, центрифугируется 30 с при 1800 об/мин.

3. После остановки центрифуги сливается смесь до метки 10 см^3 (при необходимости), встряхивается до разрушения осадка и повторно центрифугируется до постоянного объема осадка.

4. В процессе промывки осадка добавляется несколько капель метиленовой сини для определения содержания глины, которая окрашивается в синий цвет. Промывку производят до исчезновения синего цвета из осадка с последующим перерасчетом содержания барита в 1 м^3 раствора.

Кислоторастворимость барита составляет «0», а проницаемость продуктивного пласта снижается на 81-58%, поэтому его применение при вскрытии таких интервалов крайне нежелательно. Барит выпускается Ильским заводом «Утяжелитель», Краснодарский край; АО «Геоком», Калужская обл., п. Полотняный Завод; ОАО «Барит», г. Черногорск, Красноярский край; ЗАО «Хойлинский ГОК», г. Воркута, Коми Республика (гравитационный). Технические требования на барит приведены в табл.4.2.

Сидерит ($FeCO_3$) состоит из карбоната железа с примесями оксида железа, доломита, кварца и др. Имеет плотность 3.7-3.9 г/см^3, твердость 3.5-4, малоабразивен, экологически безопасен. Применяется при утяжелении любых буровых растворов до 1.8 г/см^3 и, в первую очередь, в интервалах бурения продуктивных пластов, так как полностью растворяется в горячей соляной и муравьиной кислоте, способствуя восстановлению их проницаемости. Лучший сидерит Бакальского и Ахтенского месторождений Челябинской области в соответствии с ТУ 39-0187001-139-96.

Гематит (Fe_2O_3) — оксид железа, истинная плотность которого составляет 4.15-4.4 г/см^3, а насыпная масса в рыхлом и уплотненном состоянии 1.89 и 2.32 г/см^3 соответственно, обладает высокой твердостью (5-6 по шкале Мооса) и абразивностью, имеет черный или стальной цвет. Кроме этого, гематит имеет повышенную водо-

Таблица 4.2.

Наименование показателя	Нормы для сортов барита			Нормы для модифицированного барита		
	I	II	III	УБПМ-1	УБПМ-2	УБПМ-3
Плотность, г/см^3, не менее	4.20	4.15	4.0	4.20	4.15	4.0
Массовая доля влаги, %, не более	1.5	1.5	1.5	2.0	2.0	2.0
Массовая доля водорастворимых солей,%, не более	0.35	0.45	0.45	—	—	—
в том числе ионов кальция, %, не более	0.05	0.05	0.05	0.025	0.025	0.025
Массовая доля остатка на сетке № 0071К,%, не более	6.0	6.0	6.0	—	—	—
на сетке № 009К, %, не более	—	—	—	4	4	4
Массовая доля фракций размером меньше 5 мкм, %, не более	10	20	20	—	—	—
Массовая доля триполифосфата, %	—	—	—	0.15-0.25	0.15-0.25	0.15-0.25
Показатель гидрофильности, %, не менее	—	—	—	80	80	80
Номер ТУ	ТУ 39-0147009-047-90			ТУ 39-0147001-106-92		

потребность, ввиду достаточно развитой удельной поверхности (200-300 м^2/кг), а максимальная утяжеляющая способность составляет 2.2 г/см^3. Гематит был первым утяжелителем, внедренным в 1920 г. (США), в настоящее время его применение ограничено.

Магнетит ($FeO{\cdot}Fe_2O_3$) — двойной оксид железа, истинная плотность которого составляет 4.2-4.52 г/см^3, а насыпная масса в рыхлом и уплотненном состоянии 2.39 и 2.81 г/см^3 соответственно, обладает высокой твердостью (5.5-6.5) и абразивностью, имеет черный цвет с металлическим блеском. Кроме этого, магнетит проявляет сильные магнитные свойства (недостаток), что приводит к образованию плотного осадка на поверхности бурильных труб, спо-

собствующего их прихвату. Максимальная утяжеляющая способность магнетита — 2.3 г/см^3, применение его в настоящее время ограничено. Техническими требованиями ТУ 39-035-74 на железистые утяжелители предусмотрено содержание влаги не более 12%, водорастворимых солей не более 0.3 %, в том числе солей кальция 0.05% и остаток на сите № 009К не более 10%.

Магбар представляет собой порошкообразную смесь из 50% магнетита и 50% флотационного барита темно-серого цвета, с истинной плотностью 4.4 г/см^3, насыпной массой в рыхлом состоянии 1.775 г/см^3, в уплотненном состоянии 2.2 г/см^3, содержанием водорастворимых солей 0.02-0.05 %, малой образивностью (примерно как у барита). Максимальная утяжеляющая способность составляет 2.3 г/см^3 и может использоваться для частичной нейтрализации сероводорода ввиду наличия в составе магнетита. Магбар выпускается марки В и Н, причем марка «В» должна иметь гидрофильность не менее 80%, производится по ТУ 39-00147001-185-99 Ильским заводом «Утяжелитель», Краснодарский Край.

Третья группа, к которой относятся материалы с плотностью 6.52-7.69 г/см^3.

Ферросилиций, истинная плотность которого 6.52 г/см^3, а насыпная масса в рыхлом и уплотненном состоянии 2.13 и 3.09 г/см^3 соответственно. Предел утяжеления раствора 3.3 г/см^3.

Галенит (PbS) — один из основных минералов свинцовых руд, плотность которого 7.4-7.6 г/см^3, твердость 2-3, предел утяжеления раствора 3.8 г/см^3.

Феррофосфор, истинная плотность которого составляет 7.69 г/см^3, а насыпная масса в рыхлом и уплотненном состояние 3.64 г/см^3 и 4.76 соответственно. Предел утяжеления раствора 3.85 г/см^3.

Утяжелители этой группы представляют собой сплавы и концентраты руд, которые применяются только в экстренных случаях из-за их высокой стоимости и гидролитического разложения с образованием токсичных и взрывчатых продуктов. Поэтому они вводятся в раствор, предварительно утяжеленный баритом до 2.0-2.2 г/см^3.

4.2.1 Определение расхода утяжелителя

Расход утяжелителя для повышения плотности определяется по данным прил. 2, или по формуле

$$Q_y = V_p \cdot p_{ут} \cdot \frac{p_x - p_{исх}}{p_{ут} - p_x},$$

Снижение плотности определяется по формуле:

$$V_o = V_p \cdot \frac{p_{исх} - p_x}{p_x - p_q},$$

или по уравнению материального баланса

$$V_O = p_{исх} \cdot V_{исх} + p_q \cdot V_q = p_x (V_{исх} + V_q),$$

где V_p, $V_{исх}$, V_q — объем раствора для утяжеления, для снижения плотности и облегчающей жидкости, м^3;

p_x, $p_{исх}$, $p_{ут}$, p_q — плотность требуемая, исходная бурового раствора, утяжелителя и облегчающей жидкости, г/см^3.

Пример. Произвести расчет расхода барита плотностью 4.2 г/см^3 для утяжеления бурового раствора плотностью 1.2 г/см^3, объемом 250 м^3 до 1.4 г/см^3.

Решение.

$$Q_y = 250 \cdot 4.2 \cdot \frac{1.40 - 1.2}{4.2 - 1.4} = 75 \text{ т}$$

Пример. Снизить плотность бурового раствора объемом 250 м^3 с 1.4 до 1.2 г/см^3 путем добавки раствора с плотностью 1.05 г/см^3 или нефти с плотностью 0.82 г/см^3. Определить содержание облегчающих жидкостей в буровом растворе.

Решение.

$$V_o = 250 \cdot \frac{1.40 - 1.20}{1.20 - 1.05} = 333 \text{ м}^3$$

$$V_o = 1.40 \cdot 250 + 1.05 \cdot V_q = 1.20(250 + V_q) = 333 \text{ м}^3$$

$$V_o = 250 \cdot \frac{1.40\text{-}1.20}{1.20\text{-}0.82} = 132 \text{ м}^3$$

$$V_o = 1.40 \cdot 250 + 0.82 \cdot V_q = 1.20 \cdot (250 + V_q) = 132 \text{ м}^3$$

Содержание облегченной жидкости в исходном буровом растворе равно отношению ее объема к суммарному объему бурового раствора

$$Q_{об.р.} = \frac{333}{250+333} \cdot 100 = 57.1\ \%$$

$$G_н = \frac{333}{250+132} \cdot 100 = 34.6\ \%$$

4.2.2. Определение влаги в утяжелителе

10 г утяжелителя, взвешенного с точностью до 0,01 г, сушат при 105±3°С до постоянной массы, охлаждая бюкс в эксикаторе перед каждым взвешиванием.

Содержание влаги определяют по формуле

$$В = \frac{а\text{-}б}{а} 100\%,$$

где а, б – навески утяжелителя до высушивания и после высушивания, г.

4.2.3. Определение плотности утяжелителя

Стеклянный пикнометр с двумя метками заполняют керосином до нижней метки (по мениску), помещают в сосуд с водой при температуре 20°С и выдерживают до выравнивания температуры керосина и воды (около 20 мин.). Если уровень керосина опускается ниже метки, керосин подливают; если выше — отсасывают. 100 г утяжелителя высушивают по вышеизложенной методике, взвешивают, засыпают в сухой пикнометр небольшими порциями так, чтобы уро-

вень керосина поднялся до верхней или любой метки в пределах шкалы. Затем пикнометр вращают влево — вправо вокруг вертикальной оси до полного выделения воздушных пузырьков и выдерживают в сосуде с водой (20°С) до окончания изменения уровня керосина. Остаток утяжелителя взвешивают и по разности между массой исходной навески и остатка определяют его вес в пикнометре. Плотность утяжелителя определяется по формуле:

$$\rho = \frac{p\text{-}p_1}{V} \text{ г/см}^3,$$

где р и p_1 — масса барита после высушивания и остатка после заполнения пикнометра, соответственно ;

V — прирост объема керосина между начальной и конечной метками, $см^3$.

4.2.4. Экспресс-метод определения плотности утяжелителя

В сухой и чистый пикнометр вместимостью 25 мл. засыпают 5-10 г высушенного барита. Из бюретки заполняют керосином до метки, встряхивая пикнометр для удаления пузырьков воздуха и при необходимости добавляя или отсасывая керосин. Плотность утяжелителя определяется по формуле :

$$\rho = \frac{p_2}{V_2 - V_1} \text{ г/см}^3,$$

где: p_2 — вес барита, засыпанного в пикнометр, г;

V_2 — исходный объем пикнометра, $см^3$;

V_1 — объем керосина, заполнивше го пикнометр, $см^3$;

4.2.5. Определение водорастворимых солей

В стакан или коническую колбу вместимостью 500 $см^3$ засыпают 10 г высушенного утяжелителя, наливают 300 $см^3$ дистиллированной воды , перемешивают и кипятят 10 мин. После охлаждения смесь полностью переносят в мерную колбу вместимостью 500 $см^3$ и до-

ливают дистиллированную воду до метки, взбалтывают и фильтруют через воронку Бюхнера в колбу Бунзена до получения чистого фильтрата (иногда 2-3 раза). Для лучшей очистки фильтрата в воронку укладывается 5-6 смоченных дистиллированной водой бумажных фильтров. Отбирают 100 $см^3$ фильтрата и переносят в вымытую, высушенную и взвешенную фарфоровую чашку и сушат при 105±3°С до постоянного веса. Содержание водорастворимых солей определяется по формуле:

$$C_c = \frac{p_{1(500-100)}}{p \cdot 100}, \% \text{ масс.},$$

где: p_1 — вес сухого остатка, г;

p — навеска утяжелителя, г.

Определения ионов Ca^{2+} производят по стандартной методике (разд. 2.12.3).

4.3. ХИМИЧЕСКИЕ РЕАГЕНТЫ

Химические реагенты впервые начали применять в 30-х годах XX века. В настоящее время в России выпускается постоянно или периодически около 150 материалов и реагентов, часть из которых производится специально для бурения, крепления и испытания скважин. Остальные поставляются другими отраслями промышленности или являются отходами производства (для сравнения в США выпускается около 800, Канаде около 600 наименований материалов и химреагентов). Все химические реагенты разделяют по наиболее распространенным группам:

— по действию на свойства буровых растворов: понизители фильтрации, вязкости, пептизаторы, структурообразователи, пеногасители и т.д.;

— по отношению к действию солей: солестойкие и несолестойкие;

— по отношению к действию температуры: термостойкие и нетермостойкие (до 50°С)

Реже применяются понятия — термосолестойкие и нетермосолестойкие, органические, неорганические и элементоорганические и т.д.

Все предлагаемые классификации применяемых в бурении химреагентов либо условны, либо не имеют практической значимости. Так некоторые понизители фильтрации снижают вязкость и структурно-механические свойства, а понизители вязкости — фильтрацию (частично), одни усиливают смазочное действие нефти, другие — наоборот и т.д.

4.3.1 Понизители фильтрации

Большинство понизителей фильтрации относится к полимерам с достаточно гидрофильной поверхностью, представляющих собой анионоактивные полиэлектролиты природного (крахмал, смолы), полусинтетического (производные крахмала и КМЦ) и синтетического (акрилаты) происхождения, обладающие в жидком виде псевдопластичными (тиксотропными) свойствами, т.е. при увеличении сдвигаемых напряжений происходит снижение вязкости. Макромолекулы веществ, состоящие из многочисленных элементарных звеньев (мономеров) одинаковой структуры называются *полимерами*, а из разнородных звеньев — *сополимерами*. При этом их атомы связаны прочной химической (ковалентной) связью, а молекулярная масса составляет от 5000 до 1000000 и более. В этом разделе рассматриваются полимеры только органического происхождения, которые при повышенных температурах (>100°С) и минерализации по NaCl 5-10% подвергаются частичной термоокислительной деструкции (разложению) и десорбции с поверхности твердых частиц, что приводит к росту фильтрации, снижению вязкости и повышенному расходу полимеров. Рост фильтрации происходит за счет разрушения фильтрационной корки высвобождаемой иммобилизованной водой, а также за счет частичной гидрофобизации твердых частиц бурового раствора от добавок ПАВ и электролитов. Это явление связано также с меньшей агрегативной устойчивостью глины в результате укрупнения ее частиц и глобулизацией реагентов под влиянием солей. При макси-

мальной солености реагенты меньше подвержены температурному воздействию. Механизм действия полимеров заключается в адсорбции на положительно заряженных ребрах глинистых частиц с созданием защитной сольватной оболочки, повышения вязкости дисперсионной среды и полного или частичного связывания воды. Это проявляется в снижении проницаемости глинистой корки за счет заполнения пустот между глинистыми частицами или образования в них сопряженной полиминеральной структуры (см. также гл.5).

При этом полимерная пленка ослабляет коагуляционные процессы при воздействии на буровой раствор различных электролитов. Наиболее термостойкими являются карбоцепные полимеры акрилового ряда, а их стабилизирующая способность зависит от молекулярной массы и гидрофильно-гидрофобного баланса молекулы. Сополимеры М-14, Лакрис-20 эффективны в насыщенных по NaCl растворах благодаря высокой энергии гидратации функциональных групп. Многие полимеры, особенно с относительно низкой молекулярной массой (КМЦ 75-400, крахмал) взаимодействуют с частицами глины и удерживаются на их поверхности в основном за счет относительно слабых водородных и вандерваальсовых сил связи, которые даже при невысокой температуре нарушаются с ухудшением эффективности реагентов.

Следует также учесть, что некоторые полимеры недостаточно адсорбируются на поверхности глинистых частиц в пресных суспензиях, но хорошо адсорбируются в минерализованных суспензиях и улучшают стабилизацию последних. Добавка отдельных полимеров в глинистые суспензии с низким содержанием глины приводит к стабилизационному разжижению, а в высококонцентрированные глинистые суспензии — к загустеванию. Полимеры при растворении в пресной воде набухают с образованием гелей и коллоидных растворов, а в минерализованной воде степень их набухания меньше. При этом растворимость реагентов происходит до определенной молекулярной массы или концентрации, выше которой избыточная часть вещества не растворяется. Причем растворимость полимеров и способность их к диссоциации зависит от наличия поливалентных солей и pH среды, который должен быть в пределах 8-10. Полимеры, проявляющие

высокую солестойкость, как правило, нетермостойки, и наоборот, и чем лучше снижают фильтрацию минерализованных растворов, тем сильнее их разжижают. Большинство полимеров снижают осмотические процессы с различной степенью эффективности. Следует отметить, что все вещества — осушители влаги, обладающие гигроскопичностью, способны связывать значительное количество воды без большого ущерба для других параметров раствора ($CaCl_2$ и др.) Еще необходимо учесть, что в процессе приготовления любого бурового раствора на водной основе (особенно пресного) и дальнейшей его эксплуатации при t>60°C необходимо во всех случаях перед вводом полимеров и биополимеров добавлять 0.1 % импортного или 0.2% российского бактерицида, и через каждые 7 дней — 10-20% от первоначальной добавки, для предупреждения их ранней деструкции и повышения стабильности параметров. Лучшим в мире понизителем фильтрации является реагент на основе водорастворимых смол (резинекс, США). Свойства понизителей фильтрации, называемых иначе стабилизаторами, кратко изложены ниже.

Углещелочной реагент (УЩР)

УЩР является первым в мире стабилизатором буровых растворов, разработан в России в 1934 году. Реагент представляет собой продукт взаимодействия бурого угля и щелочи, основным компонентом которого являются натриевые соли гуминовых кислот, содержание которых в буром угле должно быть не менее 35%. Реагент выпускается в виде порошка темно-бурого цвета по ТУ 39-1223-87 с влажностью 25%, плотностью 1.2-1.3 г/см^3, насыпной массой 0.6-0.7 г/см^3, при этом суспензия 10%-ного бентонита, обработанная 5% УЩР (на сух.), должна иметь фильтрацию не более 8 см^3.

УЩР обладает многофункциональными свойствами: является интенсивным пептизатором глинистой фазы, понизителем фильтрации и вязкости, эмульгатором и регулятором pH. Экспериментальная термостойкость УЩР при снижении фильтрации пресных растворов составляет до 200°C при его добавке до 5% (сух.), а реальная — до 120°C, так как в фильтрате почти всегда имеются различные соли от 0.1 до 0.5%.

Снижение эффективности УЩР в этих условиях объясняется в основном коагуляцией гуматов из-за воздействия солей NaCl, технологически обоснованная добавка которого в пресные растворы и с минерализацией не более 1% NaCl составляет от 2 до 4% при температуре от 120 до 80°С. При большем содержании таких солей (до 3% NaCl) реагент малоэффективен, а при наличии солей кальция и магния полностью теряются его стабилизирующие и разжижающие свойства, вследствие образования солей этих металлов, плохо растворимых в воде. При производстве гранулированного гуматного реагента, полученного по жидко-фазному способу, он более устойчив к солям Ca^{2+}(до 1.0%), чем УЩР, произведенный по классической технологии. Для повышения термостойкости УЩР в буровой раствор добавляются 0.05-0.25% хроматов или бихроматов Na или К (только при температуре более 70°С), при этом повышается порог коагуляции от воздействия солей, однако СНС остается близким к нулю и для его повышения нужно вводить бентонит. Температура влияет и на свойства УЩР. Так, при 15°С содержание гуминовых веществ в жидком УЩР составляет всего 1.31%, а при 30°С 2.43%. Поэтому на буровых в случае низкой эффективности жидкого УЩР его растворение производится в подогретой воде, а для более полной растворимости и вытяжки гуминовых кислот добавляются кальцинированная или каустическая сода.

Для снижения фильтрации буровых растворов УЩР можно использовать в виде порошка с параллельной добавкой пеногасителя, ввиду образования пены, или в жидком виде (после суточной выдержки) плотностью 1.04-1.06 г/см^3, фильтрацией 2-3 см^3/30 мин. 20-25%-ной концентрации. Расход жидкого УЩР 20%-ной концентрации при его добавке 4% (на сух) составит: 4·100/20 = 20%. При этом содержание гуминовых веществ в жидком УЩР должно быть в пределах 3.5-4.5%. Причем приготовление суспензий для обработки УЩР лучше производить из глин натриевого типа, так как в этом случае проявляется его максимальная стабилизирующая и разжижающая способность. При использовании натриево-кальциевых или кальциевых глин суспензии могут готовиться на 10%-ном растворе УЩР с одновременной добавкой кальцинированной соды или фосфатов натрия

для связывания ионов кальция. Щелочь в составе УЩР пептизирует глинистые частицы, способствуя повышению структуры бурового раствора. Однако УЩР не желательно применять при разбуривании глинистой толщи, так как это приводит к различным осложнениям (обвалы, сужение ствола и прихваты). При концентрации УЩР более 1.5% содержание щелочи в реагенте становится достаточным, чтобы вызвать коагуляцию раствора. Злоупотребление добавками УЩР к растворам, содержащим небольшое количество глинистой фазы, приводит к стабилизационному разжижению вплоть до выпадания осадка при низких значениях фильтрации. При высоком содержании глинистой фазы чрезмерные добавки УЩР вызывают «переобработку», когда сохраняются низкие значения фильтрации, а растворы интенсивно загустевают и теряют чувствительность к дальнейшим добавкам реагента. Это явление связано с опережающим пептизирующим действием щелочи над стабилизирующим действием гуминовых кислот. Перед обработкой жидким УЩР утяжеленных буровых растворов его необходимо сутки выдержать для осаждения желатинозных веществ и примесей, с целью лучшего снижения вязкости. При отсутствии порошкообразного УЩР его можно приготовить на буровой из 13% бурого угля, 2% NaOH (на сух.) и остальное — вода.

В 1 тонне УЩР с влажностью 25% и средним содержанием 100%-ного NaOH-17% содержится:

— абсолютно сухого вещества

$$C_{сух} = \rho \frac{100\text{-}Вл}{100} = 1000 \frac{100\text{-}25}{100} = 750 \text{ кг};$$

— абсолютно сухого бурого угля

$$C_{уч} = C_{сух} - \frac{C_{сух} \cdot C_к}{100} = 750 \frac{750 \cdot 17}{100} = 622.5 \text{ кг}$$

— 100%-ного NaOH 750 - 622.5 = 127.5 кг;
— 44%-ного NaOH 127.5 · 100/44 = 289.6 кг;
— влага 1000 - 750 = 250 кг.

УЩР совместим с большинством полимеров при обработке пресных растворов, при этом повышается эффективность обработки

(явление синергизма) и может быть заменен, например, КССБ. При этом вводится сначала жидкий хромпик или известь для предупреждения загустевания раствора, вызываемого образованием гуматов Ca^{2+} при взаимодействии с гипсом, который имеется в КССБ. УЩР имеет неоднородный состав, содержит непрореагировавший уголь, высокую влажность, имеет низкое качество, кроме того, он способствует самовозгоранию в местах массового хранения и при транспортировке в железнодорожных вагонах. Самовозгорание происходит в результате нейтрализации добавляемой щелочи гуматами, сопровождаемой экзотермической реакцией, для предупреждения которого УЩР подсушивается до остаточной влажности 15-18%. УЩР не токсичен, при попадании на кожу или в глаза может вызвать болезненный ожог, который необходимо промыть водой и затем — 2%-ным раствором борной или уксусной кислоты и снова водой. УЩР выпускает, Уфимское научно-внедренческое предприятие «Башинком» (реагент серии «Брег» по ТУ 2458-004-20672718-97, с дополнительной ультразвуковой обработкой, паста) и Семеновская фабрика горного воска, Кировоградская обл., Украина.

Определение содержания гуминовых веществ в УЩР объемным методом

10 $см^3$ УЩР 15%-ной концентрации помещается в колбу на 500 $см^3$, доливается дистиллированная вода до метки, перемешивается и оставляется на сутки. Из осветленной части берется 5 $см^3$, вносится в колбу, добавляется 10 $см^3$ 0.4 н. раствора хромовой кислоты (5 г двухромокислого калия или 4 г хромового ангидрида растворяются в 125 $см^3$ воды с последующей добавкой 125 $см^3$ серной кислоты с плотностью 1.84 $г/см^3$) и колба закрывается небольшой воронкой. Содержимое колбы кипятится 5 мин., охлаждается, переносится в колбу на 500 $см^3$, куда добавляется 250 $см^3$ дистиллированной воды и 10 капель индикатора дифениламина (0.5 г дифениламина растворяется в 100 $см^3$ серной кислоты с плотностью 1.84 $г/см^3$ и добавляется 20 $см^3$ дистиллированной воды). Смесь титруется 0.2н. раствором соли Мора (20 г соли Мора растворяются в 150 $см^3$ воды с последующей добавкой 5 мл серной кислоты с плотностью 1.84 $г/см^3$ и

дистиллированная вода до 250 см^3) до появления переходной окраски из фиолетово-синей в серо-зеленую, при дальнейшем отстаивании в темно-зеленую. До определения гуминовых веществ производится контрольное титрование (по этой же методике) 10 см^3 0.4н. раствора хромовой кислоты с 5 см^3 дистиллированной воды. Разность объемов количества соли Мора, израсходованной на титрование контрольного и исследуемого раствора хромовой кислоты ($V-V_1$), умноженная на К, дает содержание гуминовых веществ в УЩР.

$$r = (V-V_1)\cdot K$$

Коэффициент К определяется по формуле

$$K = \frac{K_1 \cdot 0.001034 \cdot 500 \cdot 100}{V_2 \cdot V_3}$$

где K_1 — коэффициент, для перехода точно к 0.2н. раствора соли Мора; 0.001034 — количество гуминовых веществ, соответствующее 1 см^3 точно 0.2н. раствора соли Мора; V_2 — объем пробы УЩР, см^3; V_3 — объем хромовой кислоты, см^3.

Пример. На титрование 10 см^3 хромовой кислоты израсходовано 20.4 см^3 соли Мора, а на титрование 5 см^3 разбавленного УЩР с хромовой кислотой израсходовано 16.8 см^3 соли Мора.

$$K = \frac{1 \cdot 0.001034 \cdot 500 \cdot 100}{5.10} = 1.034$$

Содержание гуминовых веществ в растворе УЩР

$$r = (20.4-16.8)\cdot 1.034 = 3.7\%.$$

Определение гуминовых кислот методом сравнения

Колориметрический метод сравнения основан на приготовлении в лаборатории при нагревании раствора, содержащего 10% бурого угля и 2% NaOH, для чего отбирают 2-5 см^3 такого раствора, разбавляют дистиллированной водой в мерном цилиндре на 100 см^3 до достаточной окраски, но чтобы раствор был прозрачным. Такой

же опыт проделывают с пробой раствора УЩР заводского изготовления. Интенсивность окраски испытуемого раствора, помещенного в такой же цилиндр, и эталонного, полученного в лаборатории, должна быть одинаковой. Число, показывающее во сколько раз разбавлен испытуемый раствор (кратность разбавления), деленное на кратность разбавления эталонного раствора и умноженное на пять — есть концентрация (%) гуминовых кислот в испытуемом реагенте.

Модифицированный гуматный реагент (МГР)

Поскольку УЩР способствует диспергации и разупрочнению глин, то был создан МГР, где вместо каустической соды используется гидроксид калия в соотношении с бурым углем 2.5:10 или 2.5:13, а наличие иона K^+ позволяет уменьшить диспергирование глин в 1.5-3.0 раза. МГР представляет собой порошок с влажностью не более 22% по ТУ 39-932-84, хорошо растворимый в пресной воде, эффективно работает при минерализации до 3% NaCl при добавке 2-4% в сухом виде или 10-20%-ной концентрации. Но при максимальной добавке МГР, которая необходима также для достаточного содержания иона K^+, происходит загустевание бурового раствора, особенно при высокой забойной температуре и электролитной агрессии. Этот недостаток устраняется путем добавки в МГР оксида магния или его технического аналога — каустического магнезита в количестве 5-10% к массе МГР. В остальном область применения МГР в основном та же, что и УЩР. В США реагент, состоящий из бурого угля и гидроксида калия, называется лигнит калия, применяется с 1977 г. при обработке монокалиевых буровых растворов взамен KCl, ПАА и др., известковых при температурах до 150°С, а при добавке к лигниту калия триэтаноламина — в растворах на углеводородной основе в качестве заменителя высокоокисленного битума. Этот реагент применяется также в растворах на водной основе, где гидроксид калия и триэтаноламин экстрагируют гуминовые кислоты бурого угля почти до 100%, способствуя повышению стабилизирующих свойств реагента. Кроме этого, использование триэтаноламина дополнительно снижает вязкость буровых растворов за счет его

гидрофобизирующих свойств и повышает термостойкость дисперсной системы до 170°С.

Пример. Рассчитать количество бурого угля и гидроксида калия 2.5:13 для обработки 1 м^3 бурового раствора, при добавке жидкого реагента 8%, порошкообразного 2%.

Расход бурого угля 8·130/100 = 10.4 кг.

Расход NaOH 8·25/100 = 2.0 кг

Общий расход компонентов

в порошкообразном реагенте — 155 кг

Общий расход реагента 2·100/155 = 1.29%.

Расход бурого угля на 1 м^3 бурового раствора 1.29·13·1 = 16.77 кг

Расход гидроксида калия 1.29·2.5·1 = 3.22 кг

Реагенты на основе эфиров целлюлозы

Карбоксиметилцеллюлоза (КМЦ) применяется в США с 1944 г., в России с 1950г. и представляет собой натриевую соль простого эфира целлюлозы и гликолевой кислоты, получаемой при взаимодействии щелочной целлюлозы с монохлоруксусной кислотой или монохлорацетатом натрия. КМЦ выпускается в виде нетоксичного порошка или волокон белого, или кремового цвета с насыпной массой 600-800 кг/м^3, истинной плотностью 1700 кг/м^3, относительно медленно растворяющийся в холодной воде и значительно быстрее при добавке 1% сульфонола от массы КМЦ. При этом КМЦ в воде набухает за счет иммобилизованной воды из раствора с образованием полиминеральной коагуляционно-тиксотропной структуры с изменением структурно-механических свойств. Свойства КМЦ и пригодность ее для практических целей определяются степенью полимеризации (СП) и степенью замещения (СЗ). СП характеризует способность КМЦ снижать фильтрацию, чем она выше (700-1300), тем лучше эффективность КМЦ. СЗ характеризует растворимость КМЦ и устойчивость к солям жесткости. При СЗ = 60-80 — лучшая растворимость, а при СЗ = 90-136 — высокая устойчивость КМЦ к солям жесткости (>12,0 г/л). В России производится для бурения КМЦ и его модификации со СП = 400-1200 и СЗ = 60-100. содержанием основного вещества 48-55%, а за рубежом — от 470 до 1300, от 77 до 136 и от 53 до

100% соответственно. Причем средневязкие марки КМЦ (СП = 400) используются для снижения фильтрации пресных и слабоминерализованных (до 5% NaCl) растворов с большим содержанием твердой фазы и высокой плотностью при температуре до 80°С и добавках от 0.5 до 2%. При этом реологические свойства буровых растворов изменяются незначительно. Высоковязкие марки КМЦ и его модификации могут использоваться практически в любых растворах на водной основе при полной минерализации по NaCl, температуре до 180°С и добавках от 0.5 до 2.0%. При этом, чем выше СП, тем меньше должно быть в растворе твердой фазы, иначе будет возрастать условная вязкость и связанные с ней проблемы. КМЦ наиболее эффективна при pH=8-10, а при pH<6 и наличии поливалентных солей выпадает в осадок, что связано с частичным переходом КМЦ из хорошо растворимой натриевой в труднорастворимую водородную (кислотную) форму. При pH=11 и более КМЦ свертывается от избытка щелочи и также выпадает в осадок. При повышенных температурах, начиная с 80°С, происходит термоокислительная деструкция КМЦ, при этом высоковязкие марки переходят в средневязкие, последние — в низковязкие с полной потерей эффективности обработки. Уменьшить деструкцию и повысить термостойкость на 30-60°С можно путем удаления кислорода с помощью добавок в раствор различных антиоксидантов: 1.2-2.0% малотоксичных моно-, ди- и триэтаноламинов. 0.1-1.5% ионола, 0.05-2.0% сульфита натрия (Na_2SO_3), 0.25-2.5% сульфида натрия Na_2S, 0.05-1.5% тетрабората натрия (бура $Na_2B_4O_7$), НТФ или АМ — 5. МАС — 200 до 0.1-0.3%. Термостойкость КМЦ — 500, 600, 700 в пресных растворах составляет 140, 160, 180°С, а при наличии в растворе 0.5% ионов Ca^{2+} 120, 130 и 150°С соответственно. Данное содержание ионов Ca^{2+} соответствует наличию 1.38% $CaCl_2$, пересчет которого ведется путем деления молекулярной массы $CaCl_2$, на молекулярную массу иона Ca^{2+}. (110.99 : 40.08)·0.5 = 1.38%. Поэтому содержание ионов Ca^{2+} для всех марок КМЦ должно быть не более 0.2%, или 0.55% $CaCl_2$. Одним из способов повышения солестойкости КМЦ к поливалентным солям является его модификация различными добавками с совершенствованием технологии производства. В настоящее время

Таблица 4.3.1

№№ п/п	Наименование показателей	Марки ПАЦ		
		ПАЦ-Н	ПАЦ-В	ПАЦ-УН
1	Массовая доля воды, % не более	12	12	12
2	Динамическая вязкость 2%-ного раствора ПАЦ при 25 °С, мПа·с	20-40	>200	10-20
3	Степень замещения	0.95-1.2	0.95-1.2	0.95-1.2
4	Массовая доля основного вещества, % не менее	45	45	45
5	Водородный показатель 1%-ного раствора ПАЦ	8-12	8-11	8-11
6	Номер ТУ	2231-01532957739-02		

в России освоен выпуск полианионной целлюлозы различных марок, являющейся более эффективным (лучше очистка) вариантом КМЦ, данные о которой показаны ниже.

Суспензии КМЦ и его модификации имеют высокую условную вязкость при очень низких скоростях сдвига, которая резко снижается с повышением температуры. Так при 100°С вязкость суспензии почти в 5 раз меньше, чем при 22°С. При этом в высокоминерализованных растворах, обработанных КМЦ, практически отсутствует тиксотропность, т.е. СНС равно нулю. Для достижения структуры в таких растворах можно использовать палыгорскитовый глинопорошок, биополимеры (получаются под действием бактерий из ксантановой смолы), глинистую пасту, или щелочную «затравку». «Затравка» представляет собой смесь асбеста и каустической соды в соотношении 1:4. На 1 м^3 «затравки» расходуется 50 кг асбеста 5 или 6 сорта, или 100-200 кг 7 сорта и 200 кг каустической соды или 913 л с р=1.20 г/см^3, при этом смесь перемешивается и выдерживается во времени не менее 4-х часов. Добавка такой «затравки» составляет 2-4% (20-40 л/м^3 раствора), что соответствует 0.1-0.2% асбеста и 0.4-0.8% NaOH на 1 м^3 бурового раствора (50·20/1000=1 кг; 200·20/1000-4 кг или 913·20/1000=18.2 л и т.д.). Механизм влияния NaOH на волокна асбеста заключается в их набухании и образовании бруситового слоя на поверхности. В то же время применение «щелочной затравки» в полимерсолевых, эмульсионных и растворах на углево-

Таблица 4.3.1.1

Техническая характеристика КМЦ-7 и КМЦ-9 по ТУ 2231-017-32957739-02

Наименование показателей	Марки КМЦ					
	КМЦ-7			КМЦ-9		
	Н	С	В	Н	С	В
Массовая доля воды, % не более	10	10	10	10	10	10
Степень замещения (СЗ)	0.6-0.8	0.6-0.8	0.6-0.8	0.8-1.0	0.8-1.0	0.8-1.0
Массовая доля основного вещества в абсолютно сухом техническом продукте, %, не менее	53	53	53	50	50	50
Динамическая вязкость водного раствора с массовой долей КМЦ 2% при 25°С, мПа·с, в пределах	10-40	40-100	>100	10-40	40-100	>100
Водородный показатель (pH) водного раствора с массовой долей КМЦ 1%, в пределах	8-12	8-12	8-12	8-12	8-12	8-12
Степень полимеризации, не менее				500	500	500

Примечание.

1. КМЦ-7 соответствует ранее выпускаемой марке 75/400, а КМЦ-9 марке 85/500, 85/600, 85/700.
2. Буквы Н, С, В обозначают низковязкая, средневязкая и высоковязкая марки КМЦ, соответственно
3. КМЦ выпускает ЗАО «Полицелл», г. Владимир. Здесь же освоен выпуск полианионной целлюлозы марок ПАЦ-Н, ПАЦ-В, ПАЦ-УН.
4. КМЦ 75/400, 85/500-700 выпускает также завод строительных материалов «Полимер», г. Екатеринбург, ОАО «Полиэкс» г. Бийск, ОАО «Октябрь» г. Нижний Новгород (хлопковая целлюлоза).

дородной основе не желательно, из-за ее низкой эффективности, особенно при 80°С.

При использовании КМЦ и его модификаций (сульфацелл, КМОЭЦ) в пресных растворах наблюдается интенсивный рост структурно-механических свойств, поэтому содержание глинистой фазы должно быть не более 7% (масс). В настоящее время в ЗАО «Полицелл» освоен выпуск полимерных композиций с улучшенны-

Таблица 4.3.1.2

Характеристика технического и модифицированного КМЦ

Наименование показателей	Марки КМЦ		
	КМЦ техническая	КМЦ модифицированная	
	75/400	Торос-1	Торос-2
Номер ТУ	ТУ 6-55-40-90	ТУ 6-55-64-94	ТУ 6-55-221-1311-93
Степень замещения (СЗ), в пределах	65-85	60-75	75-85
Массовая доля основного вещества в абсолютно сухом техническом продукте, %, не менее	50	45	48
Степень полимеризации, не менее	400	450	550-720
Массовая доля воды, %, не более	15	15	12
Массовая доля минерального масла, %, не менее	—	0.3	0.3
Массовая доля алюминия в абсолютно сухом техническом продукте, %, в пределах	—	—	0.3-5.0

Примечание.

1. Данные марки КМЦ выпускает Каменский химический комбинат, г. Каменск-Шахтинский, Ростовская обл.
2. В качестве модификатора-комплексообразователя используется сульфат алюминия $Al_2(SO_4)_3$
3. Торос-2 является синергетической смесью целлюлозы и карбоксиметилированного крахмала.

ми смазочными свойствами на основе КМЦ, КМОЭЦ, сульфацелла и КМК с добавками 0.2-0.5% отработанного подсолнечного масла и омыленного таллового пека (30-40% от массы полимера). Добавки снижают коэффициент трения в 1.5-3.5 раза и липкость глинистой корки в 3 раза при одновременном повышении крепящего и ингибирующего действия бурового раствора.

Практика показывает, что наибольший эффект при стабилизации раствора достигается при добавлении порошкообразного КМЦ

Таблица 4.3.1.3

Техническая характеристика КМЦ марки Камцел по ТУ 2231-002-50277563-00

Наименование показателей	Марки Камцел				
	0	1	2	3	4
Массовая доля воды, %, не более	10	10	10	10	10
Степень замещения (СЗ), не менее	80	80	80	80	50-80
Массовая доля основного вещества в абсолютно сухом техническом продукте, %, не менее	55	55	54	53	52
Степень полимеризации, не менее	500	600	700	800	400
Активность водородных ионов (pH) водного раствора КМЦ с массовой долей 2% при 20°С	8-11	8-11	7.5-11	7.5-11.5	8-11

Примечание.
Камцел выпускает ЗАО «Карбокам», г. Краснокамск, Пермская обл. Здесь же выпускается полианионная целлюлоза марок ПАЦ-НВ и ПАЦ-СВ.

и его модификаций, а в отдельных случаях в виде 3-5%-ной концентрации. При этом, чем выше СП, тем меньше расход реагента. КМЦ и его модификации совместимы с большинством применяемых в бурении реагентов, причем действие двух реагентов, например, КМЦ+УЩР или КМЦ+КССБ более эффективно, чем каждого реагента в отдельности (явление синергизма). Исключением являются хроматы, которые несовместимы с КМЦ при высокой температуре, так как первые являются сильными окислителями, способствуя дополнительной деструкции КМЦ. Краткая характеристика КМЦ и его модификаций приведена в табл. 4.3.1, 4.3.1.1, 4.3.1.2, 4.3.1.3, 4.3.1.4.

БП-92 (симусан) — отечественный биополимер, представляющий собой линейный полисахарид неионогенного типа, выпускаемые по ГОСТ 12.1.007 в виде вязкой непрозрачной жидкости от светло-серого до светло-кремового цвета с термостойкостью до 120°С, температурой замерзания 0°С, ферментативно устойчив (не требует применения бактерицида). Основное назначение БП-92 — повышение нефтеотдачи в процессе добычи нефти, но возможно его использование в рецептурах биополимерных безглинистых растворов при первичном вскрытии продуктивного пласта. Растворы на основе биопо-

Таблица 4.3.1.4

Техническая характеристика сульфацелла

Наименование показателей	Сульфацелл-1						Сульфацелл-2					
	Марки						Марки					
	70	150	300	500	800	1300	70	150	300	500	800	1300
Массовая доля основного вещества, % не менее	40						65					
Динамическая вязкость 2%-ного раствора, мПа с	70-100	100-200	200-400	400-600	600-1000	1000-1600	—					
Динамическая вязкость 1%-ного раствора, мПа с	—						100-200	200-600	600-1000	1000-1400	1400-2000	>2000
Растворимость в воде, % не менее	98						98					
Сыпучесть, с не более	—						15					
Массовая доля воды, % не более	52						12					

Примечание.

1. Сульфацелл (оксиэтилцеллюлоза, зарубежное название — гидроксиэтилцеллюлоза) получается при взаимодействии щелочной целлюлозы с оксидом этилена (зарубежные аналоги тилоза марки ЕНН и ЕНМ) и является неэлектролитом (неионогенным полимером), устойчивым к воздействию солей кальция и магния (до 5%).
2. Сульфацелл может применяться при обработке высокоминерализованных безглинистых и малоглинистых растворов при добавке 1.5% и температуре 140-150°С. Выпускается ЗАО «Полицелл», г. Владимир по ТУ 2231-013-32957739-01
3. Качество сульфацелла проверяется при t=140-160°С на высокоминерализованном глинистом растворе, содержащем 8% глинопорошка марки ПБВ, 2% сульфацелла, 20% NaCl и 2% $CaCl_2$, при этом фильтрация раствора должна быть не более 5 $см^3$/30 мин.
4. Качество КМЦ проверяется на среднеминерализованном глинистом растворе, содержащем 10% глинопорошка марки ПБВ, 10% NaCl и 0.75% КМЦ (на сух. вещество), при этом фильтрация должна быть не более 10; 4; 3.5 и 3.0 $см^3$/30 мин. для КМЦ-400; 500; 600;700. Вязкость 5 %-ного раствора КМЦ-400; 500; 600; 700 должны быть 50-90 с; 250-300 с; 320-400 с; более 400 с, соответственно.
5. ЗАО «Полицелл» выпускает также карбоксиметилоксиэтилцеллюлозу (КМОЭЦ), торговые марки «Полицелл-СКН-1», «СКН-2», стойкие к полиминеральной агрессии (зарубежные аналоги CHR-1M, 6M, 100M), являющиеся одними из лучших модификаций КМЦ.
6. Гидроксиэтилцеллюлозу (ГЭЦ) со СЗ≤3 под названием «Натросол-250», выпускает совместное российско-французское предприятие, г. Казань.

лимеров получают, например, превращением их водных растворов в гидрогели за счет сшивания молекул полимера от воздействия хромокалиевых или алюмокалиевых квасцов и других, с образованием высокотиксотропной жидкости с pH-7-9. Одна из рецептур такого раствора выглядит так: пресная вода с минимальной жесткостью (до 200 мг/л) + 10% БП-92 + 0.1-1.0% КМЦ (или его модификаций) + 0.05-0.5% поливалентной соли, например, $KCr(SO_4)_2\ 12H_2O$ + 0.1÷0.4% щелочи (NaOH, KOH, MgO и др.) + 3-5 % KCl + мел до необходимой плотности. БП-92 весьма чувствителен к большим добавкам солей (снижается структура и вязкость), имеет высокий расход (добавка лучших, зарубежных биополимеров на основе ксантановой смолы составляет 0.2-0.4%). При повышенной жесткости воды или фильтрата вводится Na_2CO_3 или K_2CO_3 (лучше $NaHCO_3$ или $KHCO_3$). БП-92 производит ЗАО «Нефтегазтехнология», НТО «ИТИН», г. Москва. В настоящее время на заводе «Промсервис» (Чувашия) освоен выпуск высококачественного биополимера К.К. Робус.

Крахмал

Крахмал относится к числу естественных полимеров — полисахаридов, и впервые был применен для буровых растворов в 1939 г. (США). Крахмал предназначен для снижения фильтрации средне-, и высокоминерализованных растворов при наличии любых солей при температуре до 80°С, pH = 9-13 и добавке до 3.0%. Сырьем для производства крахмала являются зерновые культуры (кукуруза, пшеница, рис, рожь) и клубневые культуры (картофель, маниока). Сначала использовался пищевой крахмал, представляющий собой порошок белого или желтоватого цвета с плотностью 1300-1600 кг/м^3, который растворялся в растворе щелочи в соотношении 10:2-10:4 в зависимости от свойств бурового раствора. Верхний предел концентрации крахмала определяется подвижностью клейстера и чаще всего составляет 5-8%. Для приготовления жидкого клейстера в глиномешалку заливается вода до валов, засыпается при перемешивании крахмал и затем постепенно раствор щелочи. После тщательного перемешивания доливается вода, и реагент готов. Следует учесть, что при использовании минерализованной воды для заготовки клей-

стера крахмал добавляется после каустической соды. При гидролизе любого крахмала образуется, в основном, глюкоза, состоящая из амилозы (линейный полимер) и амилопектина (разветвленный полимер). При этом почти все полисахариды могут образовывать тиксотропные коагуляционные структуры, способные восстанавливаться полностью после разрушения, а также конденсационно-кристализационные, разрушающиеся необратимо. Крахмальный клейстер снижает плотность бурового раствора, создает проблемы при работе в зимний период и отнимает время на приготовление, поэтому вводить его можно в виде порошка непосредственно в буровой раствор, pH которого не менее 11. Все виды крахмала имеют низкую термостойкость, подвергаясь деструкции при температуре более 80°С, получающейся при распаде продукт влияет на вязкость раствора, но не теряет полностью стабилизирующие свойства. Термостойкость крахмала можно повысить путем добавок 0.01% хромпика, НТФ или МАС-200, АМ-5 до 0.1-0.3%. При добавке крахмала в утяжеленный, с большим содержанием твердой фазы высокоминерализованный раствор отмечается рост его вязкости и СНС, поэтому вводить его нужно постепенно в течение нескольких циклов. Для предотвращения загустевания перед обработкой крахмалом вводятся понизители вязкости или КМЦ-400. К недостаткам крахмала относится способность его к ферментативному разложению (загниванию) под действием различных микроорганизмов (дрожжевые грибки, плесень, бактерии). При разложении крахмала выделяются газообразные вещества, что может вызвать вспенивание раствора и понижение pH. Поэтому восстановить параметры такого раствора очень сложно, и он подлежит частичной или полной замене. Скорость микробного разложения крахмала замедляется в холодной или горячей пресной воде (температура >70°С). При разовом использовании крахмала, например, при заключительном каротаже при окончании скважины бурением, его можно применять в любом водном растворе (в т.ч. в пресном) без выполнения особых требований. Для предупреждения ферментативного разложения крахмала используются три способа:

— увеличение и поддержка pH бурового раствора в пределах 11-13;

— наличие минерализации фильтрата не менее 20%;

— добавка к буровому раствору различных антиферментаторов, подавляющих жизнедеятельность бактерий.

Первый способ недостаточно эффективен и не всегда может применяться в условиях бурения, так как высокое значение pH растворов часто нежелательно (в разрезе глинистые породы, применение ЛБТ и т.д.) или в растворе присутствуют поливалентные соли, реагирующие со щелочью. При этом, в последнем случае крахмал, как и многие другие органические полимеры, частично выпадает в осадок вместе с конденсированной твердой фазой, образующейся при взаимодействии поливалентных солей и щелочи.

Второй способ более эффективен, особенно в сочетании с первым. Перед разбуриванием соленосных отложений буровые растворы предварительно насыщаются солью, и поэтому разложение крахмала не происходит.

Третий способ наиболее универсальный, где в качестве антиферментаторов применяются формалин, параформальдегид, фенол, катамин и другие вещества. В настоящее время пищевой крахмал в бурении практически не применяется.

Модифицированный крахмал

Для устранения ряда недостатков пищевого крахмала выпускается модифицированный (ГОСТ 7698-93) химически и термически обработанный крахмал (МК). Он представляет собой порошок, хорошо растворимый в холодной воде, обработанный до 3% алюмокалиевыми квасцами (ТУ 301-10-0-284-88) и кальцинированной соды. Поэтому обработку буровых растворов МК можно производить в виде порошка без предварительной клейстеризации при pH = 7.5-11, температуре до 120°С и добавке до 2%. При этом МК более эффективно снижает фильтрацию, позволяет сохранить плотность бурового раствора, способствует меньшему росту вязкости, ферментативно устойчив и снижает затраты времени и средств на обработку. Все виды крахмалов хорошо совместимы с другими полимерами КМЦ, гипаном, КССБ и являются экологически безопасными. МК выпускает «Спецбуртехнология», г. Москва, под шифром «РК» по

ОСТ 18-003-94 (лучший), а также, ЗАО «Кватро», п.Свердловск, Орловская обл., по ТУ 9187-013-05747146-95; п. Яльчики, Чувашская республика, под названием КРЭМ-3.

Экструзионный крахмалосодержащий реагент (ЭКР)

ЭКР является разновидностью технического крахмала, выпускается в виде порошка, хорошо растворимого в воде по ТУ 2483-002-41686452-97.

ЭКР снижает СНС растворов до 0, добавка его составляет до 5.0%, но при комбинированной обработке с порошкообразным ССБ (0.5-1.0%) расход снижается до 3.0% (явление синергизма). ЭКР присущи те же преимущества, недостатки и условия применения, что и для технического крахмала. ЭКР выпускают крахмальные заводы в п. Порецк, Яльчики, Чувашская республика; п. Борисоглебск, Ярославская обл.; АО крахмало-паточной промышленности, г. Рязань; ЗАО «Кватро», п. Свердловск, Орловская обл.; Мальтозный завод, г. Пенза; «Спецбуртехнология», г. Москва, под шифром «РКР» по ТУ 10 РФ 1039-92.

Карбоксиметилированный крахмал (КМК)

КМК представляет собой бело-желтый порошок, с содержанием основного вещества не менее 60%, влажностью не более 12.5%, легко диспергирующийся в воде любой минерализации. Получается он в результате химической реакции этерификации КМЦ и крахмала с предварительным биоразложением последнего и отличается универсальностью применения. Может использоваться при температуре до 120°С в пресных (до 14 дней) и высокоминерализованных растворах при наличии двухвалентных солей, при этом вязкость растворов остается в пределах нормы, а СНС в минерализованных растворах равно нулю.

Динамическая вязкость водного геля с массовой долей КМК 4% при 25°С составляет от 60 до 300 мПа·с марки Н и свыше 300 мПа·с марки В, степень замещения (СЗ) не менее 0.3, а pH не менее 10. Добавка КМК составляет 0.5-2%, а совместно с ССБ (0.5-1.0%), значительно уменьшается, при этом КМК не подвержен ферментатив-

ному разложению. КМК выпускается по ТУ 2262-01632957739-01 ЗАО «Полицелл» г. Владимир и является самым эффективным из сложных эфиров крахмалов России.

Пример. Рассчитать количество компонентов при приготовлении крахмального клейстера, например, 8:2, добавке крахмала 3% для обработки 200 $м^3$ бурового раствора.

Расход крахмала 200·3/100 = 6т

Расход крахмального клейстера 8:2 100·6/8 = 75 $м^3$.

Расход кристаллической каустической соды 2·75/100 = 1.5 т или 1.5·100/200=0.75%.

Расход жидкой каустической соды с р = 1.40 г/$см^3$

По прил. 8 в 1 $м^3$ NaOH с р = 1.40 г/$см^3$ содержится 517.86 кг кристаллической NaOH, тогда объем NaOH с р = 1.40 г/$см^3$ составит 1.5·1000/517.86 = 2.9 $м^3$.

Реагенты на основе акриловых полимеров

Гипан — гидролизованный полиакрилонитрил — впервые применен в 1949 г. (США), в России в 1961 г. для снижения фильтрации пресных, известковых, слабоминерализованных растворов (до 5% NaCl) и приготовления ВУС. Гипан получается в процессе гидролиза полиакрилонитрила каустической содой, при этом выделяется запах аммиака, отсутствие которого предопределяет проверку качества гипана в лабораторных условиях. Гипан представляет собой вязкую темно-желтоватую жидкость 8-10%-ной концентрации с плотностью 1.05-1.07 г/$см^3$, pH = 12 и более или порошок желтоватого, кремового или розового цвета с влажностью 10%, который можно применять в товарном виде или в виде раствора 10%-ной концентрации с р = 1.05 г/$см^3$. Гипан как и другие акриловые полимеры образует с глинистыми частицами прочные полимерглинистые структуры за счет хелатных связей и полимерные мембраны, частично предотвращающие гидратацию пород. Гипан-2 обладает лучшей стабилизирующей способностью, чем Гипан-1, но при обработке больше возрастает вязкость. Добавка гипана в пресные растворы при 30°С составляет до 0.15% (на сух.) или 1.0-1.5% жидкого, при 100-120°С до 0.75%, при 150°С до 2%. При использовании слабоминерализо-

ванных растворов расход гипана увеличивается в несколько раз, а термостойкость составляет не более 100°С. Оптимальный защитный эффект гипан проявляет при pH = 10-11, при больших и меньших значениях которого происходит коагуляция глинистых частиц, особенно в пресных растворах при повышенных температурах. Для предотвращения этого явления используются добавки хромпика, НТФ до 0.02% или МАС-200, АМ-5 до 0.1%. В слабоминерализованных растворах, наоборот, наблюдается некоторое снижение вязкости и статического напряжения сдвига. Поскольку гипан, как и другие акриловые полимеры очень чувствителен к поливалентным солям, слабая минерализация фильтрата по NaCl позволяет повысить предел устойчивости гипана к ним в 2 раза. При этом даже наличие в растворе до 7.0% NaCl или KCl приводит к конформационному изменению молекул полиакрилонитрильных реагентов, вследствие чего последние сворачиваются в клубок и частично или полностью теряют эффективность. Так, в пресных растворах допустимое содержание ионов кальция не более 0.1%, а в слабоминерализованных до 0.2%, но даже в этих случаях требуется предварительная обработка раствора кальцинированной содой или фосфатами из расчета на каждые 0.1% ионов кальция около 0.2% кальцинированной соды (см. прил. 17). Гипан чувствителен также к концентрации твердой фазы, при наличии в растворе которой более 10%, а также после утяжеления происходит резкое повышение вязкости, которое может быть устранено предварительным разбавлением раствора водой или добавками 0.02-0.05% НТФ в виде 2-5%-ной концентрации. Однако более высокое содержание твердой фазы способствует повышению эффективности работы гипана, поэтому добавки понизителей вязкости наиболее предпочтительней.

Жидкий гипан, как и другие жидкие реагенты, в зимних условиях замерзает, поэтому требуется его подогрев с ухудшением качества реагента. При длительном хранении (>3 мес.) качество жидкого гипана также ухудшается, для предотвращения которого необходимо вводить 0.5-1.0% хромпика к объему реагента.

Гипан совместим с другими понизителями фильтрации, при этом эффективность комбинированной обработки значительно выше, чем

Таблица 4.3.1.5

Техническая характеристика гипана

Наименование показателей	Норма			
	Гипан-1	Гипан-2	Марка А	Марка В
1. Внешний вид	жидкость		Серо-желтый порошок	
2. Массовая доля воды, % не более	—	—	10	15
3. Массовая доля сухого остатка, % не менее	15	10	—	—
4. Растворимость в воде	полная		полная	
5. Динамическая вязкость 1%-ного раствора, мПа·с, не менее	10-22	22-40	15	10
6. Водородный показатель 1 %-ного раствора, pH	Около 12		9-12.5	9-12.5
7. Фильтрация пресного раствора, содержащего 5% бентонита и 0.4% гипана, $см^3$, не более	8	7	5	6
8. Номер стандарта	ТУ 46-01-166-89		ТУ 2458-258-05757593-99	

каждого реагента в отдельности. Краткая информация о гипане показана в табл. 4.3.1.5. Гипан выпускает завод Оргсинтез «ОКА», г. Дзержинск, Нижегородская область.

Метакрил-14 (М-14) представляет собой сополимер метакриловой кислоты и метилметакрилата с молекулярной массой от 0.6 до 6.0 млн. Выпускается в виде мелкогранулированного порошка по ТУ 6-01-1070-91 и предназначен для снижения фильтрации пресных, высокоминерализованных по NaCl, малоглинистых растворов, в качестве селективного флокулянта выбуренной породы и модификатора глинопорошков с целью увеличения выхода раствора. Термостойкость реагента составляет от 180 до 240°С в зависимости от типа раствора и применяется он только в виде водно-щелочного раствора 5-10%-ной концентрации в соотношении М-14 и щелочи от 10:3 до 10:4 (на сух.) при pH раствора 8-10. Реагент готовится в любом перемешивающем устройстве, куда заливается от половины до 2/3 воды, вводится 100 кг М-14 на 1 $м^3$ воды, переме-

Таблица 4.3.1.6

Техническая характеристика метакрила-14

Наименование показателей	Марки мегакрила	
	М-14ВВ (высоковязкий)	М-14ВВ-170
1. Кинематическая вязкость 1 %-ного водно-щелочного раствора, мм^2/с, не менее	80	170
2. Массовая доля воды, %, не более	30	30
3. Внешний вид	порошок или гранулы	порошок или гранулы

Примечание. Метакрил выпускает завод Оргсинтез «ОКА», г. Дзержинск, Нижегородская область.

шивается 1 час и добавляется каустическая сода 30-40 кг, остальное количество — вода и после перемешивания реагент готов с содержанием основного вещества около 10%. Добавка М-14 составляет от 0.2 до 0.75% (на сух.) в пресные растворы и до 1.5% (на сух.) в высокоминерализованные. При этом, если pH бурового раствора >10, то реагент можно вводить в порошкообразном виде. Повышенный расход М-14 в высокоминерализованных растворах (по NaCl) объясняется, в основном, частичным его высаливанием и термоокислительной деструкцией, а также глобулизацией реагента и меньшей агрегативной устойчивостью глины в результате укрупнения частиц. Особенно это проявляется при резком перепаде температур, где отмечается снижение вязкости и структуры бурового раствора. Как и другие реагенты акрилового ряда, М-14 очень чувствителен к поливалентным солям и содержанию твердой фазы. Максимальное содержание двухвалентных ионов (кальций, магний) в буровом растворе должно быть не более 0.1%. Но даже в этом случае перед вводом М-14, их необходимо удалить путем добавки кальцинированной соды или фосфатов около 0.2% (см. прил.17). Содержание коллоидной глинистой фазы в буровом растворе перед обработкой М-14 должно быть не более 4%, иначе резко возрастает вязкость и структурно-механические свойства. Все акриловые полимеры безвредны, но необходимо соблюдать меры безопасности при работе с каустической содой. Краткая информация о реагенте показана в табл. 4.3.1.6.

Качество М-14 проверяется на высокоминерализованном глинистом растворе, содержащем 12% глинопорошка марки ПБВ, 25% NaCl и 1.2% М-14 (на сух. вещество) в виде 3%-ного водно-щелочного раствора в соотношении 3:1. При этом фильтрация должна быть не более 6 $см^3$/30 мин.

Лакрис-20 представляет собой сополимер метакриловой кислоты с метилметакрилатом в присутствии моноэтаноламина и щелочи. Реагент является водорастворимой модификацией сополимера М-14 и выпускается в виде порошка или мелких гранул с влажностью не более 30%. Лакрис-20 предназначен для снижения фильтрации пресных, высокоминерализованных (по NaCl) и малоглинистых буровых растворов, а также в качестве флокулянта выбуренной породы и замедлителя сроков схватывания тампонажных растворов. Добавка реагента составляет 0.1-0.3% в пресные растворы и до 2% в высокоминерализованные при температуре до 260-280°С, причем обработка производится как в виде порошка, так и в виде раствора 5-8% концентрации в течение 2-3 циклов для предупреждения роста вязкости. Одним из важных преимуществ реагента перед М-14 является его растворимость в воде и то, что он не требует добавок щелочи при обработке пресного раствора, так как водный раствор реагента имеет pH = 8-9. Лакрис-20 имеет такие же ограничения по содержанию в растворе поливалентных солей и коллоидной фракции, как и М-14 и, соответственно, методы борьбы с ними.

Оптимальным pH бурового раствора для работы реагента является 8-10. Лакрис-20 выпускается марок А и Б с кинематической вязкостью 1%-ного раствора, не менее $1 \cdot 10^{-4}$ в обоих веществах и фильтрацией бурового раствора 6 и 15 $см^3$ соответственно, по ТУ 2458-278-05757593-2001, завод оргсинтез «ОКА», г. Дзержинск, Нижегородская обл. Там же освоено производство реагента Лакрис-20 ДВ с кинематической вязкостью 1%-ного раствора $1 \cdot 10^{-6}$, являющегося разновидностью Лакрис-20. Качество Лакрис-20 проверяется на высокоминерализованном глинистом растворе, содержащем 8% глинопорошка марки ПБВ, 25% NaCl и 2.0% (на сух. вещество) Лакрис-20, при этом фильтрация должна быть не более 6 $см^3$/30 мин.

Полиакриламид (ПАА) получают из полиакриловой кислоты и производят в виде 8%-ного геля с плотностью 1020-1030 кг/м^3 порошка или гранул с истинной плотностью 1123 кг/м^3 и насыпной массой 570-750 кг/м^3 соответственно. Порошкообразный ПАА растворяется в воде не менее 4 часов, а при подогреве до 40°С значительно быстрее. При этом он применяется только в жидком виде 0.1-0.45%-ной концентрации в негидролизованном (без щелочи) и гидролизованном (со щелочью) состоянии. Негидролизованный ПАА 0.1%-ной концентрации используется, в основном, в качестве флокулянта твердой фазы при промывке пресной водой.

Гидролизованный ПАА в пресной воде в среднем на 30%, или слабоминерализованном растворе NaCl на 10-15%, применяется в качестве понизителя фильтрации пресных, слабоминерализованных, малоглинистых, безглинистых и недиспергирующих растворов, а также гидрогелей Mg^{2+}, Al^{2+} и др. При этом оптимальная температура составляет 80°С, допустимая до 100°С, добавка ПАА 0.1-0.45% (на сух. вещество), что в пересчете на 8%-ный продукт составит 1.25-5.625%. Последняя зависит от типа обрабатываемого раствора и молекулярной массы реагента, которая составляет $3 \cdot 10^4$ до $6 \cdot 10^6$. Гидролиз ПАА осуществляется каустической и кальцинированной содой в соотношении 2:1 и 2:2 соответственно, где цифры означают концентрацию сухих веществ, а реагенты получили название ГПАА-1 и ГПАА-2. При этом расход реагентов на 1м^3 ГПАА-1 составит:

— товарный ПАА 8%-ной концентрации — 2·1000/8 = 250 кг ;
— кристаллическая каустическая сода — 10 кг;

для перевода в жидкую форму

1 м^3 NaOH с р = 1.47 г/см^3 содержит 649.3 кг (прил. 8),тогда

10·1000/649.3 = 15.4 л NaOH;

— вода — 739.6 л на 1 м^3 ГПАА-2:
— товарный ПАА 8%-ной концентрации — 2·1000/8 = 250 кг (245 л);
— кальцинированная сода — 2·1000/100 = 20 кг (7.9 л);
— вода — 747.1 л

ГПАА может использоваться также для регулирования реологических свойств буровых растворов, особенно гидрогелей, позволяя

сохранять их структуру. Как и другие акриловые полимеры, ГПАА очень чувствительны к воздействию солей, особенно поливалентных, а также к содержанию глинистой фазы. При контакте с водой, содержащей поливалентные соли, ГПАА вызывает образование геля или осадка, обусловленное концентрацией реагента и значением pH. При содержании бентонита >5%, суспензии от добавок ГПАА коагулируют, превращаясь в резиноподобное состояние за счет образования прочной органоминеральной структуры. Это явление можно предотвратить, используя коалинит — гидрослюдистый порошок, если pH исходной суспензии около 10, и устранить добавками жидких щелочных реагентов (УЩР и др.). Для обработки буровых растворов применяются, в основном, ПАА известкового и аммиачного типа, но совместимость их с глинами не одинакова. Водный раствор аммиачного ПАА коагулирует суспензии из любых сортов глин, поэтому его лучше применять в качестве флокулянта, или использовать для снижения фильтрации только в гидролизованном виде. Водные растворы известкового ПАА совмещаются без гидролиза со всеми глинами (гидролиз — это превращение амидных групп вещества в карбоксильные с помощью щелочных электролитов). Очень эффективно комбинирование ПАА с ГКЖ-11Н и ПАА с KCl. В первом случае смесь помимо снижения фильтрации, гидрофобизирует глинистую фазу и частично предотвращает ее диспергирование, а также успешнее регулирует структурно-механические свойства буровых растворов. На приготовление 1 м^3 смеси ПАА+ГКЖ-11Н требуется:

— товарный ПАА 8%-ной концентрации — 1·1000/8 = 125 кг (122.5 л);
— ГКЖ-11Н — 200 кг (169.5 л);
— вода — 708 л.

ГПАА способствует укреплению глинистых пород за счет образования полимерной пленки, особенно в сланцах, где ингибирующая добавка KCl не дает существенного эффекта.

ПАА в виде 8%-ной концентрации по ТУ 6-02-00209912-61-97 выпускает АО «Бератон», г. Березники, Пермская обл.; гранулированный сульфатный под маркой ПАА-ГС, Ленинск-Кузнецкий завод полукоксования, Кемеровская обл.; порошкообразный по ТУ

2216-001-40910172-98 ЗАО «Москва-Штокхаузен-Пермь» под названием «Праестол», г. Пермь.

Термопас-34 представляет собой акриловый сульфосодержащий сополимер, который работает при pH от 5.5 до 12 и не образует с ионами Ca^{2+} и Mg^{2+} нерастворимых солей и комплексов. Реагент солестоек по NaCl и KCl до насыщения, а также при наличии в них до 8% $CaCl_2$, имеет термостойкость до 200°С. Производство этого уникального реагента в России пока не освоено.

Формиат натрия представляет собой натриевую соль муравьиной кислоты (NaCOOH) и является отходом при производстве пентаэритрита в виде жидкости с ρ = 1140-1290 кг/м^3, вязкостью 16-22с и порошка. Водный раствор называется фильтратом технического пентаэритрита (ФТП), который используется в качестве антиморозной добавки, так как температура его замерзания составляет -20-30°С. Максимальная плотность ФТП, используемая в бурении, составляет 1240 кг/м^3, а при большей плотности он превращается в пасту. Порошок под названием формиат натрия-сырец (ФН-С), хорошо растворяется в воде и обладает теми же свойствами, что и ФТП. Реагент предназначен для промывки при бурении горизонтальных скважин в условиях низких температур, в качестве заменителя дизельного топлива (нефти) при заготовке соляробентонитовых смесей. ФТП является ингибитором набухания глин (увлажнение в 6-8 раз меньше, чем в растворе $CaCl_2$) увеличивает глиноемкость в 2 раза, может использоваться при перфорации и заполнении обсадных колонн во время длительных простоев, при глушении скважин в зимнее время и ликвидации поглощений. ФТП+$CaCl_2$ снижает межфазное натяжение на границе с дизельным топливом в 2 раза по сравнению с водными солевыми растворами одинаковой плотности. Поскольку при бурении горизонтальных скважин недопустимо применение глинистых растворов из-за загрязнения продуктивного пласта, поэтому использование жидкостей типа ФТП с добавками является одним из решений проблемы. Состав рецептуры для промывки: 120 см^3 ФТП + 1.5г ДК-Drill + 100г $CaCl_2$, при этом получаются параметры: ρ = 1520 кг/м^3; ф = 2 см^3. Вместо ДК-Drill можно использовать гипан, ПАА

и др. акриловые полимеры. Для ликвидации поглощений: жидкость затворения 10 м^3 (30% ФТП+70% вода) +10т бентонита, получается объем пасты 15 м^3 при соотношении жидкости затворения и бентонита 1:1 или 3.5 м^3 ФТП+1.5 м^3 воды +5т бентонита, объем 7.5м^3. Перед закачкой этих составов необходима буферная жидкость. ФТП доступен, недорог, малоопасен и выпускается по ТУ 6-05-231-332-86 (жидкость) и ТУ 2432-011-00203803-98 (порошок), выпускает АК «Химпэк», г. Москва.

КССБ-2М — конденсированная сульфит-спиртовая барда, представляющая собой продукт конденсации натриевого лигносульфоната в кислой среде, с фенолом и нейтрализованным гидроксидом натрия, предназначен для снижения фильтрации пресных, слабоминерализованных (по NaCl), известковых, гипсовых и хлоркальциевых растворов. Реагент выпускается в виде порошка светло-коричневого цвета, термостойкость в пресных системах до 150°С в слабоминерализованных, и хлоркальциевых до 80°С при добавке 2-4%. Термостойкость КССБ-2М может быть повышена добавками хроматов, НТФ, АМ-5 и МАС-200 до 0.05-0.1%. Положительными свойствами реагента является его высокая стойкость к ионам кальция (до 3%), работа при pH = 7-9, а также образование тонкой, плотной в нижнем слое фильтрационной корки пониженной липкости. При добавке КССБ-2М 2.0% и более в виде порошка возможно пенообразование буровых растворов, поэтому необходимо применять пеногаситель, а в жидком виде 10-25%-ной концентрации с ρ = 1.04-1.12 г/см^3 образование пены незначительное в первом случае и отсутствует во втором. КССБ-2М совместима со всеми органическими полимерами, кроме флотореагента Т-80 (Т-92) при их раздельном вводе. Механизм данного явления заключается в адсорбционном антагонизме (когда один реагент мешает работать другому), поэтому их необходимо вводить совместно при pH раствора 7 и менее и только потом увеличивать pH. КССБ-2М низкого качества, так как производится из сульфитных щелоков натриевого типа и выпускается НПП «Азимут», г. Уфа по ТУ 17-06-325-97 и в п. Карабулак, Ингушетия.

Основные характеристики КССБ-2М приведены в табл. 4.3.1.7.

Таблица 4.3.1.7

Технические требования к КССБ-2М

Наименование показателей	Норма
Влажность, %, не более	10
Растворимость в воде, %, не менее	90
pH 1%-ного раствора в пределах	7-9
Условная вязкость 30%-ного раствора, с	15-25
Фильтрация 30%-ного раствора, $см^3$	10-15

Примечание. В настоящее время в России разработан безхромовый реагент Лигнопол МФ по ТУ 39-0147001-138-98, который по всем характеристикам лучше КССБ-2М и предназначен для снижения фильтрации пресных, высокоминерализованных и кальциевых растворов при температуре до 170°С и добавке от 2 до 4%. Качество КССБ проверяется на пресном глинистом растворе, содержащем 10% аскангеля, 4% КССБ и 0,03% пеногасителя софэксил, при этом фильтрация должна быть не более 4 $см^3$/30 мин.

4.3.2 Понизители вязкости (пептизаторы)

При использовании буровых растворов часто наблюдается рост вязкости и предельного статического напряжения сдвига (ПСНС), в основном, из-за наличия высокого содержания глинистой фазы, электролитов и повышенной температуры, а также дополнительной пептизации глинистых частиц химическим путем, механического диспергирования и образования осадка при связывании ненужных катионов. Существуют три вида ориентации пластин глины: ребро к ребру, грань к ребру и грань к грани. При отсутствии связи типа грани или ребра между пластинами глины, суспензия диспергирована с образованием в ней высокой вязкости и ПСНС. При контакте пластин глины ребром или гранями, суспензия флокулирована (точное название гетерокоагулирована) с образованием хлопьев или сгустков частиц глины и, как следствие, высокой вязкости. При высоком содержании глинистой фазы, частицы глины расположены очень близко друг к другу, при этом диффузные

части их двойного электрического слоя (ДЭС) начинают взаимодействовать между собой и вынуждены ориентироваться в направлении, соответствующем минимальной свободной поверхностной энергии, т.е. параллельной ориентации частиц. Высокое структурообразование достигается, например, когда положительно заряженное ребро одной частицы располагается против отрицательно заряженной поверхности другой. Наличие одно- и поливалентных солей также приводит к росту вязкости и ПСНС, особенно при высоком содержании глины. В этом случае начало агрегации глины проявляется при концентрациях соли даже ниже порога флокуляции. Наибольшая вязкость в 10%-ной бентонитовой суспензии отмечена при содержании 15% NaCl, что связано с дегидратацией бентонита, заменой ионов H^+ присутствующих в обменном комплексе бентонита на ионы Na^+ и соответствующим снижением pH. Добавка 0.5% ионов Ca^{2+} или (111.0:40.08)·0.5 = 1.38 % $CaCl_2$ приводит к росту вязкости, ПСНС, а более 0.5%, наоборот, к их снижению и росту фильтрации, что связано с переходом натриевого бентонита в кальциевый, укрупнением частиц и уменьшением их гидратации.

Агрегации подвергаются в большей степени кальциевые и магниевые глины. При повышенных температурах также происходит агрегация частиц за счет интенсивного броуновского движения и их дегидратации. При вводе, например, кальцинированной соды, и механическом диспергировании, всегда наблюдается интенсивный рост вязкости и ПСНС, за счет разрушения крупных частиц на более мелкие и, как следствие, увеличению их контактов. Еще одним источником роста вязкости является связывание кальцинированной содой или фосфатами избыточного содержания поливалентных катионов, в результате которого дополнительно образуются нерастворимые в воде карбонаты. Так как высокие структурно-механические свойства буровых растворов отрицательно влияют на технико-экономические показатели бурения и уменьшают гидростатическое давление на пласт из-за «зависания» раствора, то для их снижения применяются специальные добавки, называемые понизителями вязкости (пептизаторами, или более точно — мицеллярными электро-

литами) . Эти добавки способствуют уменьшению объемного расхода (объемной скорости течения) раствора, тиксотропного структурообразования, потребной суммарной гидравлической мощности насосов, потерь давления, суммарного противодавления в затрубном пространстве, возможности произвольного гидроразрыва. Ввод понизителей вязкости позволяет снизить гидравлические сопротивления на 16-18% и соответственно увеличить расход бурового раствора на 16-18%, проходку на долото и механическую скорость. Механизм действия понизителей вязкости основан на уменьшении энергии взаимодействия глинистых частиц по контактам «ребро-ребро» и «ребро-грань» за счет их хемосорбции на положительно заряженных ребрах кристаллов с образованием нерастворимых солей или комплексонов с алюминием, магнием и железом в глинистых частицах. Причем снижение вязкости зависит от массовой доли хемосорбированного глиной понизителя вязкости, а не от его концентрации в водной фазе. При диссоциации ионов натрия поверхность ребер приобретает отрицательный заряд, что препятствует структурообразованию за счет связей между положительно заряженными ребрами и отрицательно заряженными базальными поверхностями (гранями). При этом понизители вязкости натриевого типа (лигнины, фосфаты) могут применяться только в пресных растворах, так как они теряют эффективность при наличии избыточного количества различных солей, ввиду расхода реагента полностью или частично на связывание катионов. И если учесть, что эти реагенты вводятся совместно со щелочью для образования водорастворимых щелочных солей, то адсорбция гидроксил-ионов на глинистых частицах может привести к повышению вязкости. Основной механизм этого явления заключается в увеличении отрицательного заряда глинистых частиц и отталкивания их друг от друга, превращении некоторых частиц кальциевой глины в натриевую и увеличении количества частиц вследствие повышения их степени дисперсности щелочным реагентом. Некоторые из отмеченных недостатков относятся и к лигносульфонатам натриевого и аммонийного типа, эффективность которых значительно ниже, чем лигносульфонатов кальция и которые не могут составить конкуренции лигносульфонатам, обра-

ботанным солями хрома и железа. Механизм действия этих понизителей вязкости заключается в адсорбции и катионообмене между Fe^{2+} и Cr^{3+} лигносульфоната, Na^{+} и Ca^{2+} глины, и в связи с чем они проявляют достаточно высокую солестойкость. Лигносульфонаты уменьшают набухание глин за счет образования полупроницаемой мембраны, снижающий проникновение жидкости к глинистым частицам и дают возможность получить недиспергированные растворы, в комбинации с ГКЖ-11Н. Лигносульфонаты являются эмульгаторами углеводородных жидкостей, а в щелочных растворах ведут себя как поглотители кислорода, снижая коррозию от сульфидного растрескивания. Понизители вязкости должны иметь относительно низкую молекулярную массу и гидрофилизировать поверхность частиц. Некоторые органические разжижители также способны защищать в обменном комплексе глин натрий и кальций. Понизители вязкости способствуют увеличению прочности и плотности глинистой корки, пептизируют глинистые частицы (поэтому нежелательно их применение при вскрытии продуктивных пластов), уменьшают их флокуляцию и коагуляцию и частично снижают фильтрацию буровых растворов при pH = 8-10. Минерализация и температура снижает эффективность разжижителей, термосолестойкость которых может быть повышена добавками хроматов, НТФ, АМ-5 и МАС-200, а также квасцов, извести и т.д.

Расход понизителей вязкости в буровом растворе происходит по следующим направлениям:

— на первоначальное насыщение поверхности глинистых частиц;

— на насыщение поверхности вновь образованных глинистых частиц в результате пептизации или диспергирования;

— потери реагента в связи с термоокислительной деструкцией и химическими реакциями при высоких температурах;

— потери со шламом при осаждении из раствора;

— избыточное содержание реагента, не влияющего на подвижность раствора.

За рубежом выпускаются понизители вязкости на основе акриловых полимеров с низкой молекулярной массой, устойчивых к тем-

пературе до 150°С, причем их расход в 40 раз меньше лигносульфонатных разжижителей. Краткая информация о понизителях вязкости изложена ниже.

Лигносульфонат технический или сульфит-спиртовая барда (ССБ) впервые предложен в 1937 г. (Россия) и является многотоннажным отходом целлюлозно-бумажной промышленности, представляющим собой кальциевые, натриевые и аммонийные соли лигносульфоновых кислот. Выпускается натриевого типа в виде светлого порошка с зеленоватым оттенком по ТУ 54-028-0027-9580-97 с массовой долей сухих веществ 60-65%, золы 20-22% и pH = 4.5-5.5, а также в виде жидкости темно-бурого цвета с плотностью 1.23-1.26 г/см^3 по ТУ 13-02-81036-029-94. ССБ снижает pH и вязкость пресных растворов из каолинит-гидрослюдистых глин, хлоркальциевых, минерализованных (по NaCl) и известковых растворов, а при использовании совместно с крахмалом способствует снижению фильтрации и расхода крахмала ввиду синергетического эффекта. Растворы из натриевых глин при добавке кальциевой ССБ коагулируют с резким загустеванием, а при наличии в фильтрате избыточного количества поливалентных солей, ССБ высаливается и полностью теряет эффективность. Так как ССБ имеет кислую реакцию, то она может использоваться как регулятор щелочности, а также для предотвращения солевой и температурной флокуляции бентонита. Еще важным назначением ССБ является ее использование для задавки скважин во время капитального ремонта вместо пластовой воды, что позволяет сохранить проницаемость пласта и его нефтеотдачу. В пресные глинистые растворы, имеющие pH около 10-11, ССБ можно вводить в товарном виде, в другом случае добавляется щелочь с целью повышения ионообменной способности глин, регулирования содержания растворимых солей кальция, пептизации ССБ и усиления ее действия. При этом щелочь лучше вводить в жидкую ССБ в соотношении 13:44 или 8:34, где расход компонентов на 1 м^3 ЩССБ составит, соответственно: 130 л NaOH и 440 л ССБ и т.д. В минерализованных средах лучше применять товарную ССБ в любом виде, при этом добавка более 1% (сух) может вызвать вспенивание раствора.

Учитывая, что вспенивание вызывает только свободная ССБ, не адсорбированная глиной, то рецептура обработки должна быть такой, где бы отсутствовал избыток ССБ. При необходимости могут быть использованы пеногасители, софэксин, сивушное масло, Т-92, АМ-5, МАС-200 или дизельное топливо с солидолом в соотношении 9:1 и др. Реальная термостойкость ССБ, натриевого и аммонийного типа в пресных растворах до 100°С при добавке 0.5-2.0% порошкообразной и до 5% жидкой ССБ. Для повышения термостойкости ССБ можно вводить хроматы, или, учитывая экологические требования, алюмокалиевые квасцы и др., тогда ССБ по разжижающей способности близка к окзилу, изготовленному из кальциевой ССБ. Содержание твердого вещества ССБ в ее растворах различной плотности приведено в прил.16. Следует отметить, что плотность жидкой ССБ, приготовленной из порошка, не совпадает с товарной при их эквивалентной концентрации. Порошкообразную ССБ выпускает АО «Соликамскбумпром», г. Соликамск, Пермская обл., а жидкая ССБ является отходом всех ЦБК.

Феррохромлигносульфонат (ФХЛС) получают путем обработки ССБ сернокислым железом и бихроматом натрия; впервые применен в 1955 г. (США). ФХЛС представляет собой порошок коричнево-зеленого цвета, хорошо растворяющийся в воде, имеющий pH = 4-4.5 и предназначен для снижения вязкости и частично фильтрации пресных и среднеминерализованных (по NaCl до 15%) растворов, а также растворов кальциевого типа и загрязненных цементом, антигидритами и поливалентными солями. Реальная термостойкость ФХЛС в пресных растворах составляет 160°С, так как здесь начинается его термоокислительная деструкция, а в среднеминерализованных растворах до 100°С. Оптимальная добавка ФХЛС 0.5-2.0% в виде порошка или в виде раствора 10-40%-ной концентрации, pH = 8.5-9.5, содержание ионов кальция в растворе в пределах 1200 мг·экв/л или (1200·40.08):2 = 24.0 г/л, ионов магния 120 мг·экв/л или (120·24.16):2 = 1.5 г/л. Жидкий ФХЛС необходимо готовить совместно со щелочью (10% от массы ФХЛС), если в растворе низкое pH, в другом случае добавка щелочи снижается. ФХЛС затормаживает процесс гидратации глинистых пород, особенно совместно с ГКЖ-11Н

и увеличивает их период набухания, вспенивает буровой раствор при добавке 1% и более. Но главным достоинством ФХЛС является его способность снижать вязкость гипсовых растворов. Ни один из существующих понизителей вязкости не обладает этим свойством. С созданием ФХЛС решилась проблема применения гипсовых растворов, которые, несмотря на способность повышать устойчивость стенок скважины и термическую стабильность, не могли применяться из-за отсутствия понизителя вязкости. ФХЛС-М выпускается по ТУ 17-06-322-97 НПП «Азимут», г. Уфа. За рубежом ФХЛС применяется очень широко, но хроматы при производстве реагента не добавляют по экологическим соображениям. В России выпуск такого реагента под названием Лигнотин, ТУ 2458-014-7001-156-98, освоил биохимический комбинат г. Благовещенска, Башкортостан.

Оксил-СМ получают путем окисления кальциевой ССБ хромпиком в кислой среде. Реагент представляет собой темно-коричневый порошок, хорошо растворяющийся в воде в соответствии с ТУ 17-06-324-97 и предназначен для снижения вязкости и частично фильтрации пресных и среднеминерализованных растворов, а также растворов кальциевого типа и загрязненных цементом, ангидритами и поливалентными солями. Реальная термостойкость оксила в пресных растворах 130-140°С, так как при этой температуре начинается его термоокислительная деструкция, а в среднеминерализованных до 90-100°С. Оптимальная добавка оксила при снижении вязкости составляет 0.2-1.0%, а при снижении фильтрации 1.5-2.0%. Реагент чаще применяется в виде 5-10%-ного раствора в соотношении со щелочью 1:0.2-1.03 (на сухие вещества), так как он имеет кислую реакцию. Для приготовления 1 м^3 такого реагента необходимо 50-100 кг оксила 25%-ной концентрации и 2.5-4 кг каустической соды. При pH = 10-11 в растворе, оксил можно вводить без добавок щелочи, а его наибольший разжижающий эффект при pH = 9-10. Выпускается НПП «Азимут», г. Уфа.

Лигносил представляет собой жидкость с р = 1.22-1.24 г/см^3 или порошок с влажностью до 20%, состоящий из ССБ, водорастворимой соли железа, щелочи и воды. Реагент экологически безопа-

сен, так как не содержит солей хрома. По своей эффективности в качестве понизителя вязкости лучше оксила и ФХЛС и не уступает сперсену (Финляндия, фирма «Серла-Сол»), особенно в сочетании с Петросил-2М. Применяется при температуре до 140°С.

Нитролигнин (НЛГ) является продуктом переработки гидролизного лигнина-многотоннажного отхода при производстве спирта из древесины или других растительных отходов. Реагент представляет собой желто-бурый зернистый порошок с влажностью 60% и растворимостью в 1.5%-ном растворе щелочи на 65% и более. НЛГ предназначен для снижения вязкости и частично фильтрации пресных, известковых и минерализованных растворов (по NaCl) при добавке 0.2-0.3 и 0.5-0.6% (на сухое вещество), соответственно и pH =9-10. Если добавка НЛГ составляет 1.5-2.0%, то снижается фильтрация в пресных растворах. Реальная температура применения НЛГ до 100°С, которая может быть повышена добавками хроматов, НТФ, АМ-5 и МАС-200. Известно, что на сверхглубокой Кольской скважине СГ-1 модифицированный лигнин применялся при температуре более 200°С, чаще в виде 5-10%-ной концентрации в соотношении со щелочью 1:0.3, при этом расход на 1 $м^3$ реагента составляет 100 кг НЛГ и 30 кг NaOH или соответствующее количество ее водного раствора (см. прил. 8). При содержании $CaCl_2$ более 0.1% реагент коагулирует и теряет эффективность. Реагент выпускается по МРТУ 59-11-69

Декстрин является отходом производства крахмала и представляет собой светло-коричневый порошок, хорошо растворимый в воде. Реагент применяется для снижения вязкости и частично фильтрации пресных и минерализованных буровых растворов при добавке порошкообразного 2%, а в виде водно-щелочного раствора 10:2, 3-8%. Расход порошкообразного декстрина на 1 $м^3$ бурового раствора составит 1·2/100 = 20 кг, а жидкого реагента 100·0.02/10 = 0.2 $м^3$.Расход каустической соды для приготовления реагента 10:2 составит: 2·0.2/100 = 4 кг или 0.004·100/1 = 0.4%. Добавка порошкообразного декстрина до 4% при pH = 7-8 эффективно снижает фильтрацию пресных растворов. Реагент очень хорошо снижает вязкость и ПСНС утяжеленных до 2.3 г/$см^3$ гидрогелей магния, при добавке 1% по-

зволяет сохранить свойства растворов при разбуривании цементных мостов и является также замедлителем, пластификатором тампонажных растворов при его добавке 0.05-0.1%. Реагент нетоксичен, выпускается ЗАО «АК»Химпэк», г. Москва по ГОСТ 6034-74.

Триполифосфат натрия $Na_5P_3O_{10}$ (ТПФН) или декаоксотрифосфат натрия, представляющий собой натриевую соль фосфорной (ортофосфорной) кислоты, в виде белого кристаллического порошка плотностью 2.5 г/см^3, очень медленно гидролизующегося в нормальных условиях при высоком pH (>9.0) до ортофосфата натрия (лучше в кислой среде). Гидролиз резко возрастает при 80-90°С, а также в глинистых растворах, что связано с взаимодействием ТПФН с минералами глин и ионами водорода. Реагент применяется с 1929г. (США) для снижения вязкости в виде щелочных растворов 5-10%-ной концентрации при добавке 0.1-0.5% на сухое вещество и температуре до 90°С. только в пресных растворах. Высокая температура и pH повышают скорость перехода фосфата в пирофосфат ($Na_4P_2O_7$), а затем в ортофосфат (H_3PO_4) с потерей стабильности. Оптимальное pH ТПФН составляет 8-9, а при большем или меньшем значении вязкость растворов наоборот возрастает из-за дополнительного диспергирования глинистых частиц, а также при наличии в растворе всего 1% NaCl. ТПФН целесообразно применять при единовременной обработке буровых растворов (перед спуском колонн, электрометрических работах и т.д.). ТПФН наиболее часто применяется для связывания поливалентных катионов в различных жидкостях и выпускается по ТУ 48-0328-25-94 горно-химическим комбинатом, г. Воскресенск, Московская обл., и ЗАО «АК»ХИМПЭК», г. Москва. Расход фосфатов для связывания катионов кальция приведен в прил. 17.

Гексаметафосфат натрия $(NaPO_3)_6$ — стекловидный, гигроскопичный порошок от белого до светло-зеленого цвета с плотностью 2.5 г/см^3 и pH 10%-ного раствора около 6.0 по ГОСТ 20291-74. В остальном, условия применения и назначение то же, что и у ТПФН. Для снижения вязкости могут использоваться специальные пластификаторы тампонажных растворов типа С-3К и др.

4.3.3 Регуляторы щелочности

Каустическая сода (гидроксид натрия — NaOH) представляет собой бесцветную, непрозрачную кристаллическую массу плотностью 2.13 г/см^3, pH = 16.5, хорошо растворяющуюся в воде, особенно при повышенной температуре, с большим выделением тепла, а также в виде раствора 43-47%-ной концентрации по ТУ 2132-185-00203312-99. На воздухе NaOH поглощает влагу и углекислый газ, превращаясь в кальцинированную соду, при этом на поверхности щелочи образуется корка. NaOH применяется с 1929 г. (США) во всех буровых растворах на водной основе, для приготовления химреагентов УЩР, крахмального клейстера, нитролигнина, акрилатов, ССБ и др., а также для снижения растворимости извести в известковых растворах, противодействия коррозии и нейтрализации H_2S. Небольшая добавка щелочи (до 0.2% на сух.) вызывает временное диспергирование глинистых частиц, увеличение электрокинетического потенциала и незначительно влияет на вязкость бурового раствора.

При большей добавке NaOH и других щелочей происходит интенсивный рост структурно-механических свойств и фильтрации, особенно в пресных растворах с высоким содержанием твердой фазы за счет пептизации и коагуляционных процессов. Для предотвращения этого явления любую щелочь необходимо вводить под всасы буровых насосов или совместно с жидким реагентом. По пептизирующему действию щелочные электролиты располагаются в ряд $NaF \geq NaOH > Na_2CO_3 > Na_3PO_4$. В минерализованные растворы добавка NaOH составляет 0.3-0.6% (на сух), а в гидрогели магния 1.5-2.0% для образования конденсированной твердой фазы. Щелочные электролиты — NaOH, Na_2SiO_3, $NaAlO_2$, $Ca(OH)_2$ — частично выщелачивают силикаты из глинистых частиц, в результате чего происходит обеднение глин, особенно при высокой температуре и концентрации электролитов, способствуя повышению глиноемкости суспензий. Все щелочи при попадании на кожу вызывают химический ожог, поэтому необходимо соблюдать правила техники безопасности. Концентрация NaOH в зависимости от плотности приведена

в прил.8. Каустическая сода выпускается АО «Сода», г. Стерлитамак, Башкортостан, и другими предприятиями химической промышленности.

Гидроксид калия (KOH) представляет собой белые чешуйки или гранулы с плотностью 2.04 г/см^3, pH = 16.8 в соответствии с ТУ 6-18-50-86. Применяется для повышения pH и частичного носителя иона K^+ в калиевых буровых растворах, приготовления химреагентов и жидкости затворения при цементировании ММП. Концентрация KOH в зависимости от плотности приведена в прил.9. KOH выпускается АО «Уралкалий, г. Соликамск, Пермская обл., и ЗАО «АК»ХИМПЭК» г. Москва.

Для повышения pH применяются также кальцинированная сода, фосфаты (в пресных растворах); известь; бура при температуре 120°C и более; жидкое стекло; органические соединения, например, амины, которые при взаимодействии с поливалентными металлами образуют нерастворимые в воде, но химически активные мыла; оксид магния (MgO) в безглинистых растворах и др.

4.3.4 Ингибиторы термоокислительной деструкции

Термостойким считается буровой раствор, в котором сохраняется полученная ранее менее 10 см^3/30 мин. фильтрация, при его циркуляции в скважине в течение не менее 4-5 суток. Однако при повышенных и высоких температурах, особенно при наличии минерализации, происходит коагуляция и глобулизация глинистых частиц со снижением их гидрофильности, термоокислительная деструкция реагентов, снижение вязкости фильтрата и его высвобождение, что приводит к быстрой порче всех параметров бурового раствора. Для предупреждения этих явлений используются различные способы и в первую очередь применение ингибиторов термоокислительной деструкции, краткая информация о некоторых из них изложена ниже.

Хроматы и бихроматы натрия и калия являются натриевыми или калиевыми солями хромовой и бихромовой кислоты и представляют собой порошок желтого (хроматы) и оранжевого (бихроматы)

цвета, хорошо растворимые в воде. Они предназначены для повышения стабилизирующей способности защитных реагентов, снижения pH и вязкости буровых растворов и частичного предотвращения глобулизации глинистых частиц при повышенных температурах. Сами по себе хроматы (бихроматы) не улучшают свойства буровых растворов, что можно доказать на примере необработанной защитными реагентами глинистой суспензии, термостойкость которой повысить невозможно. Поэтому обязательными условиями применения хроматов являются наличие в растворе температуры более 70°С и органических химреагентов-восстановителей, которые взаимодействуя с хроматами, способствуют интенсификации процессов обмена и замещения, а также образованию некоторых комплексонов, с меньшей молекулярной массой, создающей устойчивые высокомолекулярные структуры с пониженной вязкостью. Замена части ионов OH^- ионами CrO_4^{2-} увеличивает отрицательный заряд частиц и усиливает их взаимное отталкивание, а образуемые комплексоны хромгумат, хромлигнин и хромлигносульфонат имеют более высокую термостойкость и способность к разжижающему действию. Взаимодействие глин с анионами хромовых солей связано с анионным обменом с Al^{3+}, Fe^{3+}, Mg^{2+} ядра глинистых частиц и достраиванием их кристаллической решетки, при этом изменяется природа поверхности глин, ослабляются водородные связи и снижаются силы взаимного притяжения. Добавка хроматов (Na_2CrO_4, K_2CrO_4 ГОСТ 2651-78) и бихроматов ($Na_2Cr_2O_7$, $K_2Cr_2O_7$ ГОСТ 2652-78) составляет 0.03-0.1% на сухое вещество в виде 5-10%-ной концентрации. При этом ввод хроматов может быть раздельным с химреагентами и непосредственно в жидких химреагентах, причем как понизитель вязкости наиболее эффективен хромат Na^+, а при бурении в глинах — хромат калия, носитель иона K^+. В принципе можно применять и хроматы, и бихроматы,так как в водных растворах в зависимости от величины pH они переходят из одной формы в другую по схеме:

$$Na_2Cr_2O_7 + NaOH = 2Na_2CrO_4 + H_2O,$$
$$2Na_2CrO_4 + H_2SO_4 = Na_2Cr_2O_7 + Na_2SO_4 + H_2O.$$

Хроматы могут применяться во всех растворах на водной основе, за исключением обработанных КМЦ, где происходит ускорение его термоокислительной деструкции. Хроматы и бихроматы ядовиты, поэтому необходимо соблюдать меры техники безопасности. Для повышения термостойкости химреагентов и буровых растворов могут применяться фосфоновые комплексоны (НТФ, ОЭДФ), реагенты на основе кремнеземистых соединений (МАС-200, АМ-5) сульфит натрия и др. Хроматы выпускаются АО «Завод хромовых соединений», г. Новотроицк, Оренбургская обл., АО «Хромпик», г. Первоуральск, Свердловская обл. и др.

4.3.5 Ингибиторы гидратации и набухания глин

Силикат натрия или калия (жидкое стекло) получают при плавке кварцевого песка с кальцинированной содой или поташем (K_2CO_3). В бурении используется с 1935 года (США) в виде водного раствора силиката натрия от светло-желтого до желто-коричневого и серого цвета с ρ = 1.36-1.50 г/см^3 и модулем n = 2.82-3.22 (n = SiO_2:Na_2O) в соответствии с ГОСТ 13078-87.

Жидкое стекло (Na_2SiO_3, K_2SiO_3) относится к гидролитическим щелочам и предназначено для предупреждения набухания и гидратации, особенно кальциевых глин, так как фильтрат бурового раствора оказывает крепящее действие, возрастающее с увеличением концентрации жидкого стекла (до 5.0%). Это объясняется его взаимодействием с обменным кальцием глин с образованием кальций-силикатного цемента. Эффективна обработка гипаном и 2-5% жидкого стекла, а также применение малосиликатных буровых растворов и силикатных ванн. Добавка жидкого стекла 2-5% увеличивает коллоидность глин за счет обогащения их силикатами, повышает термостойкость растворов обработанных КМЦ до 180°С и является сильным структурообразователем, поэтому оно используется при ликвидации поглощений в составе быстросхватывающихся смесей. Небольшие добавки жидкого стекла (0.1-1.0%) интенсивно снижают вязкость пресных буровых растворов при обычных и высоких температурах. Жидкое стекло связывает катионы поливалентных

металлов, образуя труднорастворимые соединения, что может предотвратить «порчу» раствора и использоваться при ликвидации поглощений. Следует учесть, что силикатная обработка и известкование несовместимы, ввиду образования осадка в виде труднорастворимого силиката кальция. Так как силикаты натрия и калия имеют щелочную реакцию (pH около 12), то при работе с ними необходимо соблюдать меры предосторожности. Содержание твердого силиката натрия в растворах различной плотности приведено в прил. 14. Жидкое стекло выпускает АО «Химпродукт», г. Оренбург, другие предприятия химической промышленности.

Хлорид калия (KCl) представляет собой мелкокристаллический светлый порошок с $\rho = 1.98$ г/см^3 в соответствии с ГОСТ 4568-95 и ТУ 2152-018-00203944-95 и применяется в качестве основного носителя иона K^+ в калиевых буровых растворах с 1963 г (США) при добавке от 3 до 20% в зависимости от типа глинистых пород. Механизм повышения устойчивости глин заключается в том, что KCl при температуре до 45°C проявляет отрицательную гидратацию, предупреждая набухание глин и повышая подвижность молекул воды, увеличивая тем самым проникающую способность малого размера иона K^+, который связывает элементарные частицы монтмориллонита между собой, предотвращая их гидратацию. Хлорид калия выпускает АО «Уралкалий», г. Соликамск, Пермская обл. Дополнительные данные по KCl приведены в прил.14.

Сульфат кальция (гипс) — $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ — представляет собой порошок белого цвета с $\rho = 2.32$ г/см^3, который с повышением температуры и давления переходит сначала в $CaSO_4 \cdot 0.5H_2O$ (алебастр), затем в ангидрит ($CaSO_4$). Применяется, в основном, для приготовления гипсовых буровых растворов в качестве ингибитора гидратации и набухания натриевых глин при добавке 2.15-5.15 мг.экв/л или 2.15-40.08/172.17 = 500 мг/л и 5-15-40.08/172.17 = 1200 мг/л иона Ca^{2+} Высокое содержание гипса связано с его низкой растворимостью (см.прил.1), где при 20°C в 1 л воды растворяется 2,04 г гипса, а в 1 литре 20%-ного раствора NaCl 5.9 г $CaSO_4 \cdot 2H_2O$. Кроме этого, происходит большая степень замещения катионов Na^+ в глине, превращая последнюю в глину кальциевого типа, которая плохо диспер-

гирует и стремится выпасть в осадок. При этом снижается вязкость, СНС и рост фильтрации бурового раствора, а при увеличении добавки гипса происходит рост вязкости, поэтому необходимо применять понизители вязкости. Гипс выпускается по ГОСТ 4013 предприятиями строительной промышленности.

Гидроксид кальция (известь) — $Ca(OH)_2$ — представляет собой белый порошок с $\rho = 2.24$ г/см^3, pH = 12.52, имеющий малую растворимость в воде, которая еще снижается с повышением температуры из-за образования нерастворимых алюмосиликатов кальция и pH. Если pH в системе равен 12 и более, то ион Ca^{2+} находится только в виде гидроксида. Для удаления избыточной извести лучше применять бикарбонат натрия, а не карбонат натрия, дающий две молекулы NaOH.

$$Ca(OH)_2+NaHCO_3 \rightarrow CaCO_3\downarrow+NaOH+H_2O$$

Но и это количество щелочи в данном случае нежелательно, тогда

$$Ca(OH)_2+NaHCO_3+CaSO_4 \rightarrow CaSO_3\downarrow+Na_2SO_4+H_2O.$$

По этой же схеме удаляется и избыточное количество NaOH. Известь применяется в известковых глинистых растворах, в качестве регулятора pH хлорокальциевых растворов, структурообразователя и термостабилизатора в растворах на углеводородной основе (ИБР). Необходимая добавка извести в известковые буровые растворы составляет 0.185·0.55 мг.экв/л или 0.185·40.08/74.08 = 100 мг/л и 0.55·40.08/74.08 = 300 мг/л иона Ca^{2+}. Механизм взаимодействия извести с поверхностью глинистых минералов заключается в образовании гидросиликата кальция, который частично блокирует активные центры поверхности глинистых минералов, вызывая уменьшение ее гидрофильности. При этом количество связываемой глиной извести в несколько раз больше ее обменной емкости, что зависит от природы минералов. Протекающее в начале ионообменное замещение натрия глины на кальций играет подчиненную роль и

существенно не влияет на физико-химические свойства глин и их водных суспензий. Следует учесть, что количество извести в буровом растворе должно быть с некоторым избытком, который расходуется по мере ее связывания глиной, поэтому система называется саморегулирующейся.

Известь применяется в виде известкового молока с плотностью 1.10-1.12 г/см^3 в зимних условиях, и при минерализации по NaCl до 5% и 1.18-1.20 г/см^3 в летних условиях. При использовании негашеной извести (CaO), взаимодействующей с углекислым газом воздуха, она образует карбонат кальция (известняк), поэтому должна храниться в закрытой таре для предупреждения потери ее активности. Известь выпускается по ГОСТ 9179-84 предприятиями строительной промышленности. Содержание извести в зависимости от плотности известкового молока приведено в прил.6.

Хлорид кальция ($CaCl_2$) представляет собой белый, очень гигроскопичный порошок с $\rho = 2.512$ г/см^3, хорошо растворимый в воде с выделением тепла, причем растворимость повышается с увеличением температуры. При растворении кристаллогидрата ($CaCl_2 \cdot 6H_2O$) происходит охлаждение раствора. В бурении $CaCl_2$ используется, в основном, в виде раствора с $\rho = 1.35$-1.40 г/см^3 для приготовления хлоркальциевого раствора (содержание иона Ca^{2+} 3000-4000 мг/л), в качестве ингибитора гидратации и набухания глинистых пород; в растворах на углеводородной основе, при капитальном ремонте скважин и т.д. Механизм действия хлорида кальция связан с катионообменными процессами иона Ca^{2+} на ион Na^+ глины и значительным снижением ее гидрофильности. Так, набухание палыгорскита в растворе $CaCl_2$ 0.5%-ной концентрации практически не меняется, а в растворе $CaCl_2$ 2%-ной концентрации снижается период набухания в 2 раза. Набухание бентонита в данных условиях резко уменьшается в первом случае и изменяется незначительно во втором, с уменьшением периода набухания в 3-5 раз. Содержание хлорида кальция в растворах различной плотности приведено в прил.11. Хлорид кальция выпускается по ГОСТ 450-88. АО «Сода», г. Стерлитамак, Башкортостан и другими предприятиями химической промышленности.

Хлорид натрия (NaCl) представляет собой белый кристаллический, очень гигроскопичный порошок с $\rho = 2.165$ г/см^3, хорошо растворяющийся в воде. Применяется для приготовления высокоминерализованных глинистых растворов перед вскрытием каменной соли, в качестве структурообразователя (добавка 0.5-1.0%) пресных глинистых растворов, заготовленных из натриевых и натриево-кальциевых глин, как антиферментатор пищевого крахмала и частично, как ингибитор набухания глин. В 5%-ном растворе NaCl, имеющим удельное электрическое сопротивление 14.9 Ом·см, набухание глин резко снижается, а при большей концентрации изменяется незначительно. Насыщение хлоридом натрия пресных растворов является обязательной технологической операцией, предотвращающей образование каверн. Например, если при 57°С растворяется 375 кг NaCl на 1 м^3 воды, то при промывке пресным раствором объемом 200 м^3, содержащем 25% твердой фазы, со стенок скважины растворится 0.75·200·375 = 56.25 т NaCl, занимающей объем 26 м^3. Содержание NaCl в растворах различной плотности приведено в прил. 10. Хлорид натрия выпускается по ТУ 9192-1069-00209527-98 многими предприятиями химической промышленности.

Бишофит ($MgCl_2 \cdot 6H_2O$) представляет собой шестиводную соль хлорида магния, в виде очень гигроскопичных чешуек, хорошо растворяющихся в воде любой минерализации. В настоящее время используется, в основном, обезвоженный технический хлорид магния для получения растворов на основе гидрогеля магния, где содержание других солей должно быть ограничено во избежание их выкристаллизации. Для получения насыщенного раствора хлорида магния необходима добавка 306% бишофита или 54.5% $MgCl_2$, при растворении которого выделяется большое количество тепла. В качестве носителей ионов калия и магния могут использоваться другие калийно-магниевые соли, а также отходы промышленного производства. Содержание ионов магния в растворах различной плотности бишофита и $MgCl_2$ приведено в прил. 13. Бишофит выпускается по ТУ 6-19-264-87 региональной холдинговой кампанией ОАО «Сфера», г. Волгоград.

Примечание. Все соли — хлориды предназначены для предупреждения замерзания буровых растворов и направления осмотических процессов из пласта в скважину.

Алюминат натрия ($NaAlO_2$) впервые внедрен в 1929 г (США) и представляет собой светлую жидкость с р = 1.3-1.5 г/см^3, получаемую путем растворения оксида или гидроксида алюминия в растворе NaOH, содержание которой составляет 230-400 г/л, pH = 11-12, каустический модуль (отношение Na_2O/Al_2O_3) не менее 1.6-1.8. Реагент является ингибитором набухания глинистых пород в пресных и минерализованных растворах, понизителем вязкости и усилителем стабилизирующей способности ССБ в алюминатных растворах при добавке 4%. Вместо алюмината натрия можно использовать глиноземистый цемент (2%) совместно с каустической содой. Механизм действия, такой же как и других ингибиторов-электролитов, заключается в катионообменных процессах между ионами Al^{3+} и Na^+ глины, со значительным снижением ее гидрофильности. Содержание твердого алюмината натрия в растворах различной плотности приведено в прил. 15. Алюминат натрия выпускается по ТУ 64-5-43-94 ОАО «Марбиофарм» г. Йошкар-Ола, республика Марий Эл.

Гидрофобизирующая кремнийорганическая жидкость (ГКЖ-11Н) представляет собой отход химического производства в виде 30%-ного водно-спиртового раствора фенилсиликоната натрия с р = 1.15-1.40 г/см^3, pH = 13-14 (содержание щелочи в пересчете на NaOH 15±2%), этилового спирта 12-16%, кремния-4%, сухого остатка-25%. ГКЖ-11Н применяется, в основном, в качестве гидрофобизатора глинистых пород в пресных и среднеминерализованных (по NaCl) глинистых растворах, а также понизителя вязкости (лучше в растворах содержащих полиэтиленоксид 0.01-0.02%, чем обработанных КМЦ) и частично понизителя фильтрации пресных растворов. Кроме этого, добавка ГКЖ 0.6-0.8% снижает усилия трения на контакте металла с фильтрационной коркой в 8-10 раз, что эквивалентно добавке 10-15% нефти и гидравлические сопротивления в системе циркуляции на 17-24%. Механизм действия ГКЖ заключается в обра-

зовании на поверхности гидрофильных глинистых частиц водоотталкивающей пленки полиорганосиликоната, предотвращающей их гидратацию и набухание. ГКЖ характеризуется малой величиной поверхностного натяжения, низкой молекулярной массой и температурой застывания (-30°С), снижает темп наработки глинистого раствора в 3-4 раза, в связи с чем обеспечиваются хорошие реологические свойства при его добавке 0.4-0.6%. При бурении в глинах ГКЖ необходимо комбинировать с негидролизованным полиакриламидом (ПАА) в соотношении 1:20 или другими веществами, имеющими кислую реакцию, для повышения ингибирующих свойств ГКЖ. Для получения такой смеси используется 2% ПАА-ГС с содержанием активного вещества 50%, ГКЖ-11Н — 20%, остальное вода. Добавка смеси составляет 0.5-2.5%, что в пересчете на активное вещество равно 0.005-0.025% ПАА-ГС и 0.1-0.5 % ГКЖ-11Н. При бурении в карбонатных породах ГКЖ можно применять в товарном виде или в виде раствора 5-10%-ной концентрации. ГКЖ-11Н в комбинации с лигносульфонатами предупреждает вспенивание буровых растворов и исключает расход щелочи, необходимый для гидролиза реагентов. ГКЖ предупреждает прихваты бурильных труб ввиду тонкой, прочной глинистой корки, придает поверхности труб несмачивающиеся свойства, обеспечивая их хорошую очистку от раствора. ГКЖ может применяться для омыления синтетических жирных кислот (СЖК) вместо щелочи и в качестве гидрофобизатора в растворах на углеводородной основе (РУО), где продукты реакции СЖК и ГКЖ значительно увеличивают термостойкость РУО. Разработан РУО, где вместо извести применяется добавка 1-2% ГКЖ, а также инвертный эмульсионный буровой раствор, где реагентом стабилизатором служит состав: эмультал (полиэтиленимин)+ГКЖ-11Н, при этом добавка такого реагента составляет 5%, а термостойкость эмульсии 140°С. ГКЖ-11Н может применяться при температуре 200°С и более, минерализации по NaCl до 10%, по $CaCl_2$ до 1.0% и совместима со всеми химреа-гентами. В зависимости от величины добавки, ГКЖ ускоряют или замедляют сроки схватывания и пластифицируют тампонажные растворы, вводятся перед разбуриванием цементных мостов. ГКЖ-11Н выпускается по ТУ 6-00-

04691277-191-97 ОАО «Химпром» г. Новочебоксарск, Чувашская республика, г. Усолье-Сибирское, Иркутской обл., г. Данков, Липецкой обл., а его растворимость приведена в прил. 18.

Примечание. В последнее время в качестве ингибиторов набухания глинистых пород вместо хлоридов начали применять добавку 3-5% гликолевых спиртов.

4.3.6 Реагенты, связывающие ионы кальция и магния

Карбонат натрия, кальцинированная сода Na_2CO_3 представляет собой белый мелкокристаллический порошок с $\rho = 2.533$ г/см^3, pH = 11.2 и применяется, в основном, для удаления агрессивных ионов кальция и магния, попадающих в раствор с пластовыми водами, гипсом, ангидритом и цементом, а также для повышения pH пресных буровых растворов, приготовления некоторых химреагентов (УЩР, НЛГ и др.), буровых растворов из глин кальциевого типа (пептизатор), увеличения выхода раствора (меняется обменный комплекс) и снижения жесткости воды. Добавка Na_2CO_3 составляет до 0.5% в порошкообразном виде к объему раствора и 2-3% в виде 5-15%-ной концентрации. Так как Na_2CO_3 плохо связывает ионы Mg^{2+} при низких температурах (лучше при повышенных), то их удаление можно производить добавкой NaOH при любой температуре. Na_2CO_3 может быть с успехом заменена бикарбонатом натрия — $NaHCO_3$ (питьевая сода), которая иногда более эффективна, так как при гидролизе дает только одну молекулу щелочи, которая нежелательна, особенно при разбуривании цементного камня.

$$Ca(OH)_2 + NaHCO_3 \rightarrow CaCO_3\downarrow + NaOH + H_2O$$
$$Ca(OH)_2 + Na_2CO_3 \rightarrow CaCO_3\downarrow + 2NaOH.$$

Согласно первому уравнению 1 кг $NaHCO_3$ реагирует с 0.915 кг гидроксида кальция, или 1.1 кг цемента, при этом обработка будет успешной лишь при условии, что pH обрабатываемого раствора будет равен 8.3 и более. При pH раствора 7 и менее будет осаждаться только гидроксид кальция, а кальций в виде сульфата и других со-

лей останется в растворе и будет способствовать росту ПСНС и фильтрации бурового раствора. Порча пресного раствора при разбуривании цементного камня происходит из-за реакции ионов кальция с частицами глины с переводом последней в суббентонит и избыточного содержания гидроксильной группы (OH^-), способствующей росту вязкости, СНС и фильтрации. Известно, что в раствор попадает до 10% прочного цементного камня, тогда можно подсчитать количество гидроксида кальция, загрязняющего раствор. Мешок цемента весит 50 кг, а в цементе содержится около 60% оксида кальция — CaO, тогда вес последней составит 30 кг или 600 кг/т цемента. Учитывая, что гидратация цемента идет по схеме $CaO+H_2O \rightarrow Ca(OH)_2$, то из 1 мешка цемента образуется 39.4 кг гидроксида кальция — $Ca(OH)_2$, а из 1 т цемента — 788 кг. Объем раствора, получающегося из 1 мешка цемента обычно составляет 0.036 $м^3$, а из 1 т цемента $0.036 \cdot 1000/50 = 0.72$ $м^3$. Зная диаметр скважины и высоту цементного моста, можно рассчитать общий вес затвердевшего цемента. Поскольку использование бикарбоната и карбоната натрия при разбуривании цементного камня приводит к образованию дополнительной твердой фазы в виде карбоната кальция ($CaCO_3$) и росту структурно-механических свойств раствора, то применение их ограничено. Для предупреждения загустевания в данном случае используются раздельные добавки лигносульфонатов, ГКЖ-11Н, 0.03% НТФ или их комбинации. При попадании в раствор гипса или ангидрита, вредное влияние также оказывает ион кальция и сульфат-ион, превращая глинистые частицы в суббентонит, коагулируя их, с повышением фильтрации раствора и ПСНС в начале процесса загрязнения. При повышенном содержании гипса или ангидрита происходит снижение вязкости и СНС, рост фильтрации и оседание частиц из-за явления коагуляции. Поэтому для удаления вредных фильтрат-ионов чаще всего используется кальцинированная сода, карбонат калия, фосфаты, ГКЖ-11Н и другие неорганические вещества, имеющие щелочную реакцию.

$$CaSO_4 + Na_2CO_3 \rightarrow CaCO_3\downarrow + Na_2SO_4$$

По этой реакции 1 кг Na_2CO_3 осаждает 1.283 кг сульфата кальция. Однако кальцинированная сода имеет высокое pH, способствующее застудневанию глинистой суспензии, а наличие сульфата натрия приводит к росту ПСНС. Поэтому перед вводом кальцинированной соды необходимо добавлять понизители вязкости. Содержание кальцинированной соды в растворах различной плотности приведено в прил.7, а для связывания ионов кальция и магния в прил. 17.

Пример. Определить потребность Na_2CO_3 для связывания 0.5% (5000 мг/л) иона Ca^{2+} в буровом растворе.

Решение. Определяем объемное содержание твердой фазы, пусть оно равно 10%, тогда объем фильтрата равен 90%. При этом реакция проходит по схеме $CaCl_2+Na_2CO_3 \rightarrow CaCO_3\downarrow+2NaCl$. Определяем содержание ионов Ca^{2+} в фильтрате

$$(90 \cdot 0.5): 100 = 0.45\% \text{ или } 4.5 \text{ г.}$$

Определяем потребное количество Na_2CO_3 для связывания 4.5 г иона Ca^{2+}. По реакции на 40 г иона Ca^{2+} расходуется 106 г Na_2CO_3, тогда $(106 \cdot 4.5):40 = 11.925$ г.

Кальцинированная сода выпускается по ГОСТ 5100-85 и ТУ 2381-038-00209645-95 «АО»Сода», г. Стерлитамак, Башкортостан, ОАО «Химпром», г. Новочебоксарск, Чувашская республика, другими предприятиями химической промышленности.

4.3.7 Пеногасители

Основными причинами вспенивания буровых растворов являются:

— поступление газа в раствор при разбуривании газовых и газоводонефтяных горизонтов, а также вследствие снижения гидростатического давления на пласт, эффекта поршневания и диффузии;

— физико-химическое взаимодействие буровых растворов с различными солями, содержащимися в частицах выбуренных пород или пластовых водах, а также при их обработке пенообразующими реагентами, снижающими поверхностное натяжение воды; следует учесть, что ценообразование получается только от свободного (из-

быточного) реагента-пенообразователя, не адсорбированного глинистой (твердой) фазой, причем более интенсивное в минерализованных растворах;

— введение порошкообразных материалов;

— негерметичность отдельных элементов обвязки насосов;

— гидродинамическое несовершенство циркуляционных систем, под которым понимается наличие различных механических возбудителей и турбулизация раствора.

Выделению растворенных газов способствует также снижение давления от забойного до атмосферного, повышение температуры и наличие гидрофобной поверхности на обломках выбуренных пород. Следует учесть, что при температуре 50°С и давлении 100 кгс/см^2 в 1 м^3 раствора может раствориться 1 м^3 воздуха, а при 50°С и 1 кгс/см^2 — 11 л воздуха. При наличии газа в растворе 15% снижается плотность, увеличивается вязкость, теряется агрегативная и термодинамическая стабильность, в связи с чем ухудшаются условия работы насосов и оборудования циркуляционной системы, что может привести к различным осложнениям в скважине. В практике бурения нефтяных и газовых скважин применяются следующие способы дегазации буровых растворов:

— механические — при разрушении структуры раствора уменьшается сопротивление среды и улучшаются условия для выделения газовых пузырьков, что способствует увеличению их в объеме и росту разрывных усилий, действующих на стабилизированные пленки; устройства для механической дегазации имеют один существенный недостаток — наряду с дегазацией происходит аэрация раствора;

— физико-химические — основаны на снижении поверхностного натяжения на границе раздела «жидкость-газ», «твердое тело-газ» или же на вытеснении стабилизатора газовых пузырьков более активными ПАВ с менее прочными защитными слоями; в кислой среде иногда достаточно применение щелочного электролита;

— применение специальных вакуумных дегазаторов, эффективно удаляющих газ из растворов с низкими реологическими характеристиками, эффективность которых резко снижается при использовании растворов с высокой вязкостью и плотностью;

— совместное использование вакуумных дегазаторов и ПАВ. Краткая информация о пеногасителях изложена ниже, а о дегазаторах в гл.7.

Т-80 (флотореагент «Оксаль») является отходом производства синтетического каучука и состоит, в основном, из диоксановых спиртов и их производных. Т-80 применяется в качестве пеногасителя, структуро-образователя минерализованных буровых растворов и частичной нейтрализации сероводорода. Реагент выпускается в жидком виде с ρ = 1.03-1.075 г/см^3, вязкостью около 60 с, температурой замерзания -40°С, в воде почти нерастворим с образованием эмульсии. При пеногашении Т-80 вводится в буровой раствор при pH = 7.5-9.0, или в водные растворы пенообразующих реагентов от 1 до 7%, а для повышения структурно-механических свойств от 5 до 10%. Механизм структурообразования заключается в том, что молекулы Т-80 хорошо адсорбируются глиной и повышают порог ее коагуляции от воздействия электролитов. Кроме этого, наличие нескольких гидроксильных групп способствует образованию сольватных оболочек на глинистых частицах, которые, взаимодействуя друг с другом через водородные связи, создают пространственную структуру. Порядок ввода реагентов состоит в получении пресной глинистой суспензии, добавке Т-80 до 10%, щелочи до 0.3%, защитных полимеров и NaCl. При этом снижается расход глины и химреагентов в 1.5 раза, а соотношение Т-80 и глины должно быть 0.8:1.5. При нейтрализации сероводорода наибольшая эффективность Т-80 проявляется при pH<7 и высокой температуре при его добавке 2-4%, а при pH>7 Т-80 практически бесполезен, так как H_2S находится в виде сульфидов.

Т-92 (флотореагент «Оксаль») — это реагент Т-80, из которого удален диметилдиоксан, где цифры обозначают год получения реагента. Т-92 представляет собой жидкость с ρ = 1.03-1.09 г/см^3, Т = 115±10 с, температурой замерзания -40°С. Реагент также применяется в качестве пеногасителя, частичной нейтрализации сероводорода и улучшения смазочных свойств, но структуру буровых растворов не увеличивает, а снижает. ПДК Т-80 и Т-92 составляет 10 мг/л, выпускаются по ТУ 38.103429-83, ООО «Тольятти-каучук», г. Тольятти, Куйбышевская обл.

Сивушное масло (СМ) представляет собой отход рафинирования этилового спирта в виде прозрачной жидкости с $\rho = 0.81$ г/см^3 и резким неприятным запахом, незначительно растворимым в воде (около 6.5%). Применяется в качестве пеногасителя буровых растворов на водной основе с минерализацией по NaCl до 15% и добавке 0.25-1.0%, причем эффективность СМ повышается при разбавлении его с дизельным топливом в соотношении 1:1. При более высокой минерализации и температуре >60°С расход СМ увеличивается до 2%, в связи со снижением его эффективности из-за высаливания и высокой летучести. СМ очень токсично, (1 класс) поэтому хранить его необходимо в герметичной таре, не допускать налив в емкости из-под нефтепродуктов и соблюдать меры по технике безопасности. СМ выпускается по ГОСТ 17071-71 предприятиями по производству этилового спирта.

МАС-200 представляет собой высокодисперсный гидрофобизированный органоаэросил (кремнезем) в виде порошка с истинной плотностью 2.2 г/см^3, насыпной массой 50 кг/м^3, pH водной суспензии>3.6, размером частиц 0.004-0.04 мкм и удельной поверхностью 175±25 м^2/г. Применяется в качестве пеногасителя пресных и среднеминерализованных растворов при температуре до 80°С и добавке 0.1-0.15% от веса органической среды в буровом растворе или 0.015-0.05% от веса бурового раствора. Реагент вводится в виде 5-10%-ной суспензии в дизельном топливе, которая готовится в закрытой таре (бочке), ввиду высокой летучести МАС-200, причем при высокой вязкости и СНС эффективность реагента низка. Реагент применяется также в качестве эмульгатора и стабилизатора инвертных эмульсий при добавке 1-2 кг на 1 м^3 эмульсии (РУО) и повышения термостойкости некоторых химреагентов. Реагент горюч и может длительное время находиться во взвешенном состоянии в воздухе в виду развитой удельной поверхности (ПДК = 1 мг/м^3), поэтому необходимо соблюдать меры техники безопасности. Реагент выпускается по ТУ 39-888-83 экспериментальным производством ИФХ, г. Калуш, Ивано-Франковская обл., Украина.

АМ-5 представляет собой высокодисперсный модифицированный органоаэросил (диоксид кремния) в виде порошка белого цве-

та с насыпной массой 240-320 кг/м^3 и развитой удельной поверхностью. Реагент применяется в качестве пеногасителя пресных и среднеминерализованных (по NaCl до 15%) буровых растворов в виде водной суспензии 10-20%-ной концентрации из расчета 0.05-0.1% АМ-5 с параллельной добавкой в циркуляцию 0.1% дизельного топлива от веса бурового раствора. Если в буровом растворе уже содержится 10% нефти, то дизельное топливо не вводится. ПДК АМ-5 составляет 1 мг/м^3 воздуха, поэтому необходимо соблюдать меры безопасности. Выпускается по ГОСТ 14922-77 АО «Хлорвинил», г. Калуш, Ивано-Франковская обл., Украина и предприятием химической промышленности, г. Сиваш, Херсонская обл., Украина.

Альфонол-79 (П-79) представляет собой смесь синтетических высших жирных спиртов, в состав которой входят спирты с длиной углеродной цепи 7-9 атомов. Применяется в качестве пеногасителя пресных и высокоминерализованных (по NaCl) буровых растворов при температуре до 90°С и добавке 0.5-1.0% в виде 2%-ного раствора в дизельном топливе, что в пересчете на сухое вещество в 10 раз меньше расхода сивушного масла. Выпускается в виде жидкости с ρ = 0.83 г/см^3 с температурой замерзания -5°С.

Стеарат алюминия представляет собой смесь синтетических высших жирных спиртов и применяется в качестве пеногасителя пресных и высокоминерализованных растворов при добавке 0.5% в виде 10%-ного раствора в дизельном топливе. Выпускается в виде твердого вещества нефтехимическими предприятиями г. Дзержинска, Нижегородской обл. и г. Салават, Башкортостан.

СОФЭКСИЛ-310 представляет собой гидрофобную кремнийорганическую вязкую жидкость светлого цвета с pH 4-7. Применяется в качестве пеногасителя буровых растворов на водной основе, нефти и РУО при добавке 0.01-0.02% в пресные и 0.1-0.2% в минерализованные растворы. При этом пеногашение в пресных и минерализованных по NaCl до 15% растворах — полное, а в насыщенных солью — 50%. Реагент лучше применять разбавленным пресной водой в соотношении от 1:1 до 1:5 в виду его малых добавок. Учитывая его состав, он химически инертен, термостоек, нелетуч, нетоксичен (4-й класс), экономичен, имеет температуру за-

мерзания -10°С (СОФЭКСИЛ-1165 — 40°С) и выпускается по ТУ2229-010-42942526-00, НПК «СОФЭКС», г. Москва.

ПЕНТА-465 — многокомпонентный силиконовый пеногаситель, представляющий собой вязкотягучую жидкость желтовато-серого цвета, смешивающуюся с водой в любых соотношениях. Морозостойкость продукта до -30°С, работает при pH=2-12, добавки 0.3-1.5%, выпускается по ТУ2257-001-40245042-98 НПК «ПЕНТА», г. Москва.

4.3.8 Смазочные добавки

Основными видами износа являются: износ схватыванием (I рода), окислительный износ, тепловой износ (II рода), абразивный износ, усталостный износ.

Износ схватыванием проявляется в условиях погружения, способствующих пластическому деформированию поверхности трения при отсутствии смазки. Окислительный износ характеризуется превышением скорости химического модифицирования поверхностей трения над скоростью их разрушения.

Тепловой износ наступает в результате нагрева зоны трения до температуры размягчения металла и выражается в возникновении металлических связей на трущихся поверхностях.

Абразивный износ — самый распространенный вид изнашивания, обусловлен наличием в зоне трения абразивной среды и выражается в упругом и пластическом деформировании и микрорезании абразивными частицами поверхностей трения.

Усталостный износ (выкрашивание) является довольно распространенным видом изнашивания, которому наиболее подвержены поверхности качения, где неравномерное распределение нагрузки, перегрев, вибрация приводят к локальному разрушению тел качения.

Обычные глинистые растворы на водной основе в условиях высоких контактных напряжений в опорах долота, обладают плохими смазочными свойствами и даже добавка 10% нефти недостаточно эффективна, так как нефть не создает на стальной поверхности до-

статочно прочной адсорбционной пленки. Из буровых растворов лучшие смазочные свойства имеют РУО, затем глинистый раствор и чуть хуже вода, а по охлаждающей способности — наоборот. Смазочная способность растворов на водной основе может быть улучшена за счет применения ПАВ, содержащих высокомолекулярные карбоновые кислоты, полиоксикислоты и их сложные эфиры, а также смеси этих веществ. Смазочные добавки должны удовлетворять следующим требованиям:

— адсорбироваться на металлических поверхностях с образованием реологически пластичного или полупластичного их состояния с высоким пределом текучести;

— сохранять свои основные свойства в минерализованной среде, во всем диапазоне температур и pH, в которых находится буровой раствор;

— не растворяться в водной среде;

— не подвергаться гидролизу или реакциям разложения в водной среде, не оказывать отрицательного воздействия на параметры бурового раствора и проницаемость продуктивного пласта.

Смазочные добавки предназначены для уменьшения крутящего момента колонны бурильных труб, увеличению стойкости трущихся металлических пар и предотвращению прихватов. Влияние этих добавок на повышение стойкости опор долота заключается в гидрофобизации трущихся поверхностей и ингибировании коррозионных процессов с образованием на поверхности трения смазочных пленок, способствующих устранению микрошероховатостей и снижению удельных нагрузок. Нефть, высокоокисленный битум в дизельном топливе и графит менее эффективны как смазка, чем ВМС, СЖК и вещества на их основе. Лучшими противоизносными свойствами, снижающими коэффициент трения в воде, обладают смеси анионных ПАВ с неионогенными (сульфонол со шкопау или ОП-10) в соотношении 3:2, где износ уменьшается в 3-5 раз, а смазочная способность увеличивается в 2 раза, а также катионоактивные ПАВ типа марвелана. В глинистых растворах высокую смазочную способность (в 2.5-4 раза больше нефти) проявляют талловое масло, кубовые остатки канифольно-экстракционного производства, СГ, СМАД-1 и

др. Это объясняется способностью карбоновых кислот и их производных образовывать в зоне трения хемосорбционные вязкопластичные пленки органо-металлических водонерастворимых мыл, обладающих адгезионными и когезионными характеристиками (например, олеиновая кислота в смеси с СГ). Противоизносные характеристики бурового раствора улучшаются при содержании глинистой фазы до 7.5%, до 15% ухудшаются, а более 15% не изменяются. На смазочную способность вредное влияние оказывает минерализация, особенно поливалентные катионы, способствующие образованию нерастворимых кальциевых соединений, а также повышенная температура. Большинство смазочных добавок способствует увеличению проходки на долото на 20-40% и механической скорости на 15-25%, резко уменьшают прихваты и время, необходимое для их ликвидации. В присутствии смазочных добавок улучшается защитное действие некоторых коллоидов. Почти все ПАВ вызывают вспенивание растворов особенно при добавке 1% и более, поэтому вводить их следует постепенно, только после очистных систем в последнюю очередь, т.е. после ввода защитных коллоидов и утяжеления, с целью предотвращения избыточной гидрофобизации и как следствие флокуляции твердой фазы. При этом, чем выше плотность раствора, тем больше потребность в смазочных добавках.

Определение концентрации смазочных добавок в буровых растворах на водной основе

В мерную колбу на 150 $см^3$ с тонкой продолговатой горловиной заливают 20 $см^3$ глинистого раствора со смазывающей добавкой и 130 $см^3$ 1%-ного раствора диссолвана. Содержимое колбы взбалтывают и оставляют на 1-3 ч. В течение указанного времени раствор полностью расслаивается, а в горловине колбы образуется слой смазки. Зная площадь сечения горловины и высоту слоя отделившейся смазки, концентрацию смазывающей добавки в растворе определяют по формуле, (%)

$$C = \frac{hS}{V} 100,$$

где S — площадь внутреннего сечения горловины, $см^2$;

h — высота отделившегося слоя, см;

V — объем раствора, взятого для исследования, $см^3$.

Краткие сведения о смазочных добавках приведены ниже.

Нефть

Нефть представляет собой маслянистую жидкость от черного до светло-коричневого цвета со специфическим запахом, которая содержит 83-87% углерода, 11.5-14% водорода и примесей азота, кислорода, серы и других в незначительном количестве. В составе нефтей содержится различное количество углеводородов почти всех гомологических рядов за исключением непредельных углеводородов-алкенов (этилен, пропилен, бутен и др.), которые образуются только при переработке нефти и являются важнейшим сырьем для нефтехимического и основного органического синтеза. По содержанию серы нефти подразделяются на малосернистые (до 0.5%), сернистые (0.51-1.9%) и высокосернистые (серы более 1.9%); по содержанию парафина — малопарафинистые (до 1.5 %), парафинистые (от 1.5 до 6 %) и высокопарафинистые (парафина более 6 %); по содержанию смол — малосмолистые (до 8 %), смолистые (8-25%), высокосмолистые (более 25%); по содержанию газа — с низким газовым фактором (до 200 $м^3/т$), нормальным (до 500 $м^3/т$) и высоким (до 1000 $м^3/т$ и более). По плотности нефти подразделяются на легкие (до 0.828 $г/см^3$), нормальные (0.829-0.884 $г/см^3$) и тяжелые (более 0.884 $г/см^3$). В качестве смазывающей добавки лучше использовать нефти (впервые применена в 1937 г, США) с нормальной плотностью, малым газовым фактором, малопарафинистую, малосернистую и смолистую. По классификации к таким нефтям относятся парафино-нафтено-ароматические, содержащие примерно в равных количествах алканы (газообразные, жидкие или твердые углеводороды метан, этан, пропан, гексан, гептан, октан, парафин, церезин и др.), циклоалканы (циклогексан и др.) и арены (бензол, толуол, ксилол, кумол, нафталин и др.), смол и асфальтенов до 10%, парафина не более 1.5%, а также нафтено-ароматические, содержащие, в основном, циклоалканы, арены, смолы и асфальтены по 15-20%, а па-

рафина не более 0.3%. При добавке 10% нефти снижается незначительно коэффициент трения между трубами и фильтрационной коркой, уменьшается опасность прихватов, повышается эффективность работы долота, снижаются гидравлические сопротивления, но в то же время нефть малоэффективна как противоизносная добавка, особенно в области высоких контактных давлений и при высоких температурах (>120°С). Смазочная способность нефти усиливается от добавок 1% графита. Нефть совместима со всеми буровыми растворами, причем, чем выше его плотность, тем больше потребность в нефти. К недостаткам нефти относятся:

— высокая температура замерзания (от -10 до +5°С в зависимости от содержания парафина);

— низкие противоизносные свойства;

— недопустимый расход стратегического сырья;

— высокая пожароопасность.

Содержание нефти в буровом растворе определяется приборами Дина и Старка (АКОВ-10), ТФН-1 или центрифугированием.

Определение содержания нефти в буровом растворе с помощью центрифуги ОПН-3

Проба бурового раствора перемешивается вручную или на мешалке в течение 15 мин. и замеряется вязкость. Если она 45с и менее, то содержание нефти определяется без разбавления пробы дистиллированной водой (можно холодной кипяченой), а при вязкости раствора до 75с и более разбавляется в 2 и 4 раза соответственно. Затем две конические стеклянные пробирки заполняются буровым раствором точно по 10 $см^3$, устанавливаются в пластмассовые футляры, которые должны стоять в диаметрально расположенных отверстиях барабана центрифуги. После перемешивания в течение 15 мин. при 3000 об/мин., отключения и остановки ротора центрифуги производится расчет.

Цена одного деления пробирки равна 0.2 $см^3$, отстой нефти два деления, тогда объем выделенной нефти составит $0.2 \cdot 2 = 0.4$ $см^3$, или с учетом разбавления, например в 2 раза $0.4 \cdot 2 = 0.8$ $см^3$, переведя в проценты, получим $0.8 \cdot 100/10 = 8\%$ нефти в буровом растворе.

Таблица 4.3.8

Смазочные добавки-лубриканты

Наименование добавки	Внешний вид и состав	1%-ный раствор		Расход, %	Вспени-ваемость, %
		pH	коэффициент трения		
СПРИНТ-33 ТУ 38.507-63-81-90	Порошкообразный светло-серый сыпучий продукт, состоящий из анионоактивных и неионогенных ПАВ на основе животных жиров и полезных добавок	8.5-9.5	0.06-0.08	Расход добавок в таблице составляет до 2% в неутяжеленные и до 4% в утяжеленные буровые растворы	≤600
ЭКОС-Б-ЗПТ ТУ 38-50722-87	Жидкость светло-коричневого цвета без запаха с температурой застывания менее -10°С, состоящая их неионогенных ПАВ на основе продуктов этерификации талолового масла (пека) и гликоля	7.5-8.5	0.07-0.09		≤20
ТРИБОС ТУ 2458-001-26089148-93	Жидкость, склоннная к пастообразованию светло-коричневого цвета с запахом рыбьего жира, состоящая из неиногенного продукта на основе сульфинированного рыбьего жира и полезных добавок	8.0-9.0	0.04-0.06		≤60
ФК-1 (ФК-2) ТУ 39-00147001-164-97	Вязкотекучая жидкость от светло-коричневого до темно-коричневого цвета, состоящая из фосфатидного концентрата растительных масел, содержащего не более 20% насыщенных триглицеридов	6.5-7.5	0.02-0.05	Выпускает компания «Грааль», г. Краснодар	≤20
ФК-2000 Плюс-М ТУ 2458-002-49472578-03	Подвижная жидкость от светло-желтого до коричневого цвета с запахом подсолнечного масла, состоящая из ионогенных ПАВ на основе растительных жиров, омыленных КОН и полезных добавок	8.5-9.5		Выпускает ООО НПО «Химбурнефть», г. Краснодар	≤40

Графит

Графит — кристаллический порошок серебристого цвета, гидрофобен, не растворяется в воде. Смазывающий эффект графита на 50% меньше, чем нефти, а противоизносные свойства также невелики. Однако при комбинировании 1% графита с 10% нефти или с 0.3% сульфонола эффект значительно усиливается, чем каждой добавки в отдельности. Графит серебристый марки ГЭ-3, ГЛ-1 совместим со всеми буровыми растворами при любых температурах и выпускается по ГОСТ 7478-75 ЗАО «Уралграфит», г. Кыштым, Челябинская обл.

Примечание. При использовании долот с герметизированной опорой добавки графита бесполезны (балласт), особенно при бурении вертикальных скважин.

Смазочные добавки — лубриканты, показанные в табл. 4.3.8 наряду с повышением смазочных и износостойких свойств буровых растворов, улучшают их фильтрационные и структурно-реологические характеристики. Относятся к малотоксичным веществам (4-й класс опасности) и по эффективности не уступают лучшим зарубежным образцам, кроме ФК-1. Выпускает их ОАО «Биохимкомбинат», г. Уфа, Башкортостан.

Глитал — вязкая жидкость темно-коричневого цвета, представляющая собой композицию высших жирных кислот и полиалкиленгликолей, сохраняет текучесть при отрицательной температуре. Глитал является лучшей смазкой, не имеющей аналогов в России, добавка 3-15 кг/м^3, экологически безопасен (4 класс), выпускается ЗАО «Полицелл», г. Владимир, по ТУ 2458-019-32957739-01.

Политал — маслянистая жидкость от светло-коричневого до белого цвета, представляющая собой композицию высших жирных кислот и полиалкиленгликолей, экологически безопасна (4 класс). Кроме смазачных свойств, является ингибитором набухания глин и глинистых сланцев, повышает удерживающую способность раствора, добавка 10-20 кг/м^3 выпускается ЗАО «Полицелл» г. Владимир, по ТУ 2458-018-32957739-02.

4.3.9 Эмульгаторы

Основной задачей эмульгаторов является диспергирование эмульгирующей фазы. В эмульсионных буровых растворах основным эмульгатором является твердая фаза, особенно глинистая (>20%), что зачастую позволяет получать их без химической обработки и введения специальных эмульгаторов. При низком содержании твердой фазы и в минерализованных средах суспензия начинает сразу разделяться, при прекращении ее перемешивания из-за очень высокого поверхностного натяжения на границе раздела «нефть-вода», стремясь к уменьшению площади поверхности раздела. Практически все химреагенты в той мере, в которой они пептизируют или стабилизируют глинистую фазу, являются активными эмульгаторами. Но для повышения стабильности и дисперсности эмульсий требуются специальные эмульгаторы (ПАВ), которые снижают поверхностное натяжение на границе раздела, способствуя образованию устойчивой дисперсной системы мельчайших капелек одной жидкости в другой. Причем, чем ниже поверхностное натяжение на границе раздела фаз, тем мельче эти капельки и тем более устойчивая эмульсия. Поверхностное натяжение на границе раздела «нефть-вода» составляет около 50 мН/м, а эффективный эмульгатор снижает его примерно до 10 мН/м и менее. В большинстве эмульсий нефть является дисперсной фазой, а вода дисперсионной средой, однако с помощью подходящего эмульгатора можно приготовить «инвертную эмульсию», где дисперсной фазой является вода. Помимо снижения поверхностного натяжения на границе раздела, эмульгатор стабилизирует эмульсию, так как его молекулы адсорбируются на границе раздела нефти и воды, образуя поверхностную пленку вокруг капелек. Эта пленка действует как физический барьер, препятствующий слиянию капелек при их соприкосновении. Капельки эмульсии могут нести небольшой электростатический заряд, сохраняющийся только при низкой минерализации (т.е. слабой электрической проводимости) воды. Устойчивость эмульсии возрастает с повышением вязкости дисперсионной среды, так как при этом уменьшается число столкновений между капельками

и снижается, с повышением температуры в связи с увеличением числа таких столкновений. Минимальное содержание дисперсной фазы (нефти), при котором поддерживается стабильность эмульсии, составляет 40%, а максимальное 75%. Ниже или выше этих значений стабильность эмульсии сохранить очень трудно. Следует учесть, что при очень сильном эмульгирующем действии ПАВ, не будет облегчена смачиваемость поверхности нефтью, а при очень сильном гидрофобизирующем действии будут большие потери нефти.

Гидрофильные эмульгаторы, растворяющиеся в воде, образуют эмульсию I рода (нефть в воде), так как они повышают поверхностное натяжение на водной стороне границы раздела нефти и воды. Гидрофобные эмульгаторы образуют эмульсию II рода (вода в нефти). Любую эмульсию можно разрушить путем добавки, например, в эмульсию I рода эмульгатора, растворяющегося в нефти, и наоборот.

Основными эмульгаторами являются мыла жирных, нафтеновых и сульфонафтеновых кислот, анионоактивные и неионогенные ПАВ, смазочные добавки (сульфонол, ОП-10, талловое масло, эмультал, полиэтиленимин (ПЭИ) и др.). Краткая информация об эмульгаторах изложена ниже.

Сульфонол НП-1 — представляет собой синтетическое ПАВ, анионоактивного типа в виде порошка с насыпной массой 238 кг/м^3 хорошо растворим в воде с образованием обильной пены и в нефти, а в растворе NaCl с концентрацией больше 12% и в пластовой воде выпадает в осадок. Этот недостаток устраняется предварительным высаливанием раствора сульфонола добавками 2% NaCl или 0.4-0.6% $CaCl_2$. Сульфонол используется в качестве эмульгатора нефти в растворах на водной основе при его добавке 0.3-0.6%, причем для лучшего эмульгирования он вводится в нефть; гидрофобизатора твердой фазы в растворах на углеводородной основе при его добавке до 1.5% от массы барита; аэратора буровых растворов; понизителя коэффициента трения металла о породу на 15% при его добавке 0.3% в виде 1%-ного раствора и поверхностного натяжения на границе с керосином до 24 Н/м. Следует учесть, что сульфонол как эмульгатор лучше применять в растворах, заготовленных из каолинит-гид-

рослюдистых глин, ввиду его сильной адсорбции (20-30 мг/г) на бентоните и монтмориллонитовых глинах. Не рекомендуется применение сульфонола в качестве эмульгатора в нефтеэмульсионных буровых растворах, утяжеленных флотационным баритом, из-за гидрофобизации утяжелителя и, как следствие, смачивания его поверхности нефтью, флокуляции и выпадания в осадок. Известно, что адсорбция сульфонола на песчанике составляет всего 1.5 мг/л, но при вскрытии продуктивных пластов его можно применять только при отсутствии притока пластовой воды из-за его высаливания. Для предотвращения вспенивания раствора сульфонол лучше вводить в последнюю рабочую емкость под всас насоса или совместно с пеногасителями. Выпускается в г. Дзержинске Нижегородской обл. и ЗАО НПФ «Бурсинтез» по ТУ 2484-004-8482528-99.

ОП-10 — оксиэтилированный продукт, относится к ПАВ неионогенного типа и в зависимости от массы оксида этилена, входящего в состав реагента, выпускается марки ОП-4 (маслорастворимый), ОП-7 (масло- и водорастворимый), ОП-10 и выше — водорастворимые. ОП-10 представляет собой маслообразную вязкую жидкость от светло-коричневого до темно-коричневого цвета с плотностью 1.05 г/см^3, хорошо растворимую в воде любой минерализации без образования осадка. Водный раствор ОП-10 0.1%-ной концентрации имеет pH = 6-8 и сохраняет поверхностно-активные свойства при температуре до 90°С. ОП-10 применяется в качестве эмульгатора в буровых растворах на водной основе при добавке до 1% и , в отличие от сульфонола, нефлокулирует флотационные утяжелители. При этом реагент лучше применять в растворах заготовленных из каолинит-гидрослюдистых глин, ввиду его сильной адсорбции на бентоните и монтмориллонитовых глинах, где поверхностное натяжение на границе «нефть-вода» снижается до 2-3 мН/м. Кроме этого, ОП-10 улучшает смазочные свойства раствора и применяется при вскрытии продуктивных пластов с целью сохранения их проницаемости (адсорбция на песчанике 2.84 мг/л), так как способствует увеличению вязкости граничных слоев (вода-нефть-порода). Недостатками ОП-10 являются неудовлетворительный товарный вид и высокая температура замерзания. ОП-10 выпускается

по ГОСТ 8433-81 нефтехимкомбинатами г. Салавата, Башкортостан и г. Дзержинска Нижегородской обл.

Полиэтиленэмин (ПЭИ), представляет собой светло-коричневый порошок кальций-магниевых мыл смеси предельных, непредельных углеводородов и смоляных кислот, включающий свободные оксиды кальция и магния. Изготовляется на основе таллового пека (отход целлюлозно-бумажной промышленности) путем его обработки 50%-ной водной суспензией оксидов кальция и магния. Применяется в качестве эмульгатора буровых растворов (взамен эмультала), а также эффективного флокулянта твердой фазы. ПЭИ выпускает ОАО «Братский ЛПК», г. Братск., Иркутская обл.

Оксифос КД-6 представляет собой вязкую непрозрачную жидкость от бесцветного до светло-коричневого цвета с $\rho = 1.065$ г/см^3, является эмульгатором эмульсий I рода. Выпускается по ТУ 6-02-1148-78 ОАО «Химпром», г. Новочебоксарск, Чувашская республика и ОАО «Нефтемаслозавод», г. Оренбург.

4.3.10 Деэмульгаторы

Деэмульгаторы предназначены для разрушения водонефтяных эмульсий и выделения воды из нефти, при этом снижаются вязкость и гидравлические потери. Деэмульгаторы в эмульсиях I рода (нефть в воде) являются эффективными эмульгаторами, а эмульгаторы эмульсий I рода являются деэмульгаторами II рода (вода в нефти) с различной степенью эффективности. Все деэмульгаторы представляют собой смесь блоксополимеров оксида этилена и пропилена различной молекулярной массы и различного соотношения оксидов в блоке, растворенные в органическом растворителе. Их деэмульгирующая способность зависит от марки и расходов, температуры жидкости, содержания воды в нефти и степени ее диспергирования. Механизм действия деэмульгаторов заключается в создании максимально возможного поверхностного натяжения (около 50 мН/м) на границе раздела «нефть-вода» и уменьшению площади поверхности раздела, что достигается за счет укрупнения (коалесценции) мелких капелек нефти и выделения их на поверхность. Большинство

деэмульгаторов являются ингибиторами коррозии, краткая информация о которых изложена ниже.

ДИН-4 представляет собой жидкость ρ=0.94 г/см^3 (по метанолу — 0.791 г/см^3) от светло-желтого до светло-коричневого цвета с массовой долей активного вещества 55±3 %, растворим в воде, ацетоне, спирте и других органических растворителях, температура замерзания -50°С. Расход реагента 30-300 г/т и по качеству не уступает зарубежному диссолвану, относится к III классу опасности. ДИН-4 выпускается по ТУ 2226-001-34743072-98, ЗАО «Протон», г. Казань, Татарстан.

Диссолван (4411,4422,4433,4490) представляет собой светлую, прозрачную жидкость с ρ=0.95 г/см^3 с массовой долей активного вещества 65 %, растворим в воде. В товарном виде легко смешивается с нефтью при его расходе 30-200 г/т. Водные растворы 0.5-3%-ной концентрации не реагируют с солями, слабыми щелочами и кислотами. Расход диссолвана как эмульгатора в растворах на водной основе составляет 0.1-0.5 %. Реагент относится к неионогенным ПАВ, пожароопасен, выпускается в Германии.

Оксифос Б, Б-1, Б-1М представляет собой вязкую непрозрачную жидкость от бесцветного до коричневого цвета с ρ=1.065 г/см^3, хорошо растворяющуюся в воде, имеет pH 6-8, расход 50-300 г/т. Выпускается по ТУ 6-02-1177-79 ОАО «Химпром», г. Новочебоксарск, Чувашская республика и ОАО «Нефтемаслозавод», г. Оренбург.

Кроме этого выпускаются деэмульгаторы АМ-7 по ТУ 39-12-970212-ОП-001-94; ТН-10 по ТУ 2458-002-12970212-95; ТН-11 по ТУ 39-05765670-146-92 ОАО «Химпром», г. Новочебоксарск: СНПХ-4410 — для обезвоживания и обессоливания нефтей, ингибирования АСПО, температура замерзания -60°С, расход 9-12 г/т, по качеству не уступает импортным деэмульгаторам, СНПХ-4780; СНПХ-4880 — для холодной деэмульсации при расходе 70 г/т; СНПХ-4460 — по ТУ39-057-65-670-ОП-155-92; СНПХ-4810А по ТУ39-05765670-ОП-246-98; СНПХ-4870 по ТУ 2458-251-05765670-99, ОАО «Оргсинтез», г. Казань.

4.3.11 Поверхностно-активные вещества

По названию веществ можно сразу определить место, где они себя проявляют — на поверхности фаз. ПАВ называются вещества, способные снижать поверхностное натяжение на границе жидкой или твердой поверхности раздела фаз, вследствие их положительной адсорбции, а также капиллярного давления в порах пласта. Сила, действующая на единицу длины границы разделе фаз и обусловливающая сокращение поверхности жидкости, называется силой поверхностного натяжения или поверхностным натяжением. Поверхностное натяжение численно равно удельной свободной поверхностной энергии, измеряется в мН/м и является следствием существования внутреннего давления — силы, втягивающей молекулы внутрь жидкости и направленной перпендикулярно поверхности. Внутреннее давление тем выше, чем полярнее вещество, а активность с повышением температуры снижается. Характерной особенностью большинства синтетических ПАВ является дифильность их молекул, т.е. молекула состоит из 2-х частей — полярной гидрофильной (растворяющейся в воде) и неполярного углеводородного гидрофобного радикала (растворяющегося в нефти). ПАВ должны обладать поверхностным натяжением, меньшим поверхностного натяжения растворителя и сравнительно малой растворимостью. Следует учесть, что вещество поверхностно-активное на одной границе раздела фаз, на другой границе раздела может быть инактивным, т.е. проявлять отрицательную адсорбцию (не адсорбируется). Такие вещества обладают поверхностным натяжением, большим поверхностного натяжения растворителя и обычно высокой растворимостью. Поверхностно-инактивными веществами в отношении воды являются все неорганические электролиты, кислоты, щелочи, соли. В неводных растворителях неорганические электролиты также повышают поверхностное натяжение. Поверхностная активность вещества зависит не только от его природы, но и от свойств растворителя. Вода, — наиболее часто применяющийся растворитель — обладает большим поверхностным натяжением, и потому по отношению к ней многие вещества проявляют поверхностную активность (отличие от спир-

та). При этом поверхностное натяжение фильтрата с минерализацией 150 г/л одинаково с дистиллированной водой. Отношение поверхностного натяжения (dG) к концентрации вещества (dC) называется *поверхностной активностью вещества* (dG/dC). Чем больше поверхностное натяжение растворителя, тем меньше его молекулы способны к адсорбции на твердом теле и тем лучше на нем адсорбируется растворенное вещество (ПАВ). Поэтому, адсорбция на твердом теле хорошо идет из водных растворов и хуже их растворов в углеводородах, спиртах и других органических жидкостях со сравнительно малым поверхностным натяжением. ПАВ относительно воды являются многие органические соединения, а именно жирные кислоты с достаточно большим углеводородным радикалом, соли этих жирных кислот (мыла), сульфокислоты и их соли, спирты, амины. Известны тысячи ПАВ, но в бурении, в основном, используются около 200 наименований (впервые в США в 1955 г.). При этом большинство материалов и химреагентов проявляют поверхностную активность с различной степенью эффективности. Применяемые при первичном вскрытии продуктивных пластов синтетические ПАВ должны удовлетворять следующим требованиям: полностью растворяться в пресной и пластовой воде без образования осадка; снижать межфазное натяжение на границе раздела «фильтрат бурового раствора — нефть» до 3-5 мН/м при возможно малых добавках; повышать смачиваемость поверхности пород коллектора нефтью, т.е. обладать гидрофобизирующими свойствами; незначительно адсорбироваться на поверхности кварцевых карбонатных и глинистых пород; не терять своей активности при контакте с минерализованными водами; предупреждать набухание глинистых пород; предотвращать образование в призабойной зоне пласта эмульсии и снижать ее стойкость, если она образуется; предупреждать коагуляцию твердой фазы бурового раствора и шлама и не допускать выпадания их в осадок. По содержанию гидрофильных групп и химическим свойствам ПАВ подразделяется на 2 класса: *ионогенные* и *неионогенные*. Неионогенные в свою очередь делятся на *анионоактивные, катионоактивные* и *катионо-анионные* (амфотерные). Большинство анионоактивных ПАВ растворимы в пресной воде и не растворимы

в нефти и нефтепродуктах, в пластовой воде образуют хлопьевидные осадки и сильно адсорбируются бентонитом (20-30 мг/г). При повышенных температурах растворимость анионоактивных ПАВ снижается, а при охлаждении восстанавливается, при этом активность снижается на 50% при 60°С, а при 140°С теряется полностью. Эта группа ПАВ диссоциирует в водном растворе на углеводородные анионы и простые неорганические катионы. К ним относятся алкилсульфаты (стиральные порошки), алкилсульфонаты (сульфонат, сульфонатриевая соль и др.), алкиларилсульфонаты (сульфонол НП-1, азолят А, азолят Б, ДС-РАС и др.) и нефтяные ароматические и циклические сульфокислоты и их соли (контакт Петрова, нейтрализованный черный контакт и др.). Анионоактивные ПАВ гидрофилизируют кварцевые породы и применяются, в основном, в качестве смазочной добавки при промывке водой и аэрирования буровых растворов, а в смеси с неионогенными ПАВ в соотношении 1:1 могут применяться при вскрытии карбонатных продуктивных пластов.

Катионоактивные ПАВ диспергируют в водном растворе на крупные углеводородные катионы и простые неорганические анионы. К ним относятся катамин А, катапин А, четвертичные аммонийные соли (выравниватель А) и др., растворяющиеся в пресной пластовой воде (при повышенной температуре растворимость увеличивается) и нерастворяющиеся в нефти и нефтепродуктах, а амины нерастворимы в воде любой минерализации. Катионоактивные ПАВ применяются, в основном, в качестве ингибиторов коррозии от HCl и H_2S, ингибирования соляной кислоты и в качестве гидрофобизаторов пород при промывке скважины водой (в глинистых растворах происходит интенсивная коагуляция). Они не совместимы с анионоактивными ПАВ ввиду образования слабо диссоциирующейся соли с большой молекулярной массой, практически нерастворимы в воде, а также сильно адсорбируются (12-75 мг/г) твердой фазой (глиной). В смеси с неионогенными ПАВ в соотношении 1:1 адсорбция на поверхности твердой фазы меньше, чем при добавке только катионоактивного ПАВ, но лучше снижается поверхностное натяжение.

Неионогенные ПАВ растворимы в пресной и пластовой воде, в нефти и нефтепродуктах нерастворимы, при повышенной температуре (до 100°С) растворимость снижается с понижением активности некоторых ПАВ на 50%, а при охлаждении восстанавливается. Эта группа ПАВ в водных растворах не диссоциирует. К ним относятся в основном полиэтиленгликолевые эфиры алкилфенолов под названием ОП, оксиэтилированные фенолы ($УФЭ_8$ и др.), оксиэтилированные спирты и амиды. Неионогенные ПАВ применяются для сохранения проницаемости при вскрытии продуктивных пластов, в качестве гидрофобизаторов глинистых пород и гидрофилизаторов кварца, эмульгаторов нефти, и деэмульгаторов воды, повышения термостойкости химреагентов и буровых растворов, понизителя твердости горных пород при промывке водой и карбонатно-глинистыми растворами. Неионогенные ПАВ обладают меньшей адсорбцией на поверхности пород (большое преимущество), особенно в сочетании с другим типом неионогенного ПАВ. Для усиления поверхностной активности неионогенных ПАВ используются их композиции с катионоактивными ПАВ. Так, катапин А при концентрации 1 г/л способствует снижению межфазного натяжения до 11 мН/м, ОП-10 при этой же концентрации до 6 мН/м, а их смесь до 2мН/м, что связано с проявлением синергетического эффекта. Смешение анионоактивных ПАВ с неионогенными синергетического эффекта не дает, но позволяет первые использовать при вскрытии продуктивного пласта. Синтетические ПАВ выпускаются многими нефтеперерабатывающими и нефтехимическими предприятиями России (Уфа, Казань, Салават, Альметьевск, Самара, Пермь и др.).

Появление цемента связано с диалектикой промышленного развития, как основного элемента прочности при креплении скважин
Автор

ГЛАВА 5

ТАМПОНАЖНЫЕ ЦЕМЕНТЫ, РАСТВОРЫ И ДОБАВКИ

5.1 КЛАССИФИКАЦИЯ ТАМПОНАЖНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Промышленностью для крепления скважин выпускаются базовые тампонажные материалы, к которым относятся: портландцемент, шлакопортландцемент, глиноземистый, гипсоглиноземистый, магнезиальный, гипсовый, цементы на основе водорастворимых силикатов, полимерорганические цементы.

На основе базовых тампонажных материалов производятся модифицированные цементы (с различными добавками): облегченные, утяжеленные, термостойкие, расширяющиеся, коррозионностойкие и др., которые чаще всего готовятся в производственных условиях буровых предприятий. По температуре применения тампонажные портландцементы подразделяются:

для низких и нормальных температур, °С	15-50
для умеренных температур	51 -100
для повышенных	101-150

По плотности (кг/м^3) тампонажного раствора подразделяются следующим образом:

облегченные(Об)	1350-1650
нормальные	1650-1950
утяжеленные(Ут)	1950-2350

По химической активности базовые тампонажные материалы подразделяются (с убыванием) на:

— полуводный гипс (алебастр);
— магнезиальный цемент;
— глиноземистый цемент;
— гипсоглиноземистый цемент;
— портландцемент;
— известково-кремнеземистый цемент;
— шлак доменный гранулированный.

5.2 СОСТАВ ПОРТЛАНДЦЕМЕНТА И ТЕХНИЧЕСКИЕ ТРЕБОВАНИЯ

Впервые цемент применен в 1859 году Г.Д. Романовским (Россия) для предотвращения обводнения скважин. В настоящее время 90-99 % скважин цементируются портландцементом, а остальные тампонажным цементом и другими его разновидностями.

Портландцемент — это минеральное вяжущее вещество, состоящее из портландцементного клинкера и различных добавок. Для производства клинкера используются известняк, мел, мергель (можно и отходы, содержащие достаточно оксида кальция) и глинистые породы, являющиеся носителями оксидов кремния (SiO_2), алюминия (Al_2O_3) и железа (Fe_2O_3). Вместо глин могут применяться лессы, сланцы, суглинки, а также доменные шлаки, белитовый (нефелиновый), шлам (для нормальных температур). В портландцементном клинкере массовая доля четырех основных оксидов составляет, %:

CaO — 64-68; SiO_2 — 19-23; AlO_2 — 4-8; Fe_2O_3 — 3-6.

Содержание других оксидов в клинкере, попадающих с сырьем незначительно и составляет, %:

MgO — 0.1-5.0; K_2O+Na_2O — 0,8-1.4; SO_3 — 0.3-1.0;

TiO_2 — 0.2-0.5; P_2O_5 — 0.1-0.3;

После обжига массовая доля четырех главных клинкерных минералов составляет, %:

$3CaO \cdot SiO_2$ — трехкальциевый силикат (сокращенно C_3S) в основном в виде минерала алита — 45-65;

$2CaO \cdot SiO_2$ — двухкальциевый силикат (сокращенно C_2S) в основном в виде минерала белита — 10-30;

$3CaO \cdot Al_2O_3$ — трех кальциевый алюминат (сокращенно C_3A) — 2-15; (чем больше C_3A, тем больше тепловыделение и тем ниже коррозионная и температурная устойчивость);

$4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$ — четырехкальциевый алюмоферрит (сокращенно C_4AF) — 5-20 .

Алит и *белит* — важнейшие минералы-силикаты клинкера, из которых первый (чем его больше), обусловливает быстрое твердение при низких температурах, высокую прочность, второй (чем его

больше), способствует долговечности цементного камня, в том числе при высоких температурах, медленно реагирует с водой, обеспечивая заполнение трещин. Чем больше в клинкере активных минералов C_3S, C_3A и C_4AF, и чем они тоньше размолоты, тем выше скорость загустевания и способность цемента и цементного камня реагировать с окружающей средой.

Обязательной добавкой при помоле клинкера является гипс до 3-6% (ГОСТ4013), регулирующий скорость схватывания цемента для низких и нормальных температур и улучшающий некоторые другие его свойства. При В/Ц более 0,4 и пониженных температурах гипс является ускорителем схватывания и добавка его должна быть больше. При повышенных температурах и высокотемпературных условиях добавка гипса должна быть меньше в первом случае и отсутствовать во втором, так как он ускоряет схватывание и снижает термостойкость.

Кроме того, вводятся инертные и активные минеральные добавки с целью увеличения валового производства цемента со снижением его качества, хотя при этом уменьшается себестоимость портландцемента и энергетические затраты. К инертным минеральным добавкам относятся чаще всего известняк и кварцевый песок до 10% по массе, которые улучшают подвижность, но ухудшают седиментационную устойчивость раствора. При нормальных и повышенных температурах инертные минеральные добавки могут стать активными, взаимодействуя с основным веществом портландцемента в процессе твердения, поэтому ГОСТ не допускает их введения в большинство разновидностей строительного и других портландцементов. К активным минеральным добавкам, имеющим кислую реакцию и способствующим химическому взаимодействию с гидроксидом кальция относятся:

Добавки осадочного происхождения, не более 10%

— диатомиты — горные породы, состоящие из микроскопических панцирей диатомовых водорослей;

— трепелы — горные породы, состоящие из микроскопических округлых зерен;

— опоки — уплотненные диатомиты и трепелы (эти три добавки содержат, в основном, оксид кремния в аморфном состоянии, т.е. обладающим одновременно некоторыми физическими свойствами жидкостей и твердых тел);

— глиежи — породы, образующиеся при природном обжиге глины во время подземных пожаров в угольных пластах (содержат оксиды кремния, алюминия и железа).

Добавки вулканического происхождения, не >20%

— пеплы, туфы, пемзы, трассы, содержащие 45-70% SiO_2, 10-20% Al_2O_3, до 10% CaO.

Добавки техногенного происхождения

— кремнеземистые отходы получаются после извлечения оксида алюминия из глины;

— обожженные глины получаются при искусственном обжиге глинистых пород и самовозгорании в отвалах пустых шахтных пород;

— топливные золы и шлаки получаются при сжигании некоторых видов углей, где преобладают кислотные оксиды, за исключением зол от сжигания топливных сланцев, в которых массовая доля CaO составляет от 10 до 40%;

— доменные гранулированные и электротермофосфорные шлаки, не более 20%.

При вводе активных добавок ухудшается сохранность цемента и подвижность тампонажного раствора, но повышается его седиментационная устойчивость, а при вводе инертных добавок происходит обратное.

Все активные минеральные добавки повышают коррозионную стойкость портландцемента в сульфатных водах, а шлак — в магнезиальных средах.

По степени химической активности минеральные добавки располагаются в ряд:

силикагель, аэросил, диатомит, опока	— замедляют сроки схватывания и загустевания при низких температурах и ускоряют их при температурах >40°С

туф, трасс, жженые глины (глиеж, керамзит)	— замедляют сроки схватывания при температурах <100°С и ускоряют сроки при температурах >100°С
пемза, перлит, вермикулит, шлак	— замедляют сроки схватывания при температурах <100°С и ускоряют сроки при температурах >100°С
кварцевый песок, известняк	— замедляют сроки схватывания при всех температурах

Для удобства чтения в ГОСТ 1591-96 введены условные обозначения портландцементов: ПЦТ — портландцемент; по вещественному составу — 1; 1-G; 1-Н — портландцемент бездобавочный при водоцементном отношении 0.5; 0.44; 0.38 соответственно; II-ПЦТ с минеральными добавками (6-20%); III-ПЦТ с добавками регулирующими плотность (11-70%); по сульфатостойкости — цементы I, II, III — обычный, без предъявления требований по сульфатостойкости и сульфатостойкий (СС); цементы 1-G и 1-Н с высокой (СС-1) и умеренной (СС-2) сульфатостойкостью. Примеры условных обозначений:

ПЦТ II-СС-50 — портландцемент тампонажный с минеральными добавками, сульфатостойкий, для низких и нормальных температур.

ПЦТ-III-О65-100-ГФ — облегченный, для умеренных температур, гидрофобизированный (для улучшения сохранности).

ПЦТ-II-150 песч. — песчанистый портландцемент, при содержании кварцевого песка 30% термостоек до 100°С, а 50% — до 200°С, однако стандартом такое разделение не предусмотрено.

По способу производства портландцемент подразделяется на *мокрый* и *сухой*. По мокрому способу сырьевые материалы измельчаются с одновременным добавлением воды, в результате чего получается пульпа с содержанием 32-45% воды, которую легче измельчать, дозировать, гомогенизировать и транспортировать по трубам внутри завода. Недостатком этого способа является то, что сначала добавляется вода, а затем удаляется с расходованием значительного количества тепловой энергии, а преимуществом — хорошая гомогенизация (однородность) смеси.

Таблица 5.2

Показатели	Значения для цементов при температурах			
	низких и нормальных		умеренных	
Условное обозначение	ПЦТ I-50	ПЦТ III-Об5-50	ПЦТ II-100	ПЦТ III-Об5-100
Температура применения, °С	-5+50	-5+50	20-100	20-100
Тонкость помола: — остаток на сите с сеткой 008 по ГОСТ 6613, %, не более	1.5	--	2.0	—
— удельная поверхность, $м^2/кг$, не менее	250	—	220	—
Содержание ангидрида SiO_3, %, не более	3.5	3.5	3.5	3.5
Водоотделение цементного теста, мм, не менее	3.5	3.0	3.5	3.0
Растекаемость цементного теста, мм, не менее	200	—	200	—
Сроки схватывания: — начало, ч., не ранее	2.0	2.0	1 ч 45 м	1 ч 45 м
— конец, ч., не позднее	10	18	5	8
Предел прочности при изгибе, МПа, не менее: — через 1 сутки	—	—	3.5	—
— через 2 суток	2.7	0.7	—	1.0

Примечание. Допускается для цементов типа 1 определять только удельную поверхность, а для остальных типов — только остаток на сите.

При сухом способе производства сырьевые материалы после предварительного дробления измельчают в мельницах с одновременной их сушкой газами, отходящими из вращающихся печей. Дозирование компонентов и гомогенизацию смеси с перемешиванием производят сжатым воздухом. Этот способ более экономичный, но смесь недостаточна гомогенизирована (неоднородна).

Основные технические требования к тампонажному портландцементу приведены в табл. 5.2

Преимуществами портландцемента являются его широкая распространенность, относительная дешевизна, возможность применения

в большинстве случаев нормального цементирования при температурах до 100°С, а недостатками — низкая стойкость к сульфатной, магнезиальной, сероводородной агрессии и высокой температуре.

Портландцемент находит применение во многих сферах деятельности человека как в чистом виде, так и в виде его разновидностей с различными добавками, получая при этом специальные названия.

Примечание. Для цементирования скважин в нормальных условиях лучше применять строительный бездобавочный портландцемент марки 500.

5.3 СВОЙСТВА ЦЕМЕНТНОГО КАМНЯ И УСЛОВИЯ ЕГО ЭКСПЛУАТАЦИИ

Цементный камень представляет собой полиминеральное и полидисперсное упруговязкопластичное тело, образующееся после гидратации и твердения вяжущего (цемента). Цементный камень содержит твердую, жидкую и газообразную фазы. Твердая фаза, в свою очередь, содержит продукты гидратации, остатки негидратированных зерен портландцемента, частицы инертных или не вступивших в реакцию активных добавок, кристаллы солей, выкристаллизовавшихся из жидкости затворения. Жидкая фаза содержит воду с растворенными в ней веществами, при этом возможно присутствие и второй жидкой фазы — эмульгированных углеводородов. Газообразная фаза состоит, в основном, из вовлеченного при приготовлении суспензии воздуха, а также выделяющихся газов в процессе химических реакций в тампонажном растворе и газов из пласта. Характеристики цементного камня изменяются во времени непрерывно и всегда, так как в условиях скважины на него влияют различные напряжения под действием горного давления, веса обсадной колонны, гидростатического столба жидкости, температуры, а также минерализации пластовой воды, состава добываемой нефти, газа, конденсата и т.д. При этом прочность цементного камня зависит от химико-минералогического состава вяжущего вещества, его удельной поверхности и длительности хранения, степени гидратации, водоцементного отношения (В/Ц),

наличия наполнителей, регуляторов физико-механических свойств и геолого-технологических условий цементирования. Показатели прочности цементного камня являются интегральными характеристиками, отражающими такие его тампонажные свойства, как газо— и водонепроницаемость, устойчивость к агрессивным пластовым водам, адгезионную способность к металлу и стенкам скважины. Различают раннюю прочность (через 2-е суток твердения) цементного камня, которая необходима для создания сопротивления сжимающим и растягивающим напряжениям при опрессовке обсадной колонны и долговременную (после окончания процесса гидратации), предотвращающую флюидоперетоки.

Для получения максимальной прочности необходимо, чтобы в составе портландцемента не было инертных веществ, не участвующих в синтезе, а также минимальное количество балластных веществ (гидроксида кальция, получающегося при гидролизе силикатов кальция в цементе, гидроалюминатов, гидроферритов и гидрогранатов).

Степень хрупкости цементного камня качественно можно оценить путем деления величины предела прочности на сжатие на аналогичный предел при изгибе. Чем меньше частное от деления, тем цементный камень более стоек к охрупчиванию и наоборот.

Клинкерные минералы по их влиянию на рост прочности цементного камня расположены в ряд: $C_3S>C_2S>C_3A>C_4AF$. Зависимость же прочности цементного камня от минерального состава проявляется при длительных сроках твердения. При этом, чем выше (до определенных пределов) удельная поверхность этих минералов и других составляющих цемента, тем более быстрый рост ранней прочности в виду ускорения реакций гидролиза и гидратации, а при повышенной температуре и гидротермального синтеза.

При длительном хранении цемента в мешках или механизированных складах удлиняются сроки схватывания и снижается двухсуточная прочность из-за уменьшения активности портландцемента в виду явления кальцинирования, то есть превращения части цемента в инертный известняк и известь при контакте с оксидом углерода и водой из атмосферы. Данное явление наглядно показано в таблице (табл. 5.3), где приведен коэффициент снижения актив-

Таблица 5.3

Показатели активности цемента (акт. = 1.0)

Удельная поверхность по методу воздухонепроницаемости, $м^2/кг$	Относительная влажность воздуха 50%						Относительная влажность воздуха 90%					
	продолжительность хранения, мес.											
	0.2	1	3	6	9	12	0.2	1	3	6	9	12
150	0.2	1	1	0.95	0.9	0.8	1	1	0.95	0.9	0.8	0.7
250	1	1	0.3	0.85	0.8	0.7	1	0.9	0.85	0.8	0.7	0.6
300	1	0.9	0.8	0.75	0.65	0.6	1	0.8	0.75	0.6	0.5	0.4
350	1	0.85	0.7	0.7	0.6	0.4	1	0.7	0.6	0.5	0.4	0.2
400	1	0.7	0.6	0.5	0.4	0.2	1	0.6	0.4	0.2	0.1	0

Примечание:

1. При повышенной температуре наблюдается ускоренное схватывание лежалых цементов.
2. Увеличение влажности цемента на 1 % соответствует повышению влажности воздуха на 10%.
3. Лучшим способом улучшения качества лежалых цементов является дезинтеграторная переработка, обработка гидравлическими излучателями.

ности цемента в зависимости от влажности воздуха, удельной поверхности и времени хранения.

Как видно из данных таблицы, чем больше удельная поверхность и относительная влажность воздуха, тем интенсивнее снижение активности цемента.

5.4 ГИДРАТАЦИЯ ЦЕМЕНТА

Важным показателем, влияющим в той или иной степени на все свойства цементного камня является степень гидратации. Минералы портландцемента и многих других минеральных (неорганических) вяжущих веществ представляют собой оксиды или чаще соли щелочных металлов (Na, K, Ca, Mg) и очень слабых кремниевых, алюминиевых и железистых кислот. Все эти соединения, как соли очень слабых кислот и сильных оснований, при взаимодействии с

водой подвергаются гидролизу с образованием содержащих воду конечных продуктов. В начальный период гидратации вода насыщается последовательно ионами Ca^{2+}, SO_4^{2-}, OH^-, K^+, Na^+ с образованием гидроксида кальция $Ca(OH)_2$, а присутствие щелочей придает раствору щелочную реакцию. После пресыщения ионами щелочных металлов из раствора кристаллизуется $Ca(OH)_2$ и другие гидратные составляющие, и раствор начинает терять подвижность. Химические реакции гидратации большинства составляющих цемента экзотермичны (с выделением тепла), а кинетика тепловыделения соответствует кинетике гидратации. При повышенном водоцементном отношении, температуре и давлении гидратация и тепловыделение происходят более интенсивно, но за счет равномерного распределения в объеме, температура тампонажного раствора повышается незначительно. При этом кинетика реакции гидратации цемента лимитируется скоростью диффузии молекул воды и растворенных ионов через слой гидратированных продуктов, составляющих оболочку на негидратированных ядрах частиц. При нормальных условиях цементный камень твердеет десятки лет, в течении которых происходит постепенная гидратация неполностью гидратированных зерен. Для полной гидратации портландцемента теоретически необходимо около 50±3% воды при установленном водоцементном отношении. Остальная вода практически находится в свободном состоянии и способствует только достаточной подвижности раствора. При этом процесс гидратации во времени протекает неравномерно. Так, если в течении 1 часа гидратации доля прореагировавшего цемента составляет около 0.1, то к концу гидратации она достигает 0.95 (полная гидратация m = 1.0 теоретически невозможна), процесс структурообразования заканчивается, и достигается максимальная прочность цементного камня. Ориентировочные значения степени гидратации (m) в зависимости от времени и температуры приведены в таблице 5.4.

Данные таблицы показывают, что пониженная температура сильно замедляет гидратацию, причем даже после одного года выдержки цементного образца степень гидратации составила всего 0.7. При повышенных температурах конечная степень гидратации и макси-

Таблица 5.4

Показатели степени гидратации цементов

Время выдержки, сут	t°C	m	t°C	m	t°C	m	t°C	m	t°C	m
1	5	0.1	20	0.3	75	0.4	120	0.3	160	0.4
2		0.2		0.4		0.6		0.5		0.6
7		0.3		0.6		0.8		0.7		0.7
28		0.4		0.7		0.85		0.8		0.9
90		0.5		0.8		0.9		0.9		0.95
180		0.6		0.9		—		—		—
365		0.7		0.95		0.95		—		—

Примечание. Значения в графах 2-7 для портландцементов, в графах 8-11 для шлаковых цементов.

мальная прочность достигаются быстрее, но абсолютное значение прочности будет ниже, после чего неизбежно начинается ее снижение для всех цементов в любых условиях.

5.5 КОНТРАКЦИЯ

В процессе гидратации и твердения помимо увеличения объема твердой фазы и сокращения объема пор в цементном камне происходят объемные изменения, к которым относятся контракция, набухание и усадка, самопроизвольное расширение, деформация под нагрузкой. В период перехода коагуляционной структуры в конденсационно-кристаллизационную, поровое давление может снижаться до гидростатического давления столба воды за счет контракции, что приводит к возникновению перетоков. *Контракцией* называется явление уменьшения суммарного объема конечных продуктов реакции гидратации по сравнению с суммой объемов исходных веществ.

Различают молекулярную и физическую контракцию. При молекулярной контракции минеральных вяжущих веществ вода, входящая в состав новообразований, занимает в их кристаллической структуре меньший объем, чем в свободном состоянии. Поэтому, хотя удельный объем твердой фазы в результате гидратации увеличивается, это

увеличение не компенсирует уменьшение объема свободной воды.

При физической контракции рассматривается межмолекулярное взаимодействие в жидкой фазе и на поверхности раздела фаз. При этом такие физико-химические процессы как адсорбция, сольватация и другие также сопровождаются контракцией. При невысоких температурах и большой удельной поверхности новообразований, физическая контракция больше, а при повышенных температурах меньше. Чем больше воды связывается при гидратации (независимо от величины В/Ц), тем больше контракция, которая продолжается до тех пор, пока происходит гидратация, особенно в цементах, содержащих повышенное количество алюминатных и алюмоферритных минералов. Контракция вызывает уменьшение внешнего объема цементной суспензии только в начальный период, когда еще не образовалась прочная структура, при этом происходит обезвоживание пор в цементном камне при отсутствии жидкости в окружающей среде, или отсос жидкости из окружающей среды (скважины). В некоторых случаях твердение камня может происходить с увеличением суммарного объема конечных продуктов гидратации по сравнению с исходными, т.е. с «отрицательной контракцией». Примером может быть твердение известково-кремнеземистого цемента при высокой температуре, портландцемента, затворенного растворами солей, близкими к насыщению. В последнем случае, в результате расходования воды на гидратацию, поровая жидкость перенасыщается по отношению к соли и происходит выкристаллизация последней. Для уменьшения контракции при невысоких температурах часть активного вяжущего замещают инертным материалом (при этом снижается качество цементного камня) или добавкой $CaCl_2$ или $MgSO_4$ (там, где это необходимо). При высоких температурах контракция снижается вводом активных минеральных добавок, например, гашеной извести и кварцевого песка в соотношении 1:1.

Для портландцемента величина контракции, т.е. количество поглощенной воды, составляет 5 $см^3$/100 г цемента после месячного срока твердения и до 8 $см^3$/100 г цемента к концу полной гидратации.

Контракция играет огромную роль в проблеме качественного разобщения пластов в скважине, так как после поглощения воды

из глинистой корки, последняя разрушается, образуя каналы для флюидоперетоков. Отсос (явление осмоса) жидкости из пласта (или наоборот) способствует нарушению химического равновесия и постепенному разрушению цементного камня.

5.6 НАБУХАНИЕ И УСАДКА

При влажности окружающей среды выше равновесной влажности цементного камня она поступает в его поровое пространство, в результате чего наблюдается некоторое увеличение объема цементного камня, называемое *набуханием.* Если же влажность окружающей среды отсутствует, то наблюдается опорожнение пор цементного камня и уменьшение его объема, называемое *усадкой.* Усадка связана с капиллярными явлениями, а также сжатием слоистых минералов при удалении межслоевой воды. Усадка, как и набухание больше связаны с явлениями физического характера и зависят от минералогического состава клинкера и содержания добавок. С повышением температуры твердения способность цементного камня к усадке и набуханию уменьшается.

5.7 САМОПРОИЗВОЛЬНОЕ РАСШИРЕНИЕ

Увеличение внешнего объема цементного камня, превышающее по величине естественное набухание, называется *расширением.* Такое расширение возможно только на ранней стадии твердения и достигается путем создания собственных напряжений в цементном камне за счет ввода расширяющих добавок. Взаимодействуя в химических реакциях с водой, вяжущим или между собой, эти добавки вызывают рост кристаллов и как следствие кристаллизационное давление, раздвигающее элементы структуры цементного камня. К таким добавкам относятся сульфат, алюминат и гидроксид кальция или их смеси, а также оксиды кальция, магния и др.

5.8 КОРРОЗИЯ

По степени агрессивности к портландцементному камню вещества располагаются в ряд (по убывающей):

— газообразный сероводород при высоком (более 10 МПа) давлении;
— соли магния (хлориды агрессивнее сульфатов);
— растворенный сероводород;
— растворенная углекислота;
— сульфиды щелочных металов;
— сульфаты, при температурах до 100°С;
— углекислый газ;
— хлорид кальция, при концентрации более 20 г/л;
— пластовые воды с pH<6;
— хлорид натрия, при концентрации более 100 г/л.

На скорость коррозионных процессов влияют множество факторов. Например, концентрация агрессивного вещества, температура, давление, повышенная проницаемость, механическое напряжение в большинстве случаев ускоряют коррозионные процессы в портландцементном камне. В отдельных случаях имеются некоторые исключения. Так, при наличии в среде двух агрессивных веществ, действие одного может ослабляться (хлориды уменьшают агрессию сульфатов); сульфатная коррозия прекращается при температуре более 100°С: давление ускоряет коррозию, если процесс сопровождается молекулярной контракцией.

При строительстве и эксплуатации скважин могут быть несколько видов коррозии цементного камня, характерной особенностью которых является то, что все они протекают в поровом объеме, по сравнению с коррозией металла.

5.8.1 Коррозия выщелачивания

Продукты гидратации цементного камня, представляющие собой водные силикаты, алюминаты, ферриты кальция и гидроксид кальция (известь) устойчивы при pH>11 и обладают определенной

химической активностью. При отсутствии агрессивной окружающей среды осмотическое равновесие системы (pH, концентрация ионов Ca^{2+}) сохраняется, так как цементный камень окружен насыщенным раствором $Ca(OH)_2$, образующемся при гидролизе портландцемента. Но такие условия в скважине практически не реальны, так как в пластовых водах почти всегда содержится множество других катионов и анионов. Если эта вода пресная (мягкая), то коррозия выщелачивания будет более интенсивной, чем при «жесткой» воде, ввиду нарушения химического равновесия, с образованием гидрогелей кремния и алюминия (коллоидных гидроксидов)

$$2CaO \cdot SiO_2 \cdot 2H_2O \rightarrow CaO \cdot SiO_2 \cdot H_2O + Ca(OH)_2$$
$$CaO \cdot SiO_2 \cdot H_2O \rightarrow SiO_2 \cdot nH_2O \cdot Ca(OH)_2$$

Для предотвращения коррозии выщелачивания (суффозии) в пресной воде существует множество способов, основной механизм действия которых заключается во взаимодействии с минералами цемента и новообразованиями, снижая образование и выделение гидроксида кальция. Например, алюминат натрия 1.5%+3% $CaCl_2$; жидкое стекло 1.5%+$CaCl_2$; хлорное железо до 2.0% и т.д.

Если же пластовая вода содержит, например, NaCl, которая сильно повышает растворимость извести, особенно при высоких температурах, ввиду диффузии ионов, скорость коррозии выщелачивания также будет расти по схеме

$$Ca(OH)_2 + 2NaCl = CaCl_2 + 2NaOH$$

Основным мероприятием, снижающим коррозию выщелачивания извести в данном случае, является затворение тампонажного раствора на насыщенном растворе NaCl и уменьшение В/Ц. Следует учесть, что при нормальных условиях в скважине (отсутствие агрессивной среды), срок эксплуатации цементного камня составляет 19-24 года (по толщине цементного камня 19-24 мм) ввиду поверхностной коррозии в среднем 1мм в год, а с учетом суффозионных (выщелачивание) процессов этот срок значительно уменьшается.

5.8.2 Кислотная коррозия

Кислые газы (растворенный и газообразный сероводород, углекислый газ и др.) содержащиеся в пластовых средах способны к реакциям восстановления с гидроксидами цементного камня, с образованием в виде осадков малорастворимых сульфидов кальция, алюминия и железа

$$Ca(OH)_2+H_2S=CaS+2H_2O$$
$$2Al(OH)_3+3H_2S=Al_2S_3+3H_2O$$
$$2Fe(OH)_3+3H_2S=Fe_2S_3+3H_2O$$

В присутствии воды или избытка сероводорода (слабой сероводородной кислоты) возможна одна из реакций

$$CaS+H_2S=Ca(HS)_2$$
$$2CaS+2H_2O=Ca(HS)_2+Ca(OH)_2$$

При этом образующаяся соль гидросульфита кальция легко растворима в воде и вымывается из цементного камня. Кроме этого, в восстановительной (сероводородной) среде трехвалентное железо переходит в двухвалентное, со значительным увеличением объема по схеме Fe_2S_3 — FeS — FeS_2. Получающийся при этом сульфид железа заполняет поры цементного камня, образуя в наружном его слое полупроницаемую перегородку, способствующую росту осмотического давления и, как следствие, полному разрушению цементного камня. Восстанавливая железо, сероводород окисляется до элементарной серы, затем до сульфатной, образуя ион SO_4^{2-}, вызывающий сульфатную коррозию.

Поэтому во время проявлений сероводорода, утяжеление тампонажного раствора необходимо производить только баритом для предотвращения образования дополнительных агрессивных сульфидов.

Следует отметить, что при изучении коррозии цементного камня, не всегда учитываются разные агрегатные состояния сероводорода, а рассматривается, как правило, только одно из них. Причем, все исследования по изучению механизма коррозии цементного кам-

ня необходимо проводить без доступа кислорода (реальные условия скважины), так как механизм коррозии при атмосферных условиях будет другой (влияние окислительных процессов). Другой распространенной ошибкой является то, что изучение влияния сероводорода на коррозию цементного камня проводится при наличии других катионов и анионов (Mg^{2+}, Cl^- и др.), которые сами являются агрессорами по отношению к цементному камню.

Поскольку сероводород приурочен, в основном, к залежам нефти и газа в карбонатных и сульфатных породах, то при наличии воды и углеводородов в этих отложениях образуются сульфидные воды. При этом сульфатвосстанавливающие анаэробные бактерии, живущие при температурах 2-80°С и давлении до 40 МПа редуцируют сероводород по схеме

$$SO_4^{2-} + 2C + 2H_2O \rightarrow H_2S + 2HCO_3$$
$$CaSO_4 + 2C \rightarrow CaS + 2CO_2$$
$$CaS + CO_2 + H_2O \rightarrow CaCO_3 + H_2S$$
$$CaSO_4 + CH_4 \rightarrow CaS + CO_2 + 2H_2O \rightarrow CaCO_3 + H_2S + H_2O$$

Как видно из приведенных реакций, редукция сероводорода «бесконечна», в связи с чем возникают дополнительные трудности по защите цементного камня в сероводородной среде. По данным отечественных и зарубежных исследователей, сероводородная коррозия происходит только при доступе воздуха, при этом коррелирующим агентом цементного камня является не сероводород, а серная кислота, образующаяся при окислении сероводорода анаэробными серобактериями. Основными методами предупреждения кислотной коррозии являются применение ингибиторов или замена вяжущего.

5.8.3 Углекислотная коррозия

Углекислотная (H_2CO_3) коррозия протекает по такому же принципу как и сероводородная, где образуемый гидрокарбонат кальция — $Ca(HCO_3)_2$ хорошо растворим и вымывается из цементного камня

$$Ca(OH)_2 + H_2CO_3 = CaCO_3 + 2H_2O$$
$$CaCO_3 + H_2CO_3 = Ca(HCO_3)_2$$

В дальнейшем, разрушение происходит по той же схеме, что и при коррозии выщелачивания. Кислотная коррозия может происходить также под действием кислых солей, солей сильных кислот и слабых оснований, растворы которых имеют pH<6. Так, в пластовых водах, содержащих большое количество хлорида кальция, наблюдается коррозия, сопровождающаяся растворением $Ca(OH)_2$.

5.8.4 Магнезиальная коррозия

Хлориды и сульфаты иона Mg^{2+}, содержащиеся в пластовых водах, взаимодействуя со свободной известью, образуют малорастворимые гидроксид магния и сульфат кальция, под влиянием которых цементный камень может полностью разрушиться

$$Ca(OH)_2 + MgSO_4 + 2H_2O = Mg(OH)_2 + CaSO_4 + 2H_2O$$
$$Ca(OH)_2 + MgCl_2 = Mg(OH)_2 + CaCl_2$$

Механизм коррозии заключается в том, что между компонентами цементного камня и гидроксидом магния нет химического равновесия (у первых pH=12.52, у последних около 10.95), поэтому для его установления снова будет выделяться известь и реагировать с солями Mg^{2+} до тех пор, пока не разложатся все соединения цементного камня. С другой стороны, если в растворе заканчиваются соли Mg^{2+}, то концентрация извести опять увеличится с последующим образованием сульфата кальция и сульфатной коррозией цементного камня.

При цементировании любых солей жидкость затворения должна быть насыщена одноименными солями, например, если в разрезе бишофит или карналлит, то соответственно этими солями. Следует учесть, что карналлит растворяется инконгруэнтно, т.е. KCl почти весь выпадает в осадок, поэтому применение бишофита в последнем случае недопустимо. Если это условие не выполнено, то поровая жидкость будет насыщаться солями магния, с последующей

их выкристаллизацией в порах, что приводит к временному снижению проницаемости и повышению прочности цементного камня. Но в дальнейшем, камень также разрушается от воздействия кристаллизационного давления. Это обязательное правило насыщения жидкости затворения справедливо и при цементировании других солей. Например, принимая максимальное время начала схватывания тампонажного раствора 6 часов, при его затворении на пресной воде, 10 и 25%-ных растворах NaCl, растворение каменной соли со стенок скважины при 25°С составит соответственно 0.7, 0.51 и 0.29 мм (при повышенных температурах значительно больше). В дальнейшем, явление осмоса будет наблюдаться в контактной зоне, причем, наиболее значительное в первых двух случаях.

Следует отметить, что при небольшой концентрации, сульфат магния более агрессивен, чем хлорид магния, так как одновременно протекает сульфатная коррозия. При высокой концентрации сульфата магния, наоборот, ввиду того, что образовавшиеся за счет кристаллизации сульфата кальция микротрещины, препятствуют развитию осмотического давления. Концентрация солей магния считается опасной, если она превышает 4.5-5.0 г/л в расчете на Mg^{2+}.

5.8.5 Сульфатная коррозия

Сущность сульфатной коррозии заключается в том, что ион SO_4^{2-}, содержащийся в пластовых водах, проникая в поры цементного камня, реагирует с известью и гидроалюминатами кальция с образованием малорастворимых сульфата кальция и неустойчивого комплексона — гидросульфоалюмината кальция с большим содержанием воды

$$Ca(OH)_2 + Na_2SO_4 = CaSO_4 + 2NaOH$$
$$3CaO{\cdot}Al_2O_3{\cdot}6H_2O + 3CaSO_4 + 25H_2O = 3CaO{\cdot}Al_2O_3{\cdot}3CaSO_4{\cdot}32H_2O$$

При этом объем кристаллов увеличивается в несколько раз, что приводит к росту внутренних напряжений, превышающих пределы прочности цементного камня, образованию трещин и полному его

разрушению. Если в пластовой воде содержится большее содержание хлоридов (>50г/л), чем сульфатов (обычно так и бывает), то сульфатная коррозия значительно уменьшается. Поэтому в высокоминерализованных пластовых водах, сульфатная коррозия обычно не наблюдается, особенно при повышенной температуре. Следует отметить, что устойчивое снижение сульфатной коррозии начинается при температуре 60°С, а при 100°С и более она практически отсутствует.

Подводя итоги, следует отметить, что возможность полного разрушения цементного камня при контакте с газообразным сероводородом при давлении 30 МПа наступит в течении 1-2 мес., с концентрированными растворами магнезиальных солей в течении 2-3мес., в сероводородной воде через 6 мес.-1 год, в сульфатных и хлоридных средах значительное снижение прочности наступает через 3-5 лет, а все виды коррозии способствуют росту проницаемости цементного камня.

5.9 ВОДОЦЕМЕНТНОЕ ОТНОШЕНИЕ

Повышенное водоцементное отношение (m>0.5) и наличие различных наполнителей снижают прочность цементного камня во всех случаях, ввиду ускоренной гидратации и слабых физико-химических связей с минералами цемента соответственно. При всех температурах и давлениях увеличение водоцементного отношения приводит к уменьшению механической прочности камня независимо от времени сроков твердения.

5.10 ТЕМПЕРАТУРА

Важнейшим фактором, влияющим на прочность цементного камня, является температура в скважине. Если в поверхностном слое Земли наблюдается резкое колебание температур, то ниже «нейтрального слоя» влияние поверхностной температуры практически не сказывается. Для различных районов глубина нейтрального слоя

колеблется от 15 до 30 м. При изучении температурных режимов скважины различают геотермическую ступень и геотермический градиент. Геотермической ступенью называется глубина, на которую надо углубиться от нейтрального слоя, чтобы температура поднялась на 1°С. Эта величина определяется по формуле

$$q = \frac{H-h}{T-t_{ср}}$$

где q — геотермическая ступень; м/°С; H и h — глубина скважины и нейтрального слоя, м; T — температура на глубине, °С; $t_{ср}$ — средняя годовая температура воздуха в месте замера, °С.

Геотермический градиент характеризует изменение температуры при изменении глубины на каждые 100 м и определяется по формуле

$$Г = \frac{(T-t_{ср})}{H-h}, °С/100м$$

Величины геотермической ступени и геотермического градиента связаны между собой соотношением $Г = 100/q$.

В скважине различают температуру *статическую* и *динамическую*. Под *статической* понимается температура пород нетронутого массива на данной глубине. Температура забоя в скважине принимается близкой к статической, если в скважине не производят никаких работ в течении 2-4 суток.

Под *динамической* понимается температура в скважине на данной глубине в процессе циркуляции раствора, которая в среднем на 20% меньше статической (ввиду потери тепла на стенках скважины и в циркуляционной системе). Обычно рецептуры тампонажного раствора подбирают при динамической температуре, а при повторном цементировании с учетом статической температуры. Основной причиной снижения прочности цементного камня при повышенной температуре является то, что она способствует интенсификации всех физических, физико-химических и электрохимических процессов в системе «скважина-окружающая среда». Так, при гидротермальной перекристаллизации, имеющей много общего с процессом гидратации, неустойчивые соединения растворяются в жидкой фазе, а из нее

выкристаллизовываются более устойчивые (менее растворимые) с образованием в структуре камня крупных кристаллов. Процесс перекристаллизации начинается при температуре 75°С в сформировавшемся цементном камне и протекает медленно до 100°С. Выше 100°С этот процесс значительно ускоряется, сокращается период достижения максимальной прочности (за счет ускоренной гидратации), но уменьшается ее абсолютное значение, после чего прочность цементного камня быстро снижается. Повышенная температура увеличивает контракцию, коррозию (за исключением сульфатной выше 100°С), резко сокращает время сроков схватывания и способствует снижению усадки и набухания. Главным условием повышенной термостойкости цементного камня является пониженное содержание $Ca(OH)_2$ при температурах до 100°С и отсутствие его при более высоких температурах. Повысить термостойкость портландцементного камня можно путем использования регуляторов термостойкости или заменой вяжущего (шлаковые, шлако-песчаные цементы и др.).

5.11 ДАВЛЕНИЕ

На свойства тампонажного раствора и камня большое влияние оказывает горное давление и давление пластовых флюидов. Горное давление характеризуется естественным напряженным состоянием пород и существенно влияет на состояние пластовых флюидов. Эти давления определяют параметры бурового раствора и усилия, действующие на обсадные трубы, забойное и устьевое оборудование скважины. Величина горного давления зависит от силы тяжести вышележащих пород, тектонических и физико-химических процессов образования и превращения горных пород, температурных режимов и других факторов.

Различают *полное* и *боковое* давления. *Полное* (вертикальная составляющая горного давления) давление определяют по формуле

$$P_в = \rho_п z,$$

где $\rho_п$ — плотность породы, кг/м^3; z — глубина, м.

Боковое (горизонтальная составляющая горного давления) давление находят по формуле

$$P_г = к\rho_п,$$

где к — коэффициент бокового давления, зависящий от коэффициента Пуассона пород и их реологических свойств.

Наибольший интерес представляет боковое давление, так как его величиной определяется напряженное состояние стенок скважины. Обычно давление флюидов в залежах приблизительно равно условному гидростатическому давлению, за величину которого принимается вес столба пресной воды. Однако встречаются залежи, где давление флюидов превышает давление гидростатического столба воды в 2.0 раза и даже достигает величины горного давления. Такие давления называются аномально высокими пластовыми давлениями (АВПД). Встречаются скважины, в которых вскрыты пласты с давлением ниже гидростатического. Такие давления называются аномально низкими пластовыми давлениями (АНПД). Отношение пластового давления $P_п$ к давлению столба воды $P_в$ на данной глубине называется коэффициентом аномальности (а):

$$а = P_п/P_в$$

Стандарт АНИ (США) предусматривает, что пластовое давление считается нормальным, если при промывке плотность бурового раствора равна 1200 кг/м^3, от 1200 до 1440 кг/м^3 — повышенным и более 1440 кг/м^3 — аномальным, при этом плотность тампонажного раствора должна быть выше на 200-300 кг/м^3, чем у бурового раствора. При АНПД плотность тампонажного раствора предусмотрена в пределах 1000-1400 кг/м^3. При проведении работ в скважине различают статическое и динамическое давление.

Статическое — это давление столба тампонажного (или любого) раствора на пласт в спокойном состоянии по мере загустевания и твердения которого постепенно снижается до нуля. При этом давление на стенки скважины и обсадные трубы отсутствует, а создается лишь осевая нагрузка под действием собственной массы. Исклю-

чение составляет расширяющийся тампонажный цемент, цементное кольцо из которого оказывает давление на стенки скважины и труб. В случае повышенной проницаемости цементного камня, давление пластового флюида полностью передается на обсадную трубу.

Динамическое — давление, возникающее в процессе циркуляции раствора, его величина больше статического. При подборе рецептуры тампонажного раствора наиболее важное значение имеет динамическое давление.

Гидравлическое давление ускоряет процесс диспергации твердой фазы тампонажного раствора, при этом увеличивается число частиц в единице объема и, следовательно, число коагуляционных контактов. Чем выше давление, тем меньше толщина гидратных пленок, тем больше вероятность образования кристаллизационной структуры и тем выше прочность контактов. При повышенном давлении вода (особенно обработанная ПАВ) проникает в микротрещины зерен цемента на большую глубину, активность частиц цемента возрастает и тампонажный раствор быстрее загустевает и затвердевает, но абсолютная прочность цементного камня будет ниже. При совместном воздействии повышенных температур и давления интенсифицируется процесс гидратации и тепловыделения твердеющего цементного камня при любом технологически обоснованном водоцементном отношении. При этом изменяется растворимость твердых веществ в жидкой фазе и фазовый состав продуктов гидратации со снижением прочности цементного камня во всех условиях.

5.12 ПРОНИЦАЕМОСТЬ ЦЕМЕНТНОГО КАМНЯ

После окончания цементирования в период ОЗЦ на столб тампонажной смеси воздействует разность давлений между пластовым и гидростатическим (оно больше), за счет чего происходит частичная фильтрация жидкости затворения в пласт, с возможной незначительной усадкой тампонажного раствора. По мере уменьшения гидростатического давления (при полном затвердевании тампонажного раствора это давление равно нулю), наступает обратное дви-

жение пластовой воды или газа, вытесняя при этом свободную жидкость затворения. Поскольку цементный камень имеет связанную систему пор с размерами от 10^{-9} до 10^{-3} м, его проницаемость будет зависеть не только от эффективной пористости, но и от физико-химического или химического взаимодействия цементного камня с фильтрующейся жидкостью или газом, водоцементного отношения, температуры и давления. Пластовые воды или газ, как правило, агрессивны и имеют кислую реакцию, потому они, нарушая химическое равновесие, способствуют растворению минералов цементного камня, выпадению осадка и увеличению проницаемости. Различают физическую (абсолютную) и эффективную проницаемость. *Физической проницаемостью* называется проницаемость пористой среды для однородной жидкости или газа без их физико-химического взаимодействия между собой. *Эффективной проницаемостью* называется проницаемость пористой среды для определенной жидкости или газа при наличии в порах другой какой-либо фазы. Учитывая, что свойства цементного камня постоянно изменяются, то поровое пространство также меняет свой объем и размер пор непрерывно и всегда, в связи с чем непостоянна и величина проницаемости. Так, если водопроницаемость тампонажного раствора составляет 103 мкм^2, то к концу твердения цементного камня она снижается до 10^{-4} мкм^2, а затем опять возрастает на поздних стадиях твердения и старения. При этом,чем выше водоцементное отношение, тем больше проницаемость цементного камня. При температурах до 100°С проницаемость особо не изменяется, однако при более высоких температурах и давлениях она резко возрастает ввиду образования более крупных кристаллов при гидратации. Давление при пониженных температурах способствует понижению проницаемости, при высоких температурах — либо не оказывает влияния, либо несколько повышает ее.

5.13 ЗАМЕРЗАНИЕ ПОРОВОЙ ЖИДКОСТИ

Вода в порах цементного камня, содержащая растворимые вещества, замерзает при температуре в скважине ниже 0°С. При этом

в крупных капиллярных порах она находится в свободном состоянии и замерзает при температуре близкой к нулю, в порах с промежуточными размерами — при -10°С, в гелевых порах она не замерзает и при этой температуре, так как находится в адсорбционно связанном состоянии. Поэтому разновременность замерзания воды в порах различного размера и возникающее при этом избыточное давление являются основной причиной нарушения структуры цементного камня, особенно на ранней стадии твердения. Для предотвращения этого явления, а также цикличности замораживания и оттаивания, необходимо использовать быстрогидратирующиеся цементы, образующие относительно большее количество геля.

5.14 ОБЛЕГЧЕННЫЕ ЦЕМЕНТЫ, РАСТВОРЫ И ДОБАВКИ

Облегченные цементы, плотность тампонажного раствора из которых составляет 1650-1350 кг/м^3, применяются при цементировании верхних секций обсадных колонн, большой высоте подъема тампонажного раствора, аномально низких пластовых давлений (АНПД) и ликвидации некоторых видов поглощений. Облегченные цементы по ГОСТ 1581-96 с условным обозначением ПЦТ III-Об5-50 и ПЦТ III-Об5-100 (табл.5.14) получают путем совместного помола портландцементного клинкера (45-75%) и облегчающих добавок различного происхождения или путем тщательного смешивания тех же компонентов, но раздельно измельченных. Во втором случае смесь недостаточно гомогенизирована (неоднородна), что может повлиять на свойства тампонажного раствора и камня. Кроме этого, облегченный цемент получают на месте потребления путем добавки к портландцементу глинопорошка (лучше бентонитового), мела до 33%, асбеста, керогена и т.д. Технические требования, сравнительная характеристика некоторых облегченных цементов и свойства растворов из них показаны в табл. 5.14; 5.14.0; 5.14.0.1.

Таблица 5.14

Технические требования к облегченным цементам

Показатели	Параметры для цементов		
	ПЦТШ-Об5-100 ГОСТ 1581-96	ОШЦ ТУ 39-01-08-296-86	ОЦГ ГОСТ 22237-85 ТУ 39-01-08-469-93
Тонкость помола: остаток на сите №008 по ГОСТ 6613, %, не более	12	15	—
Удельная поверхность, $м^2/кг$, не менее	—	—	1000±300
Температура применения,°С	25-110	120-250	25-100
Плотность тампонажного раствора, $кг/м^3$, не более	1450 ±50	1500 ±50	1450 ±50
Растекаемость цементного теста, см., не менее	20	18	18-22
Сроки схватывания: начало,ч., не ранее конец,ч., не позднее	— —	2 8	— —
Время загустевания цементного теста, мин., не менее	90	—	90
Предел прочности при изгибе через 2 сут., при t =75°С, МПа, не менее	17	1.5 (1 сут.)	1.1
Состав цемента, %	клинкер-45-55 опока-27-30 зола ТЭЦ-15-25	доменный шлак-60 глинопорошок бентонитовый-40	ПЦТ II-100 или ПЦ400 по ГОСТ 10178-85 до 40, доменный шлак по ГОСТ 3476-74 до 20, трепел по ОСТ 21-9-81 до 55

5.14.1 Облегчающие добавки

При отсутствии облегченных цементов заводского производства используется обычный портландцемент по ГОСТ 1581-96, плотность растворов из которых снижается несколькими способами: использование облегчающих добавок; вяжущих с пониженной плотностью; аэрированных тампонажных растворов; повышенно-

Таблица 5.14.0

Сравнительная характеристика цементов ПЦТ II-100 и ПЦТ III-065-100

Состав тампонажного раствора	Жидкость затворения	m	R, см	ρ, кг/м^3	T, °C	Сроки схватывания		Прочность на изгиб через 2-е суток, МПа
						начало, час-мин.	конец, час-мин.	
ПЦТ II-100	**раствор NaCl ρ=1090, кг/м^3**	**0.5**	**24.5**	**1870**	40	3-35	4-10	4,6
ПЦТ II-100	то же	0.5	21	1890	60	3-15	3-45	5.88*
ПЦТ III-065-100	— « —	0.6	17.5	1615	40	3-55	5-45	2.19
ПЦТ III-065-100	— « —	0.65	18.5	1605	60	2-25	3-15	2.29* 3.88
ПЦТ II-100	раствор NaCl. ρ=1170, кг/м^3	0.5	23.5	1920	40	5-30	6-05	4.33
ПЦТ II-100	то же	**0.5**	**23.5**	**1950**	50	4-00	4-45	4.41
ПЦТ II-100	-»-	0.5	21.5	1920	60	3-05	3-15	4.39*
ПЦТ III-065-100	-»-	0.6	18.5	1655	40	4-20	>7-35	1.46
ПЦТП III-065-100	-»-	0.65	20	1650	60	2-30	3-55	1.70* 3.26

Примечание. * прочность цементного камня через сутки

го водо-цементного отношения; жидкости затворения с пониженной плотностью.

Для снижения плотности тампонажного раствора с 1830 до 1650 кг/м^3 используются все отмеченные способы, кроме аэрации; с 1650 до 1350 кг/м^3 облегчающие добавки с ρ=2000±200 кг/м^3 и менее, повышение В/Ц, а на глубинах до 1500 м также и аэрирование тампонажных растворов; ниже 1350 кг/м^3 — повышение В/Ц, аэрация, полые полимерные микросферы (ППМС) до глубины 1500 м (стеклянные и кварцевые микросферы могут применяться до глубины

Таблица 5.14.0.1

Свойства некоторых облегченных тампонажных растворов

Состав тампонажной смеси	Добавка, масс.ч	В/Т	ρ, кг/м³	R, см	Температура твердения °С	Сроки схватывания		$G_{изг}$ через 2-е суток, МПа
						начало, час-мин.	конец, час-мин.	
Портландцемент	75							
глинопорошок бентонитовый	25	0.85	1560	26	22	8-50	12-25	0.57
То же	75							
	25	0.75	1580	22	50	3-00	4-00	1.22
Портландцемент	75							
глинопорошок каолинит-гидрослюдистый	25	0.85	1560	27	22	8-05	12-00	0.53
То же	75							
	25	0.75	1580	26	50	3-30	4-15	1.08
Портландцемент	100							
глинистый раствор с ρ=1100, кг/м³	—	1.0	1570	19	22	6-50	9-10	0.6
То же	100	1.0	1570	19	50	2-30	3-30	1.6
Портландцемент	70							
Мел	30	0.6	1660	22	22	10-50	13-30	2.0
То же	70							
	30	0.6	1600	22	75	0-50	2-00	4.2
-»-	67							
	33	0.7*	1630	24	22	8-25	10-25	1.6
-»-	67							
	33	0.7*	1630	24	75	1-30	2-30	2.5
Портландцемент	70							
зола ТЭЦ	30	0.6	1640	23	22	7-45	10-45	0.94
То же	70							
	30	0.6	1640	23	75	1-45	2-40	3.9
Портландцемент,	100							
Асбест	3	0.9	1610	22	22	6-55	8-55	2.3
То же	100							
	3	0.6	1760	20	75	2-15	2-35	3.8

Примечание. * насыщенный раствор хлорида натрия

Таблица 5.14.1

Водосмесевое отношение, В/С	Плотность облегчающей добавки и раствора, кг/м^3		
	1800	2200	2600
0.4	1460	1640	1780
0.6	1380	1520	1620
0.8	1330	1430	1520
1.0	1280	1380	1440
1.2	1250	1330	1390

4000 м и более). Основное назначение большинства облегчающих добавок при В/С = 0.6-1.0 и более заключается в поддержании седиментационной устойчивости тампонажной смеси и в меньшей степени снижение плотности. Для того, чтобы облегчающие добавки достаточно эффективно снижали плотность тампонажного раствора без повышения В/С, необходимо, чтобы они удовлетворяли некоторым требованиям:

— плотность менее 1800 кг/м^3;

— удельная поверхность более 1500 м^3/кг;

— водопотребность более 3м^3/т;

— быть негигроскопичными;

— иметь влажность не более влажности вяжущего;

— не загрязнять недра и окружающую среду;

— не ухудшать свои физико-механические и технологические свойства при воздействии температуры и давления.

Зависимость плотности раствора от плотности облегчающей добавки наглядно показана в табл. 5.14.1.

Как видно из данных таблицы, для достижения плотности облегченного тампонажного раствора 1380 кг/м^3, достаточно увеличить В/С всего на 0.2 при плотности добавки 1800 кг/м^3. При использовании облегчающих добавок с плотностью 2200 и 2600 кг/м^3, такая же плотность раствора достигается при В/С 1.0-1.2 и более, что технологически нецелесообразно.

Плотность сухой смеси при соотношении портландцемент-добавка 70:30, в зависимости от плотности облегчающей добавки составит: 2570/1800; 2790/2200; 2860/2600 кг/м^3, где в числителе

Таблица 5.14.1.1

Основные характеристики облегчающих добавок

Наименование добавки	Плотность, кг/м^3	Удельная поверхность, м^2/кг	Водопотребность, м^3/кг	Примечание
Глинопорошки:				1.При затворении тампонажного раствора на глинистой суспензии, водопотребность глинопорошков составит, м^3/т: бентонитовый — 4-10 каолинит-гидрослюдистый — 2-5 палыгорскитовый — 3-6 2.В таблице приведены 2 значения показателей добавок, что связано в основном с их свойствами по различным месторождениям. 3.При минимальной водопотребности глинопорошка растекаемость тампонажного раствора не менее 16 см, а при максимальной — водоотделение в пределах нормы (2.5%). 4.Большинство облегчающих добавок ускоряют или замедляют сроки схватывания. 5.При использовании любых облегчающих добавок необходимы осреднительные емкости, тогда исключается приготовление сухих облегченных смесей
бентонитовый	2510-2630	470	1.3-3.0	
каолинит-гидрослюдистый	2510-2700	350	0.9-2.7	
палыгорскитовый				
Диатомит	2510-2630	450	1.2-2.7	
Трепел	2050-2300	1600-3200	1.4-3.8	
Опока	2200-2400	1600-2000	1.3-2.5	
Пемза	2200-2600	800-1800	0.8-1.5	
Мел	2300-2600	—	0.9-1.2	
Асбест микроволокнистый	2400-2700	600-1000	0.6-1.0	
-гильсонит	1070	260	н.св	
— кероген	1250	—	3.4	
Фильтроперлит	1250-1350	250-350	н.св	
Вспученный перлитовый песок	2100-2300	2500	6.0-7.0	
Вспученный вермикулитовый песок	2100-2300	800	5.5-10.0	
Зола ТЭЦ	2000-2200	н.св	5.0-10.0	
Шлифовальная пыль асборезинотехнических изделий	1950-2200	250-450	0.4-0.7	
Резиновая крошка	1900-2100	420-480	2.3-2.5	
Микросферы	160-420	—	8.0-9.5	
Известь	1200-1400	240	0.8-1.2	
Алюминиевый порошок	2200-2300	— 900-1500	н.св	
Мука древесная	2000	900-1000	н.св	
	900	1800	н.св	

плотность сухой смеси, в знаменателе плотность добавки. Общее требование для всех облегчающих добавок при невысоких температурах предусматривает сохранение максимальной концентрации вяжущего вещества, а при повышенных температурах они должны полностью химически связываться с вяжущим веществом. Механизм влияния таких добавок на стабильность системы состоит в том, что они обладают большей водопотребностью по сравнению с цементом и более развитой удельной поверхностью. В табл. 5.14.1.1 приведена краткая информация об облегчающих добавках.

Повышение седиментационной устойчивости в облегченных тампонажных растворах можно достигнуть и без облегчающих добавок, путем повышения вязкости жидкости затворения (добавка защитных коллоидов-полимеров), но при этом сильно замедляются сроки схватывания и дополнительно снижается прочность цементного камня. Существуют и другие способы повышения седиментационной устойчивости, например, получение тонкодисперсной конденсированной твердой фазы при взаимодействии водорастворимых хлоридов поливалентных металлов в жидкости затворения с гидроксидом кальция гидратируемого цемента, но они не получили практического распространения.

В практике наиболее часто в качестве облегченных тампонажных растворов используется смесь портландцемента с глинопорошками в соотношении 3:1 или 5:1 с модифицированным полимерами глинопорошком при температуре до 60°С под условным названием ЦБС (цементно-бентонитовая смесь), которая готовится двумя способами: смешиванием порошкообразного цемента и бентонитового глинопорошка путем предварительного перетаривания из смесителя в смеситель не менее одного раза и затворением цемента на глинистой суспензии, плотностью 1050-1200 кг/м^3 (гельцемент), заготовленной за сутки до цементирования. Первый способ распространен очень широко, несмотря на то, что порошкообразная смесь недостаточно гомогенизирована. Второй способ применяется в меньших масштабах, хотя все свойства гельцементного раствора и камня лучше, чем у ЦБС. Например, контракция

камня в 2.0-2.5 раза меньше, за счет чего достигается более высокая прочность, коррозионная стойкость к сульфатной агрессии, нулевая газопроницаемость и снижение гидравлических потерь при продавке на 20-35%. При этом расход глинопорошка для приготовления глинистой суспензии в 2-3 раза меньше, чем в ЦБС, а добавка цемента на 1м^3 суспензии составляет от 300 до 450 кг. Недостатками этого способа являются трудности работы в зимний период, необходимость в дополнительных емкостях при большом объеме жидкости затворения, меньшие сроки схватывания и темп набора ранней прочности. При этом возможно использование бурового раствора в качестве жидкости затворения с условием, что он не обработан химреагентами и его минерализация соответствует условиям цементирования. Расчет состава гельцементного раствора приведен ниже. В некоторых случаях (температура не более 60°С и отсутствие агрессивной, особенно магнезиальной среды), добавка к ПЦТ 8.0% бентонитового глинопорошка влияет незначительно на раннюю прочность и проницаемость цементного камня при любом способе введения глинопорошка. Следует учесть, что бентонитовый глинопорошок при температуре ниже 80°С не взаимодействует химически с продуктами гидратации цемента и является практически инертным веществом. Поэтому снижение объемного содержания цемента и связанная с этим фактором высокая проницаемость и усадка, являются основной причиной низкой прочности, температурной и коррозионной стойкости цементного камня ЦБС. При использовании палыгорскитового глинопорошка, термосолестойкость облегченных тампонажных растворов выше, чем у ЦБС. При этом снижение плотности ЦБС из любых глинопорошков происходит, в основном, за счет повышенного водосодержания и в меньшей степени за счет глинопорошка, так как он имеет повышенную плотность. Применение облегченных тампонажных смесей с добавкой глинопорошков при цементировании солей не допускается. Облегченный цемент с добавкой алюмосиликатных микросфер выпускает ОАО «Невьяновский цементник» и Качканарский завод Свердловский обл.

5.14.2 Кремнеземистые (пуццолановые) добавки

Из всех облегчающих добавок кремнеземсодержащие являются наиболее оптимальными для получения необходимой прочности цементного камня. В качестве таких облегчающих добавок основу которых составляет кремнезем (SiO_2), в основном, используются породы осадочного происхождения (диатомит, трепел, опока), вулканического (перлит, пемза, трасс, туф), техногенного (зола ТЭЦ, кремнегель (белая сажа), отход суперфосфатного производства, силикагель и др.). Основное отличие и механизм действия этих добавок от глинопорошков состоит в том, что содержащаяся в них химически активная кремнекислота (SiO_2) взаимодействует с гидроксидом кальция, выделяющимся при гидролизе минералов цемента с образованием гидросиликата кальция низкой плотности и основности

$$Ca(OH)_2+SiO_2+nH_2O=CaO+SiO_2(n+1)H_2O$$

Расчет состава гельцементного раствора

Исходные данные:

Плотность глинистой суспензии	— 1100 кг/м^3
Условная вязкость	— 2 5-30 с
Плотность портландцемента	— 3150 кг/м^3
Требуемая растекаемость	— 20 см
Требуемая плотность гельцементного раствора	— 1360 кг/м^3
Плотность глинопорошка	— 2600 кг/м^3

1. Определяем потребность глинопорошка и воды на 1 м^3 глинистой суспензии

$$G = V_р \cdot \rho \frac{\rho_с - \rho_в}{\rho_г - \rho_с},$$

где $V_р$ — объем раствора, м^3; $\rho_г$, $\rho_с$, $\rho_в$— плотность соответственно глины, глинистой суспензии и воды, кг/м^3

$$G = 1 \cdot 2600 \cdot \frac{1100-1000}{2600-1100} = 0.173 \text{ т}$$

С учетом 8%-ной влажности G = 0.187 т
Объем, занимаемый глинопорошком $V_г = G_г : \rho_г = 0.072$ м^3
Требуемый объем воды $V_в = 1\text{-}V_г = 0.928$ м^3
2.Определяем растворопотребность цемента

$$R = \frac{V}{P},$$

где V — объем глинистой суспензии, м^3; P — вес цемента, т.

Лабораторным путем установлено, что при добавке к 500 кг цемента 1.1 м^3 глинистой суспезии, растекаемость составляет 20 см, тогда

$$R = \frac{1.1}{0.5} = 2.2 \text{ м}^3/\text{т}$$

Определяем количество цемента для приготовления 1 м^3 гельцементного раствора

$$q = \frac{P_ц}{\rho_ц \cdot R+1},$$

где $\rho_ц$ — плотность цемента, кг/м^3

$$q = \frac{3150}{3150 \cdot 2.2+1} = 0.397 \text{ т}$$

4. Определяем плотность гельцементного раствора

$$q = \frac{\rho_ц(1+R \cdot \rho_c)}{1+R \cdot \rho_ц},$$

где ρ_c — плотность глинистой суспензии,кг/м^3.

$$q = \frac{3150(1+2.200 \cdot 1100)}{1+2.200 \cdot 3150} = 1360 \text{ кг/м}^3$$

При этом низкоосновные (менее щелочные) гидросиликаты кальция по сравнению с другими составляющими цемента оказывают решающее влияние на получение более высокой прочности и низкой газо- и водопроницаемости цементного камня при соотношении CaO/SiO_2, близким к 1.0. Следует учесть, что реакция взаимодействия при

низких температурах протекает медленно, а при повышенных — быстрее, за счет высокой структурообразующей способности гидросиликатов, в результате чего скорость набора ранней прочности увеличивается. Необходимо также помнить, что гидроксид кальция, выделяющийся при гидролизе силикатов кальция в цементе, является балластом, поэтому для повышения прочности цементного камня в агрессивных условиях его надо удалять или менять тип вяжущего. Поскольку водопотребность кремнеземистых добавок меньше, чем высококачественного бентонитового глинопорошка, то расход их будет больше. Комбинация таких добавок с различными вяжущими позволяет применять их в широких температурных пределах:

— с портландцементом от 60 до 110°С;
— с портландцементом и кварцевым песком от 80 до 200°С;
— с доменным гранулированным шлаком от 120 до 200°С;
— с шлако-песчаным цементом от 120 до 200°С.

Оптимальная дозировка кремнеземистых добавок любого происхождения составляет до 30% при температурах до 60°С, затворенных на пресной и минерализованной по NaCl воде, и до 50% при температурах до 110°С и более, затворенных на пресной воде. Цементы с кремнеземистыми добавками более стойки к суффозиозной и сульфатной агрессии, но не достаточно стойки к полиминеральной (особенно магнезиальной) и сероводородной коррозии. Водоотделение таких смесей меньше, а усадка и набухание больше, чем у портландцемента. Последний фактор будет способствовать более плотному контакту цементного камня со стенкой скважины и телом трубы. Морозостойкость цементов с кремнеземистыми добавками ниже, прочность после длительного хранения также понижается быстрее, чем у портландцемента, ввиду высокой гигроскопичности активных минеральных добавок.

5.14.3 Вулканические добавки

В качестве таких облегчающих добавок чаще всего используются фильтроперлит и пемза, основное отличие которых от бентонитовых глинопорошков и кремнеземистых добавок осадочного происхожде-

Таблица 5.14.3

Характеристика тампонажных растворов с добавкой фильтроперлита

Массовая доля компонентов, %		В/С	Растекаемость, см	Плотность, кг/м^3	Предел прочности на изгиб, через 18 ч, МПа	Примечание
ПЦТ	фильтроперлит					
90	10	1.10	22	1480	3.6	температура 75°С
85	15	1,30	20	1410	2.6	давление 20 МПа

ния в том, что у них меньшая объемная плотность, водопотребность и повышенное содержание оксида алюминия (Al_2O_3) в активной форме. При взаимодействии таких добавок с оксидом кальция образуется не только гидросиликат кальция, но и гидроалюминат кальция. Водоотделение цементов с данными добавками такое же, как и у портландцемента, а остальные свойства и условия применения такие же, как и у кремнеземистых добавок осадочного происхождения (краткая характеристика фильтроперлита приведена ниже).

Фильтровальный перлит (ФП) ТУ 21-31-44-82, основу которого составляет вулканическая порода перлит, образован почти 100%-ным бесцветным слабозакристаллизованным стеклом, где вкрапления минералов составляют не более 4%. Основной вспучивающий агент перлитов — кристаллохимическая вода, которая при нагревании превращается в пар и вспучивает вязкий расплав перлита. Фильтровальный перлит -это мельчайшая фракция, полученная при вспучивании перлитов, имеющая химический состав по оксидам, %: SiO_2=74-76; Al_2O_3=12-14; CaO=1.0-1.6; MgO=0.1-0.25; другие — остальное. Насыпная плотность — 75-125 кг/м^3, влажность не более 2.0%, массовая доля всплывающих в воде частиц не более 12%, остаток на сите 0.075мм -не более 20%. Для получения плотности тампонажного раствора 1400-1500 кг/м^3 добавки ФП составляет от 10 до 15%, что наглядно показано в табл. 5.14.3.

Как видно из данных таблицы, предел прочности цементного камня с добавкой ФП значительно выше по сравнению с другими облегченными тампонажными смесями, например с ОЦГ и ЦБС (табл. 5.14 и 5.14.0.1).

Важным преимуществом ФП является незначительное изменение плотности тампонажного раствора (3%) при воздействии давления до 50 МПа.

Поскольку ФП гидрофобен (сорбционная влагоемкость 10 мг/г при 8°С), то он частично снижает гигроскопичность тампонажного портландцемента, но требует интенсивного перемешивания при затворении тампонажного раствора для улучшения смачиваемости поверхности.

ФП совместим с большинством серийно выпускаемых цементов, позволяя получать термобароустойчивые облегченные тампонажные растворы при температурах от 20 до 250°С, а также осуществлять цементирование обсадных колонн в одну ступень без муфты ступенчатого цементирования (МСЦ). Так как выход раствора получается до 2 $м^3$/т и более, то во время начала цементирования к каждому бачку устанавливаются два агрегата для своевременной откачки раствора.

Основным недостатком ФП является трудность получения гомогенизированной (однородной) системы, ввиду большой разницы в насыпной плотности цемента и ФП (в 10 раз). Поэтому затворение тампонажного раствора лучше производить по «мокрому» способу, с добавкой бентонитового глинопорошка от 5 до 10%, в виде предварительно приготовленной глинистой суспензии, с последующим вводом ФП. ФП производится в г. Мытищи, Московской области и в НИИСМИ г. Киев (Украина) в мешках по 7-10 кг в виде опытных партий.

5.14.4 Добавки техногенного (отходы) происхождения

В качестве таких облегчающих добавок чаще всего используются золы ТЭЦ, отличительной особенностью которых является сочетание активного кремнезема (меньше, чем в других кремнеземистых добавках) и оксида алюминия (последнего в 1.5-2 раза больше, чем в добавках вулканического происхождения), меньшая истинная плотность и повышенная дисперсность. При оптимальных добавках золы (30-50%) прочность цементного камня в 2-3 раза выше,

чем у ЦБС (табл.5.14.0.1), а остальные условия применения и свойства в основном те же, что и при использовании других кремнеземистых облегчающих добавок. При затворении ЦЗС на насыщенном по NaCl растворе, В/Ц составляет 0.4-0.55, а для повышения прочности добавляется 0.5% хромпика. При отсутствии портландцемента, а также для получения максимальной прочности и минимальной водопроницаемости необходимо использовать вещества с большим содержанием кальция, например оксид CaO или гидроксид $Ca(OH)_2$ кальция, которые связывают в 4-5 раз больше SiO_2, чем гидратирующийся портландцементный клинкер. Эти материалы имеют пониженную плотность, а $Ca(OH)_2$ и высокую дисперсность, что позволяет получить более низкую плотность тампонажного раствора при меньшем значении В/Т и достаточно высокую седиментационную устойчивость. Цементный камень из смеси извести — пушонки и кремнеземистой добавки (диатомита) практически полностью состоит из гидросиликата кальция, что определяет его высокую прочность на изгиб (6.7 МПа через 2 сут при 75°С). Состав рецептуры: известь — пушонка — 45%, диатомит — 52%, фторид натрия — 3%, ускоритель схватывания, инициатор полимеризации. Смесь этих двух веществ получила название известково-кремнеземистый цемент, условия применения которого в основном такие же, как и смеси портландцемента с облегчающими кремнеземистыми добавками. Эффективной облегчающей добавкой является отход алюминиевой промышленности, представляющий собой светло-серый порошок, с развитой удельной поверхностью (табл. 5.14.1.1), нерастворяющийся в воде. При добавке 20% отхода (плотность суспензии составляет 1480 кг/м^3), отход можно применять при креплении любых обсадных колонн при температуре до 80°С при затворении на пресной и минерализованной по NaCl воде. При этом прочностные характеристики цементного камня соответствуют требованиям ГОСТ 1581-96, а сроки схватывания увеличиваются почти в 2 раза по сравнению с чистым цементом. При низких температурах (до 25°С) сроки схватывания составляют около 1 суток, поэтому применение отхода возможно только для ликвидации поглощений с добавкой ускорителей схватывания. При добавке 30% отхода

(плотность суспензии 1410 кг/м^3), прочностные характеристики превышают требования ГОСТ 1581-96 для облегченных портландцементов в 1.5-2.0 раза, поэтому применение отхода возможно при креплении технических колонн и повышенной температуре в скважине. При больших добавках, отход применяется только для ликвидации поглощений при повышенных температурах. Преимуществами отхода являются низкая плотность тампонажного раствора, что позволяет спускать обсадные колонны одной секцией, достаточная прочность цементного камня, высокая седиментационная устойчивость и утилизация промышленных отходов. Недостатками отхода являются наличие пылевидных частиц, вспенивание тампонажного раствора и частичная адгезия к металлу. Отход применяется в районах Западной Сибири и др., упаковывается в мешки массой 11.5±0.5 кг или резинокордные контейнеры массой не более 230±11.5 кг.

5.14.5 Карбонатные добавки

В качестве таких облегчающих добавок используется мел, реже молотый известняк, а тампонажные растворы получили название цементномеловых, свойства которых показаны в табл. 5.14. Мел является активной добавкой и вступает в химическое взаимодействие с алюминатными составляющими портландцемента. Образующиеся при этом гидрокарбоалюминаты ($3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot CaCO_3 \cdot 11H_2O$) разлагаются при температуре 100°С и более, поэтому оптимальный температурный предел применения таких смесей составляет 20-90°С. Технология приготовления ЦМС, как и ЦБС, предусматривает предварительное смешивание порошкообразных цемента и мела или затворение на заранее приготовленной (за 1 сутки) нестабилизированной меловой суспензии с использованием пресной и минерализованной (по NaCl) воды (методика расчета компонентов ЦМС аналогична, как и для ЦБС (стр.303). При этом добавка до 5% NaCl способствует увеличению прочности цементного камня, а при затворении на насыщенном растворе NaCl, прочность снижается в 1.5-2.0 раза. Важным преимуществом цементно-мелового камня является то, что он хорошо растворяется в соляной кислоте при обра-

ботке продуктивных пластов. К недостаткам относится низкая стойкость к полиминеральной (особенно магнезиальной) и сероводородной коррозии.

5.14.6 Дисперсно-армированные облегченные растворы

Основной целью применения таких растворов является повышение прочности цементного камня на растяжение, восприятие деформационных нагрузок (ударных, вибрационных и др.), предупреждение трещиноватости, а также снижение плотности тампонажного раствора. Разрушение цементного камня при сжатии происходит в результате того, что деформационные нагрузки в поперечном направлении достигают предела растяжимости, а при разрыве — в виду наличия микротрещин. При этом разрушение происходит на границе срастания микрокристаллов, без изменения их внутреннего строения, а прочность материалам придают, в основном, силы межмолекулярных связей и лишь незначительно химических связей. В настоящее время в промышленности находят все большее применение композиционные материалы за счет добавок к матрице (основному веществу) дисперсно-армированных компонентов, основные требования к которым изложены ниже:

— высокое значение прочности на разрыв и модуля упругости;

— однородность по размерам и прочности;

— отсутствие разупрочняющего влияния матрицы (цемента) на армирующий компонент;

— максимальное отношение длины армирующего компонента к его диаметру (основной показатель армирующей способности волокна);

— взаимная адгезия матрицы и армирующего компонента и хорошее смачивание.

Существует множество армирующих волокон минерального, синтетического, химического, органического, растительного и животного происхождения, а также соединений некоторых металлов, но в практике цементирования обсадных колонн наиболее широкое применение нашел асбест по ГОСТ 12871-93Е. Асбест представляет собой маг-

незиальный гидросиликат ($2MgO \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$), насыпной плотностью 246-600 кг/м^3, щелочестойкий, с длиной волокон 0.1-25 мм, растворимость в соляной кислоте плотностью 1190 кг/м^3 — 57%.

Асбест 6-го сорта, марок П-6-30; К-6-30; А-6-45 имеет диаметр волокон 0.025-0.1мм, его добавка при затворении на пресной воде — 2.0%, на минерализованной до насыщения по NaCl или поливалентными солями — 3.0% — при водосмесевом отношении 0.85 — 1.0 и более. Асбест 7-го сорта марок 7-300; 7-370; 7-450 (отходы) имеет диаметр волокон менее 0.025 мм (95%), его добавка при затворении на любой воде 5.0% при водосмесевом отношении 0.65-0.9 и более. Причем добавка асбеста 7-го сорта в ЦБС позволяет расширить область применения последней за счет адсорбции бентонита и армирования цементного камня, который приобретает вязко-пластичные свойства, низкую газопроницаемость и повышенную адгезию к металлу и породе. Заготовка асбестовой суспензии производится за сутки до начала цементирования, причем в пресную и насыщенную NaCl воду предварительно добавляется NaOH или H_3BO_3 до 0.1 и 0.2% (на сух.), соответственно, для лучшей пептизации волокон асбеста. При этом NaOH и H_3BO_3 выполняют роль кристаллохимических интенсификаторов твердения. Ввод пластификаторов (ФХЛС, С-3К и др.) уменьшает водопотребность смеси и способствует равномерному распределению армирующей добавки за счет снижения сил трения. Цементный камень с волокнами асбеста более устойчив к щелочной агрессии за счет электростатической адсорбции, которая способствует более полной гидратации исходных компонентов клинкера и кольматации капиллярных пор. Кроме этого, волокна асбеста выполняют роль центра кристаллизации и более плотной укладки гидратных новообразований. Асбест применяется при температуре 20-100°С и совместим с большинством выпускаемых цементов. В кислой среде (например, шлаковые цементы типа ШПЦС) устойчивость цементного камня к коррозии значительно меньше, и для ее снижения в качестве армирующей добавки вводится измельченная шлаковата до 3.0%.

5.14.7 Добавки органического происхождения

В качестве таких облегченных добавок к портландцементу используются чаще всего кероген, фильтроперлит, гильсонит (США), пластмассовые газонаполненные микробаллоны и др. *Кероген* выпускается по ТУ 38.30936-88 и представляет собой тонкий обогащенный сланец-куперсит светло-коричневого цвета, гидрофобный, с содержанием условного органического вещества около 70% и минеральных веществ, карбонатов, гидрослюд и глин около 30%, с насыпной плотностью 450 кг/м^3, остатком на сите 0.16 мм не более 10%, содержанием влаги до 3.0%. Органическое вещество керогена представляет собой полифункциональное, высокомолекулярное, гидрофобное вещество сложной структуры, имеющее следующий усредненный элементный состав,%: C=77.45; H=9.68; S=1.82; Cl=0.78; N=0.38; O=по разности — 9.88. Минеральный состав золы керогена по оксидам составляет,%: SiO_2=33.64; CaO=31.69; $Al_2O_3+Fe_2O_3$=18.78; SiO_3=10.26; MgO=5.63.

При добавке керогена плотность тампонажных растворов снижается за счет его низкой плотности и в меньшей степени за счет водосмесевого отношения, при этом растворы седиментационно устойчивы, так как водоотделение близко к нулю. Для получения плотности тампонажного раствора 1470 кг/м^3, необходимо смешать портландцемент с керогеном в соотношении 67:33 или по одному мешку цемента и керогена поочередно при В/С=0.67 и выходе раствора 1.09 м^3/т. Основные показатели такого раствора показаны в табл. 5.14.7

Как видно из данных таблицы, предел прочности цементного камня с добавкой керогена значительно выше по сравнению с другими облегченными тампонажными смесями, например, с ОЦГ или ЦБС. Кроме этого, цементный камень обладает повышенной коррозионной стойкостью, что объясняется гидрофобностью его частиц, поверхность которых препятствует продвижению пластовых вод в поровое пространство ввиду больших углов смачивания, также большим содержанием вяжущего и химическим взаимодействием добавки с ним, за счет чего уменьшается объем порового пространства.

Таблица 5.14.7

Характеристика тампонажного раствора с добавкой керогена

Массовая доля компонентов, %		В/С	Растекаемость, см	Плотность, кг/м^3	Предел прочности на изгиб, через 18 ч, МПа	Примечание
ПЦТ	кероген					
70	30	0.65	19	1480	2,9	температура 75°С
60	40	0.70	20	1410	2.0	давление 20 МПа

Гидрофобностью поверхности керогена объясняется низкая гигроскопичность тампонажных смесей, так как его частицы экранируют частицы цемента, уменьшая попадание на них гигроскопической влаги (например, сорбционная влагоемкость бентонитового глинопорошка составляет 210 мг/г, трепела 125 мг/г, керогена 9 мг/г при 8°С). При этом температура не оказывает существенного влияния на гигроскопичность керогена, но способствует увеличению гигроскопичности портландцемента, особенно при повышенных температурах, что связано с ускорением реакций гигроскопической гидратации. Гидрофобность поверхности частиц облегчающих добавок органического происхождения (керогена и др.) вызывает необходимость их интенсивного перемешивания при затворении тампонажных смесей для улучшения смачивания поверхности. Кероген совместим с большинством серийно выпускаемых цементов, позволяя получать при этом термобаростабильные облегченные тампонажные растворы при температурах от -4°С до 250°С, а также осуществлять цементирование обсадных колонн в одну ступень без муфты ступенчатого цементирования (МСЦ). Кероген выпускается сланцевым заводом Ленинградской области в виде порошка в мешках по 25 кг и широко применяется на буровых предприятиях нефтяной и газовой промышленности.

Гильсонит — представляет собой сплошной непористый материал органического происхождения с ρ=1070 кг/м^3, насыпной массой 0.8 г/см^3, непроницаем, химически инертен, устойчив к коррозии. Соотношение портландцемент класса А и В — гильсонит составляет 80:20 и 65:35 при водосмесевом отношении 0.42 и 0.41, при

Таблица 5.14.7.1

Характеристика тампонажного раствора с добавкой ППМС

Состав, %			В/С	Плотность, кг/м^3	Растекаемость, см	Сроки схватывания, ч-мин		$G_{изг}$ через 2 сут, МПа	Масса сухой смеси на 1 м^3 раствора, т/м^3
ПЦТ	ППМС	$CaCl_2$				начало	конец		
100	—	—	0,5	1840	19	8-25	10-20	2.9	1,22
95	5	—	0.55	—	22	10-00	—	1.0*	—
95	5	2	0.5	1510	19	5-30	6-30	1,8	0,91
90	10	—	0,55	1300	19	10-00	—	0.8*	0,77
90	10	2	0,5	1330	14	5-30	6-45	1.3	0,77

* прочность через 4 суток твердения.

этом плотность тампонажного раствора составляет 1630 и 1500 кг/м^3, а предел прочности при сжатии через 24 ч твердения (77°С, 20.68 МПа) 18.78 и 6.96 МПа. В виду того, что гильсонит имеет низкую плотность, то для повышения стабильности и однородности тампонажного раствора в смесь вводится 4% высококачественного бентонита, при этом водосмесевое отношение составляет 0.78 и 0.87, плотность 1520 и 1430 кг/м^3, а предел прочности — 7.92 и 7.41 МПа. Гильсонит выпускается в виде порошка в мешках по 20.7 кг (0.0285 м^3) или по 45 кг (0.057 м^3) в США. На 100 кг гильсонита расходуется не более 33.4 л воды. Оптимальная добавка гильсонита — 138-268 кг/т цемента, допустимая — 530 кг/т.

Полые полимерные микросферы (ППМС) представляют собой газонаполненные (азотом) микросферы размером 50-500 мкм, насыпной плотностью 100-250 кг/м^3. Получают их из фенолформальдегидной смолы плотностью 420 кг/м^3 или мочевиноформальдегидной смолы плотностью 160 кг/м^3. Оптимальная добавка ППМС составляет 5-10% (допускается до 20%), результаты испытаний которых при 22°С показаны в табл. 5.14.7.1.

Как видно из табл. 5.14.7.1, предел прочности на изгиб значительно выше, чем, например, у ЦБС (табл. 5.14.0.1), при этом для получения 1м^3 тампонажного раствора масса сухой смеси составляет всего 0.91-0.77. Другим важным преимуществом таких смесей является высокое содержание вяжущего и повышенная стойкость

к агрессивным средам. К недостаткам ППМС, как и других облегчающих добавок с низкой плотностью, относятся трудность получения гомогенизированной системы, недостаточная стабильность, разрушение микросфер под воздействием повышенного давления в скважине, (при 30 МПа плотность раствора увеличивается на 0.22-0.26 г/см^3), а объем тампонажного раствора заготовленный на поверхности в скважине уменьшается.

При использовании полых керамических микросфер (ПКМС) увеличение плотности раствора при 30 МПа составляет всего 0.08-0.12 г/см^3, а для снижения водоотделения при повышенном В/Ц (0.9) применяются добавки КМЦ, ПАА и др.

При использовании полых стеклянных микросфер (ПСМС), в т.ч. аппретированных (АПСМС), представляющих собой белый порошок с размером частиц 10-180 мкм, насыпной и истинной плотностью 0.16-0.4 г/см^3 и 0.7 г/см^3 соответственно, В:Ц составляет 0.6-0.7 при добавках ПСМС 60-200 кг на 1 тонну цемента. В отличие от других облегчающих добавок характеризуются относительно высокой удельной прочностью до 18.0 МПа (при давлении 50 МПа увеличение плотности раствора происходит всего на 0.1 г/см^3, с одновременным повышением растекаемости), низкими значениями диэлектрической проницаемости и диэлектрических потерь, хорошей теплоизолирующей способностью, высокой адсорбционной активностью к воде и большой силой поверхностного натяжения. При этом цементный камень обладает высокой трещиностойкостью, а его прочность в 1.5-2.0 раза выше, чем у цементов ОЦГ и ЦТО, и еще может быть повышена пластифицирующими и гидрофобизирующими добавками. Использование облегченных тампонажных растворов с добавками микросфер в Западной Сибири, Волгоградской и Астраханской областях показало их хорошую перспективу, особенно при цементировании технических колонн и на истощенных месторождениях с пониженным коэффициентом аномальности. За рубежом микросферы под названием сферолит и др. применяются очень широко, при этом ее водопотребность составляет 0.950 м^3/т, а плотность 0.65 г/см^3. ПСМС выпускаются в г. Новгороде (ОАО «Стекловолокно») и в п. Андреевка Московской области (АООТ НПО «Стеклопластик»).

5.14.8 Аэрированные тампонажные растворы

Аэрированные тампонажные растворы (АТР) применяются в основном при борьбе с катастрофическими поглощениями, цементировании обсадных колонн в условиях аномально низких пластовых давлений и предохранения мерзлотных пород от растепления (АТР имеют в 10 раз ниже теплопроводную способность, чем обычный тампонажный раствор). АТР относятся к трехфазным пенам, состоящим из твердой, жидкой и газообразной фаз, основные требования к которым приведены в табл. 5.14.8.

Состав АТР: портландцемент типа ПЦТ-I-50 или ПЦТ-II-50 при температурах от -10 до 40°С (при наличии в скважине агрессивных сред соответственно меняется тип цемента).

Жидкость затворения — пресная вода при отсутствии в скважине агрессивных сред; минерализованная вода при наличии солей в разрезе; при отрицательных температурах до -10°С лучше использовать калийно-щелочной раствор (КЩР), состав и содержание которого показаны в табл. 5.14.8.1.

Жидкий стабилизатор — пенообразователь, предназначенный для диспергирования и стабилизации пузырьков газа (воздуха) в растворе в целях снижения его плотности и теплопроводности, в качестве которого используются анионоактивные и неионогенные ПАВ с повышенной соле- и щелочестойкостью. Наиболее эффективными и доступными, выпускаемыми отечественной промышленностью, являются: перфторированное полимеризующееся ПАВ — кубоксалим и смесь на его основе — фторам; оксиэтилированные ПАВ: сульфоэтоксилат, синтанол ДС-10, композиции алкилэтоксисульфатов и олефинсульфонатов Морпен, Каскад, Пенолифт, ВРП-31, ДНС-А, ДНС-ВН, Латекс, синтетические моющие средства на основе додецилбензолсульфонатов и алкилбензолсульфонатов натрия типа Айна, Кристалл, Лотос, сульфонол и др. Большинство таких ПАВ являются гетерополярными соединениями, у которых одна часть молекулы, адсорбирующаяся на поверхности пузырьков неполярна, а другая полярна, способная взаимодействовать с водой. Если пены (жидкость + газ) термодинамически неустойчивы из-за

Таблица 5.14.8

Технические требования к аэрированным тампонажным растворам

Показатели	Температура,°С	
	-5+20	21-50
Растекаемость, см	16-19	16-19
Продолжительность загустевания, ч-мин	≥1-30	≥1-30
Сроки схватывания, ч-мин: начало конец	 ≥2-00 ≤10-00	 ≥1-45 ≤8-00
Стабильность, Sp	1.0	1.0
Допустимая степень аэрации, $a_в$	**≤1.5**	**≤1.5**
Прочность камня при изгибе через 2 сут., МПа	**>0.4**	**≥0.7**
Коэффициент водопроницаемости	На уровне растворов из обычных портландцементов	
Коэффициент коррозионной стойкости через 360 сут	1.0	1.0

Примечание. Первые три показателя измеряются в исходных тампонажных растворах, содержащих все добавки, кроме воздуха, остальные — во вспененных.

Таблица 5.14.8.1

Состав жидкости затворения при отрицательных температурах

Температура, ММП,°С	Добавка, КЩР, %	Содержание компонентов КЩР в 1 $м^3$ воды	
		вид	кг
от +15 до -2	2.5	КОН K_2CO_3	25 25
до -5	5	КОН K_2CO_3	50 50
до -10	10	КОН K_2CO_3	100 100

большого количества свободной поверхностной энергии, то трехфазные пены (АТР) разрушаются лишь частично. Этому способствуют добавки ПАВ, стабилизирующие и повышающие прочность пены, упругость пузырьков, препятствующие их коалесценции (слиянию), а при вводе твердого стабилизатора — устойчивость пены резко возрастает, кроме этого, на устойчивость пены доминирующее влияние оказывает удельная поверхность компонентов АТР, а также их морфология (геометрия) и поверхностные свойства минералов.

Твердый стабилизатор — предназначен для диспергирования и стабилизации пузырьков пены в тампонажном растворе. Это высокодисперсные соединения кремнезема, глинозема и других веществ, обладающие кристаллохимическим сродством к составляющим тампонажного раствора, типа глинопорошков, диатомита, синтетических или природных алюмосиликатов (цеолиты, сипласт, аэросил и т.д.), а также волокнистые материалы (асбест, торф и др.). В качестве твердого стабилизатора эффективна конденсированная гелеобразная фаза в виде гидроксидов кальция, магния, кремния, алюминия и т.д., которую можно получить непосредственно в жидкости затворения.

Например, добавка высокодисперсного аэросила или бутоксиаэросила с удельной поверхностью 1750 и 3000 $м^2/кг$ соответственно еще больше повышает стабильность АТР, особенно после гидравлической активации, за счет ее адсорбции на пузырьках воздуха. Все это дает возможность снизить степень аэрации до 8-15, повысить прочность цементного камня почти в два раза, (при этом, чем больше давление, тем выше прочность камня) и снизить проницаемость до 0,2-1,5 $мкм^2$. Большинство твердых стабилизаторов необходимо вводить в пресную жидкость затворения в виду малого их количества, затем щелочной компонент, соли (при необходимости) и тщательно перемешивать до получения однородной консистенции.

Для снижения водопоглощения, водо— и газопроницаемости пеноцементного камня можно вводить химически активные по отношению к составляющим тампонажного раствора силикаты натрия, калия (жидкое стекло), силоксаны, силиконы (каучук) и др. При отрицательных температурах для большего снижения теплопроводности цементного камня можно в сочетании с КЩР вводить кремнийорганическую жидкость ГКЖ-94 или ГКЖ-94М.

Газовая (воздушная) фаза — предназначена для снижения плотности тампонажного раствора и пеноцементного камня, а также их теплопроводности. Для повышения закупоривающих свойств АТР в их состав можно вводить облегчающие добавки и регуляторы физических свойств.

При катастрофическом поглощении необходимо сначала снизить интенсивность поглощения путем одновременного намыва трех

видов наполнителей до 7%, или закачки тампона из высококоллоидного бурового раствора с добавкой трех видов наполнителей (твердые, волокнистые, чешуйчатые) в соотношении 1:2:2. Так как у АТР пористость цементного камня на 15-16% больше, чем у аэрированных, то и объем аэрированного цементного камня будет больше на эту величину. Поэтому при ликвидации поглощений и цементировании обсадных колонн будет обеспечиваться надежный контакт цементного камня АТР с металлом и породой. При этом, если проницаемость пласта при закачке обычных тампонажных растворов восстанавливается только на 19-41%, то при использовании АТР — на 65-89%. Примерные рецептуры АТР для различных условий цементирования приведены ниже.

Для нормальных условий цементирования:

ПЦТ (лучше облегченный) + вода пресная + 0.1-1.0% ПАВ (в зависимости от эффективности) + 0.05 — 0,1% аэросила или бутоксиаэросила (или 1-3% асбеста; 3% глинопорошка) + регуляторы сроков схватывания.

Для цементирования солей АТР готовится на основе водных насыщенных растворов таких же солей для предотвращения их растворения на стенках скважины и осмотических процессов:

ПЦТ-II-50 (или другой, лучше облегченный) + водный раствор соли NaCl, $MgCl_2$, $CaCl_2$ или их смесь + ПАВ + аэросил или бутоксиаэросил.

Для условий залегания многолетнемерзлых пород:

ПЦТ-I-50 или ПЦТ-II-50 (лучше облегченный) + 5% КЩР + ПАВ + аэросил или бутоксиаэросил + 0.1 % ГКЖ-94 или ГКЖ-94М.

Методика оценки свойств АТР

Для оценки пенообразования вручную готовится тампонажный раствор с добавками жидкого и твердого стабилизатора, перемешивается на мешалке при 4000-6000 об/мин. в течение 3-6 мин., отключается мешалка и визуально фиксируется объем полученной пены, а также размер ее пузырьков, который должен быть в пределах 0.5-1.0 мм. Пенообразование в растворе оценивается по кратности пены из выражения $\rho = V_п/200$, где $V_п$ — объем полученной пены, $см^3$.

При ρ = 1500-3000 кг/м^3 из обычных и облегченных тампонажных растворов можно получить АТР с ρ = 600-1200 кг/м^3 и более.

Плотность АТР измеряется стандартными приборами и определяется по формуле

$$\rho_{г.р.} = M_{т.р}/V_п$$

где $M_{т.р}$ — масса исходного тампонажного раствора, кг.

Очень важным показателем АТР является стабильность, которая определяется по формуле

$$S_р = h/h_{г.р.} = 1$$

где h и $h_{г.р.}$ — высота уровня АТР в цилиндре до и после загустевания, см.

Для получения стабильности, приготовленный АТР наливают в цилиндр высотой 250-300 мм и фиксируют h и $h_{г.р.}$. Если при заданной плотности АТР $S_р$<1, то сначала увеличивают содержание твердого стабилизатора, затем при необходимости снижают водосмесевое отношение или увеличивают содержание жидкого стабилизатора (в порядке нарастающей эффективности).

Степень аэрации АТР определяется по формуле

$$a_с = P_{т.р} - P_{г.р},$$

$$P_{г.р.} - \frac{P_о}{ZRT}$$

где $a_с$ — степень аэрации при атмосферном давлении и стабильности, равной 1.0;

$P_{т.р.}$, $P_{г.р.}$ — плотность тампонажного и газированного раствора, кг/м^3;

$P_о$ — атмосферное давление, МПа;

T— температура АТР, К;

Z — коэффициент сверхсжимаемости воздуха, Z≈1.0;

R — газовая постоянная, для воздуха к=29.27 м/К;

q — ускорение свободного падения.

В целом, рецептура АТР должна быть такой, чтобы соблюдалось условие $a_c \geq a_{г.д.}$, где $a_{г.д.}$ — степень газирования тампонажного раствора на буровой, приведенная к давлению в скважине.

Основными недостатками АТР являются дополнительные трудности в приготовлении и частичная сжимаемость со снижением объема в скважине, но не смотря на это, эффективность их применения до глубины 1500 м очень высока (в США аэрированные системы применяются достаточно широко).

5.14.9 Облегченные тампонажные смеси дезинтеграторного происхождения

Дезинтеграторный способ приготовления облегченных тампонажных смесей предусматривает тонкое механическое измельчение добавки или всех компонентов смеси с помощью дезинтегратора Д-6911. При этом повышается удельная поверхность частиц на 35% от первоначальной, и как следствие, водопотребность, гидравлическая активность и степень гомогенизации. Кроме этого, тампонажный раствор, приготовленный из материалов после дезинтеграторной обработки имеет высокую седиментационную устойчивость, а растекаемость смеси снижается почти в 2 раза при одинаковых В/С отношениях за счет увеличения числа контактов и сил взаимодействия частиц компонентов тампонажной смеси. Предел прочности цементного камня на изгиб увеличивается незначительно, а на сжатие ее рост составляет до 45% при температурах от 22 до 75°С. Например, дезинтеграторная обработка цементнозольных смесей (ЦЗС) в соотношении 50:50 приводит к росту ее удельной поверхности с 718 до 1020 $м^2$/кг, а прочности с 1.6 до 2.1 МПа при 22°С при незначительном снижении растекаемости. Эти свойства могут служить одним из решений вопроса цементирования скважин при низких положительных температурах. При дезинтеграторной обработке цементно-меловой смеси (ЦМС) в соотношении 70:30, рост удельной поверхности составляет от 376 до 532 $м^2$/кг при резком снижении растекаемости до 14 см, а рост прочности в 1,8 раза при 22°С. Дезинтеграторная обработка стандартного тампонажного раствора

позволяет увеличить В/С отношение с 0.5 до 0.8, а плотность снизить с 1800 до 1550 кг/м^3 без применения облегчающих добавок. При этом предел прочности цементного камня на изгиб и сжатие, не подвергнутого дезинтеграторной обработке, при увеличении В/С отношения с 0.5 до 0.8 снижается с 3.5 до 1.2 МПа и с 7.4 до 1.7 МПа соответственно, а после дезинтеграторной обработки прочность на изгиб сохраняется в пределах 4.0 МПа.

Для получения подобного эффекта в условиях буровой, необходимо при затворении тампонажных растворов (в ряде случаев жидкостей затворения) пропускать их через гидроактиваторы различных конструкций. Дезинтеграторная обработка вяжущих и добавок к ним производится в г. Актюбинске (Казахстан).

5.15 УТЯЖЕЛЕННЫЕ ТАМПОНАЖНЫЕ ЦЕМЕНТЫ И РАСТВОРЫ

Утяжеленные тампонажные цементы применяются при наличии в скважине аномально высоких пластовых давлений, где для промывки при бурении использовался буровой раствор с плотностью 1800 кг/м^3 и более. В качестве утяжелителей используются гематит, барит, феррофосфор, галенит, ферросилиций, а при утяжелении до 2000 кг/м^3 и более достаточно снизить В/Ц до 0.32 и добавить пластификатор и (или) затворение произвести на водных растворах солей (NaCl, $CaCl_2$, $MgCl_2$, $ZnCl_2$, и др.) при технологической необходимости. Утяжеленные цементы выпускаются заводами, с помощью дезинтегратора и готовятся на буровой путем предварительного смешивания утяжелителя и вяжущего вещества. При этом, если качество утяжеленных цементов заводского и дезинтеграторного приготовления примерно одинаково, то в последнем случае смесь получается недостаточно однородной и седиментационно неустойчивой. Основные требования к утяжеленным цементам приведены в табл. 5.15.

Цементы типа УЦГ по ТУ320-00136751-010-96 состоят из 40-50% портландцемента или строительного цемента, 60-50% железистого утяжелителя, лучше магнетита, оказывающего менее вредное влия-

Таблица 5.15

Технические требования к утяжеленным цементам

Показатели	Нормы для цементов					
	УЦГ-1	УЦГ-2	УШЦ 1-120	УШЦ 2-120	УШЦ 1-200	УШЦ 2-200
Удельная поверхность цемента, $м^2/кг$ не менее	250	220	230	200	230	200
Растекаемость, см не менее	18	18	18	18	18	18
Плотность тампонажного раствора, $кг/м^3$	2060-2150	2160-2300	2060-2150	2160-2300	2060-2150	2160-2300
Сроки схватывания тампонажного раствора: начало, ч., не ранее конец.ч., не позднее	1.75 5.0	1.75 5.0	2.0 8.0	2.0 8.0	3.0 10.0	3.0 10.0
Предел прочности цементного камня при изгибе через 24 ч., МПа, не менее	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
Температура применения, °С	20-100 (130)	20-100 (130)	80(40)-160	80(40)-160	160-250	160-250

Примечание. В скобках указаны допустимые температуры применения.

ние на качество цементного камня и способного образовывать гидрогранаты, устойчивые в сульфатных средах. Затворение всех цементов, отмеченных в таблице, возможно на пресной и минерализованной (по NaCl) воде при любом насыщении, где содержание ионов Mg^{2+} допускается 3.0 г/л и более, а SO_4^{2-} — 0.5 г/л и более (для цементов типа УШЦ). При добавке железистых утяжелителей в цементы типа УЦГ при 20°С, прочность цементного камня на изгиб и сжатие снижается на 20 и 40% соответственно, а при 75°С — на 50%, по сравнению с «чистым» цементом. При повышенных температурах вводится пластификатор — лигносульфонат технический порошкообразный (ЛСТП) — прежнее название ССБ от 0.1 до 0.25% или другой, аналогичный по эффективности. Выход раствора из 1т цемента в зависимости от В/Ц: 0.62-0.64$м^3$ для УЦГ-1 и 0.58-0.6 для УЦГ-2. Цементы типа УЩЦ по ОСТ 39-014-80 состоят из доменного грану-

лированного шлака по ГОСТ 3476-74, не менее 25%, тампонажного портландцемента ПЦТ-II-100 по ГОСТ 1581-96 или портландцемента марки 400 и более по ГОСТ 10178-75 (только для цементов типа УЩЦ 1-120 и УШЦ 2-120), не более 20% и железистого утяжелителя не более 75%. Кроме этого вводятся регуляторы процессов гидратации (с 50°С) — нитрилотриметилфосфоновая кислота (НТФ) по ТУ 6-09-5283-86 до 0.25%, или природная и синтетическая виннокаменная кислота по ГОСТ 5817-77 и ТУ 6-09-3939-75 соответственно до 1.0; пластификатор — ССБ по ТУ 54-028-00279580-97 от 0.1 до 0.25%, или феррохромлигносульфонат (ФХЛС) до 0.5%; бихроматы натрия или калия по ГОСТ 2651-78 и 2652-78 соответственно от 0.1 до 1.0%. При этом В/Ц должно быть 0.35 для цементов УШЦ1-120(200) и 0.32 — для УШЦ2-120 (200). При температуре 160°С и более добавка портландцемента (активатор) исключается, так как прочность цементного камня и без него достаточно высока. Основным недостатком таких цементов является недостаточная седиментационная устойчивость, особенно шлаковых растворов. При отсутствии утяжеленных цементов заводского изготовления, к портландцементу ПЦТ-II-100 (или шлаку) добавляется барит, способствующий меньшему водоотделению на 20-30% в сравнении с магнетитом, ввиду большей дисперсности и гидрофильности баритовых частиц. При температурах 20-100°С рекомендуются смеси цемент-барит в соотношении 2:1 или 1:1, а при температуре 100-200°С — шлак-барит с таким же соотношением при В/Ц 0.36-0.38 и 0.33-0.35 соответственно. При этом из смеси 2:1 получается плотность тампонажного раствора 2000-2100 кг/м^3, а из смеси 1:1 — 2100-2180 кг/м^3. Сроки схватывания и прочность регулируются добавками ССБ и хромпика по 0.1% каждого и более. Основным недостатком таких цементов является недостаточная однородность смеси. При использовании утяжелителей феррофосфора, галенита, ферросилиция, можно получить плотность тампонажного раствора 3000 кг/м^3 и более, но они способствуют снижению прочности цементного камня в два раза и удлинению сроков схватывания. Поэтому их использование возможно только в особых (аномальных) условиях, где требуется очень высокая плотность. Характеристика утяжелителей приведена в гл. 4.

5.16 ТЕРМОСТОЙКИЕ ТАМПОНАЖНЫЕ ЦЕМЕНТЫ И РАСТВОРЫ

Портландцемент и его некоторые разновидности, являясь высокоосновными (щелочными) термодинамически неустойчивыми веществами, разрушаются уже при температуре выше 60°С, в основном за счет перекристаллизации (укрупнение кристаллов) минералов — плавней (алюмината и алюмоферрита). Поэтому основным условием термостойкости портландцементного камня при температуре 60-100°С является наличие термодинамически устойчивых соединений, которые бы обладали структурообразующими свойствами в процессе гидратации и твердения, а также минимальное содержание минералов — плавней. Тогда термостойкость портландцементов, содержащих силикаты кальция может быть достигнута при низкой степени основности вяжущего вещества (CO<1.2), которая получается при вводе добавок с кислотными свойствами (например, оксида кремния в виде кварцевого песка). Следует учесть, что из основных оксидов клинкера — оксид кальция — обладает основными (щелочными) свойствами, оксид кремния (SiO_2) — кислотными, оксиды алюминия и железа имеют амфотерные свойства (то есть, проявляют кислотные свойства к CaO при повышенных температурах и щелочные к другим оксидам).

5.16.1 Цементно-песчаные (кремнеземистые) смеси

Цементно-песчаные смеси состоят из портландцемента типа ПЦТ-II-100 и немолотого кварцевого песка в соотношени от 3:1 до 1:1 и применяются при температуре 75(60)-120(140)°С и цементировании обычных и соленосных отложений. При температурах менее 75°С песок является практически инертным наполнителем и схватывается медленно, а при более высоких температурах взаимодействует не только с гидроксидом кальция и гидросиликатами, но и с гидроалюминатами с образованием гидрогранатов высокой прочности, стойких к сульфатной агрессии. Песок должен использоваться

только речной или овражный с удельной поверхностью 300 м^2/кг и средним размером частиц 0.5 мм и менее для предотвращения его выпадания в осадок, при этом водоотделение их больше, чем в «чистых» тампонажных растворах.

Одной из разновидностей песчанистого цемента является композиция совместного помола продукта обжига твердого остатка отходов содового производства — 20%, ПЦТ-II-50 — 60%, кварцевого песка — 16% и гипса — 4% (ТУ 39-0147276-002-85 г. Стерлитамак). Основными преимуществами этого цемента являются возможность применения при температурах 20-120°С, наличие эффекта расширения, повышенная седиментационная устойчивость и прочность на изгиб (через 2 суток при температурах 22, 75 и 120°С соответственно 2.9; 4.4; 8.5 МПа). В США в качестве термостойких цементов используются цементно-песчаные (готовятся на буровой) и известняково-кремнеземистые.

5.16.2 Шлакопесчаные цементы совместного помола

Шлакопесчаные цементы совместного помола (ШПЦС-120 и ШПЦС-200, где цифры обозначают температуру испытания), относятся к категории беклинкерных и выпускаются по ТУ320-00136751-008-96. Они состоят из молотого доменного шлака и кварцевого песка с удельной поверхностью 300 м^2/кг в соотношении 80-60 масс. ч. шлака, 20-40 масс. ч. песка, 30-31 масс. ч. воды при температуре 120°С и 1:1 при температуре 200°С и более. Применяются при цементировании обсадных колонн в обычных условиях, а также отложений галита с пропластками бишофита и других магниевых солей, а также при любой минерализации пластовых вод. При этом роль вяжущего выполняет шлак, активность которого повышается с ростом температуры, а песок выполняет роль замедлителя. В рецептуре используются только основные доменные шлаки, которые содержат те же оксиды, что и портландцементный клинкер, но в них меньше оксидов кальция и больше оксидов кремния и алюминия, что позволяет получать низкоосновное, менее активное вяжущее вещество, по сравнению с портландцементом. Модуль ак-

Таблица 5.16.2

Технические требования к цементам типа ШПЦС

Показатели	ШПЦС-120	ШПЦС-200
Удельная поверхность, $м^2/кг$	300±30	260±±20
Растекаемость, см	18-20	18-20
Режим испытания:		
температура, °С	120±3	200±5
давление, МПа	40±5	60±5
Время выхода на режим, мин, при определении:		
сроков схватывания	45±5	80±10
прочности	60±10	150±20
Добавка замедлителей ССБ и хромпика, %	по 0.2	по 0.5
Сроки схватывания с замедлителями, ч:		
начало, не ранее	2	2
конец, не позднее	10	8
Продолжительность твердения при определении прочности, ч	48±2	24±1
Предел прочности при изгибе, МПа, не менее	3.0	4.5
Температура применения, °С	80(40)-160	160 (100)-250

Примечание. 1. В скобках — допустимая температура применения.
2.Прочность определяется на образцах — призмах, размером 20х20х111 мм.

тивности основного шлака должен быть не менее 0.17, а модуль основности

$$M_A = \frac{Al_2O_3}{SiO_2}, \%$$

$$M_O = \frac{CaO \cdot MgO}{SiO_2 \cdot Al_2O_3}, \% \text{ не менее } 1.0.$$

Основные требования к цементам типа ШПЦС показаны в табл. 5.16.2.

Камень из этих цементов коррозионностоек к воздействию агрессивных сред и практически газонепроницаем.

При использовании цемента ШПЦС-120 ниже 120°С, необходимо вводить интенсификаторы твердения (до 10% портландцемен-

та), в результате чего активность этого цемента выше, чем ШПЦС-200. Сроки схватывания регулируются добавками ССБ, хромпика, кальцинированной соды, полимеров и др. Недостатками данных цементов являются широкие пределы колебания состава шлаков, быстрое загустевание при вводе портландцемента (ШПЦС-120), совместный помол с портландцементом (ШПЦС-120), в результате изменяются поверхностные свойства последнего и недостаточная седиментационная устойчивость. Для повышения седиментационной устойчивости вводится до 12.5% бентонитового глинопорошка или диатомита, или уменьшается водо-твердый фактор, а стабилизаторами шлаковых растворов являются сульфаты кальция, железа, меди и гипсоглиноземистый цемент.

5.16.3 Шлакопесчаный цемент армированный

Шлакопесчаный цемент армированный (ТУ 39-909-83) выпускается 2-х марок: ШПЦА-120 и ШПЦА-200 и применяется для изоляции обычных соленосных отложений при температуре 80-160°С (ШПЦА-120) и 130-250°С (ШПЦА-200).

ШПЦА получается путем смешивания до однородного состояния совместно измельченных гранулированного доменного шлака и кварцевого песка с последующей добавкой портландцемента, армирующего компонента и пластификатора (для ШПЦА-120). По другому варианту цементы ШПЦС-120 и ШПЦС-200 смешиваются с армирующей добавкой и пластификатором в заводских или промысловых условиях, в результате чего получаются цементы ШПЦА-120 и ШПЦА-200, основные требования к которым изложены в табл. 5.16.3.

5.16.4 Белито-кремнеземистый цемент

Белито-кремнеземистый цемент (БКЦ) состоит из малоактивного (как и доменный шлак) нефелинового шлака (отход производства глинозема из нефелиновых пород), состоящий, в основном, из минерала белита β-2 $CaO{\cdot}SiO_2$ и молотого кварцевого песка в соотношении от 3:1 до 1:1. БКЦ применяется при температурах 120-250°С и выше,

Таблица 5.16.3

Технические требования к цементам типа ШПЦА

Показатели	Норма для цементов	
	ШПЦА-120	ШПЦА-200
Удельная поверхность, $м^2/кг$	250	250
Растекаемость, см, не менее	18	18
Плотность, $кг/м^3$	1820±60	1820±160
Сроки схватывания,ч начало, не ранее конец, не позднее	 2 7	 3 8
Предел прочности при изгибе через 24ч, МПа, не менее	3	5
Ударостойкость тампонажного камня через 24ч, $Дж/м^2$, не менее	1000	1000
Коэффициент водопроницаемости, %, не более	2	2
Режим испытания: температура, °С давление, МПа	 120±3 40±2	 200±3 60±3
Состав,%: шлак доменный, гранулированный (ГОСТ 3476-74) песок кварцевый (ГОСТ 22551-77) ПЦТ-I-50 или ПЦТ-I-100 (ГОСТ 1581-96) или портландцемент марки не ниже 400 (ГОСТ 10178-85) для ШПЦА-120 асбест хризотиловый 7 сорта (ГОСТ 12871-93Е)	 ≥70 ≤50 <20 ≤10	
Регуляторы свойств тампонажного раствора	≤2 (на сухое вещество)	

при этом его удельная поверхность составляет 920-360$м^2$/кг, плотность раствора 1800-1900 $кг/м^3$ при В/Т=0.38-0.42, предел прочности при изгибе через 48 ч твердения 9.5-13.5 МПа при температуре 200°С. При большем водотвердом отношении необходима добавка бентонитового глинопорошка до 5% для повышения седиментационной устойчивости. Разновидностью БКЦ является белито-трепельный цемент, состоящий из 60% нефелинового шлака, 30% кварцевого песка и 10% трепела или опоки. Стабильный раствор из этого цемента получается при В/Т 0.7-0.8, при плотности раствора 1550-1600 $кг/м^3$, и пределе прочности при изгибе через 48 ч твердения при температуре 200°С — 3.5МПа. Другой разновидностью БКЦ является γ-БКЦ, состоящий из

50-65% саморассыпающегося шлака (отход производства рафинированного флюсового феррохрома, называемый ферропылью) и 50-35% молотого кварцевого песка. Стабильный раствор из этого цемента получается при В/Т 0.55-0.59, при плотности 1650-1680 кг/м^3 и пределе прочности при изгибе при температре 150°С — 3.3-5.4 МПа. При необходимости (температура 100-120°С) в качестве ускорителя добавляется кальцинированная сода до 5%. БКЦ и его разновидности медленно схватываются в первые 2-3 суток даже при высоких температурах, поэтому необходимость в замедлителях возникает только при температуре 180°С и более. Высокая термостойкость цементного камня, связанная с медленной гидратацией и образованием низкоосновных гидросиликатов, стабильность состава нефелинового шлака позволяют считать БКЦ и его разновидности одним из лучших цементов для высокотемпературных скважин.

5.16.5 Цемент тампонажный для паронагнетательных скважин

ЦТПН предназначен для цементирования скважин при разработке нефтяных месторождений термическими методами, путем нагнетания горячего пара и паровоздушной смеси с температурой до 350°С. Состав ЦТПН: доменный гранулированный шлак ГОСТ 3476-74, не более 30%; кварцевый песок — ГОСТ 22551-77, не более 30%; портландцементы ПЦТ-I-50, или ПЦТ-I-100, или ПЦТ-II-50 или ПЦТ-II-100 — ГОСТ1581-96, или портландцемент марки 400 и выше ГОСТ 10178-85, не более 60%.

Технические требования к ЦТПН-ТУ39-1057-85:

Удельная поверхность, м^2/кг, не менее	320 ±30
Растекаемость, см	18-22
Сроки схватывания при t=22±2 °С,ч:	
начало, не ранее	2-00
конец, не позднее	7-00
Предел прочности через 48 ч твердения при 22 °С, МПа:	
при изгибе, не менее	1.5
при сжатии, не менее	2.5

5.17 КОРРОЗИОННОСТОЙКИЕ ЦЕМЕНТЫ И РАСТВОРЫ.

Портландцемент и цементный камень на его основе по своей природе термодинамически неустойчивы, особенно в водных растворах различных солей и при повышенных термобарических условиях, ввиду образования при гидратации и гидролизе реакционноспособных, высокоосновных гидроксида кальция (извести), гидросиликатов и гидроалюминатов кальция, ферритов и алюмоферритов. Поэтому для получения коррозионностойкого цемента необходимым и обязательным условием должно быть меньшее содержание или отсутствие в составе цементного камня таких соединений. Другим условием коррозионной стойкости является использование низкоосновных вяжущих (различные шлаки), в которых содержание свободной извести и основность гидратов меньше, чем в портландцементе. При отсутствии специальных коррозионностойких цементов, снижение сульфатной коррозии можно достичь путем ограничения содержания трех-кальциевого алюмината в портландцементе до 5%, или затворением портландцемента на растворе сульфата натрия или других сульфатов 1-3%-ной концентрации. Другим способом является ввод в портландцемент активных минеральных добавок, которые, связывая свободную известь, значительно уменьшают коррозию при температурах до 100°С. Для уменьшения этих видов коррозии пригодны почти все цементы и, в первую очередь, ПЦТ-I-50 и ПЦТ-I-100, а также строительный портландцемент бездобавочный марки 400 и выше, за исключением ЦБС и некоторых других.

Для предотвращения магнезиальной коррозии используются магнезиальный и глиноземистый цементы, цементы на основе высокоосновных шлаков и кварцевого песка, песчанистый портландцемент и др., без добавок глин и активных минеральных веществ. Добавка 1-3% карбоната калия или натрия замедляет магнезиальную коррозию за счет образования в порах карбоната кальция. При этом взаимодействие извести и солей магния происходит за пределами пор цементного камня, предотвращая создание полупроницаемой перегородки, и как следствие, осмотического давления. Сле-

дует отметить, что при использовании низкоосновных шлаков, магнезиальная стойкость камня будет незначительно лучше, чем у портландцементного камня.

Для предотвращения сероводородной коррозии используются глиноземистый, белитовый, силикатно-шлаковый цементы, цементы на основе никелевого шлака, ЦТУК-120, ОНЭТР и др.

Для снижения сероводородной коррозии в жидкость затворения можно вводить сульфаты или хлориды металлов. При этом сероводород, проникая в поровую жидкость, связывается в малорастворимые, химически инертные, закупоривающие поровое пространство сульфиды еще до того, как может вступить в реакцию с известью цементного камня. Ввод жидкого или лучше твердого гидрофобного вещества для снижения проницаемости цементного камня улучшает коррозионную стойкость ко всем агрессивным минеральным средам. При вводе в жидкость затворения органических реагентов, на поверхности кристаллов новообразований образуется защитная сольватная оболочка, ограничивающая доступ агрессивных веществ к соединениям цементного камня. Другие органические вещества, например, класс аминов, взаимодействуя с сероводородом, образуют органо-минеральные соединения, частично предупреждающие разрушение цементного камня.

5.17.1 Глиноземистый цемент

Глиноземистый цемент предназначен для цементирования скважин с любой агрессивной средой при температуре до 25°С и состоит из боксита, представленного, в основном, низкоосновным алюминатом кальция и известняка, а также оксидов кремния и железа. Иногда в цемент вводят до 30% кислого доменного гранулированного шлака, что снижает усадку, тепловыделение и стоимость цемента. Плотность глиноземистого цемента 3000-3200 кг/м^3, объемная масса в рыхлом состоянии 1000-1300 кг/м^3, в уплотненном 1600-1800 кг/м^3 при этом затворение его возможно только на пресной воде. Данный цемент схватывается и твердеет в несколько раз быстрее, чем портландцемент и является самым сероводородостойким вяжу-

щим. Высокая стойкость глиноземистого цемента к агрессивным средам объясняется отсутствием гидроксида кальция и меньшей химической активностью алюминатов. Регуляторами сроков схватывания являются хлориды натрия, калия, кальция, бария; бура; борная и винные кислоты — замедлители, сульфаты кальция, калия, железа, карбонаты натрия, гидроксид кальция — ускорители. Большинство этих добавок при превышении определенного предела, воздействуют на цементный камень наоборот, т.е. замедлители в качестве ускорителей, а ускорители в качестве замедлителей. Следует учесть, что глиноземистый цемент сам является ускорителем схватывания, поэтому, учитывая высокую стоимость, его можно добавлять к портландцементу в соотношении 1:3, где он будет дополнительно действовать, как антикоррозийная добавка. Выпускается по ГОСТ 969-91.

5.17.2 Цемент тампонажный утяжеленный безклинкерный коррозионностойкий (ЦТУК)

ЦТУК (ТУ 39.0147001-076-92) предназначен для цементирования скважин с АВПД при наличии полиминеральных пластовых вод, содержащих сероводород и углекислый газ до 25% каждого, и температуре от 100 до 150°С (допускается 80-160°С). ЦТУК подразделяется на ЦТУК-120-1, с плотностью раствора 2060-2150 кг/м^3 и ЦТУК-120-2, с плотностью раствора 2160-2300 кг/м^3, где 120 — температура испытания. Состав ЦТУК: доменный гранулированный шлак по ГОСТ3476-74, не более 65%; песок кварцевый по ГОСТ22551-77, не более 10%; концентрат баритовый флотационный по ТУ 39-0147009-047-90, не более 55%; гидрофобизирующие добавки — парафин (ГОСТ23683-79), или ГКЖ-94 (ГОСТ 10834-76), или триэтаноламин (ТУ 6-02-916-85), не более 0.5 %, предупреждающие впитывание воды в течение не менее 5 мин. с момента нанесения капли на его поверхность.

5.17.3 Шлаковый гидрогранатный цемент

Предназначен для цементирования скважин при температурах 90-160°С при наличии любой агрессивной среды. Цемент состоит из фер-

ротитанового шлака (ФТШ), содержащего 25-50% двуалюмината кальция (CA_2) и саморассыпающегося шлака (СРШ) рафинированного феррохрома, содержащего 60-80% дисиликата кальция (γ-C_2S) и силикат-глыбы в виде метасиликата натрия (Na_2SiO_3). При этом соотношение компонентов составляет от 40-60:60-40 шлаков и 9% жидкого стекла при удельной поверхности 300-350 м^2/кг. Из химии цементов известно, что при взаимодействии расплава шлаков с активатором твердения — жидким стеклом — при повышенной температуре образуются высококремнеземистые гидрогранаты кальция, представляющие собой промежуточные соединения между гидроалюминатами и гидросиликатами с общей формулой $3CaO{\cdot}Al_2O_3{\cdot}nSiO_2{\cdot}(6-2n)H_2O$. Они практически нерастворимы в воде, кислотах, щелочах, химически инертны и имеют очень плотную упаковку атомов в элементарной ячейке. При этом в цементном камне будут отсутствовать реакционно способные гидроксид кальция (известь), ферриты, высокоосновные гидросиликаты и гидроалюминаты кальция, растворяющиеся с выделением извести. При соотношении шлаков 1:1, водотвердом отношении 0.38, температуре от 75 до 160°С, показатели тампонажного раствора и камня через 2 суток твердения выглядят так: ρ=2100 кг/м^3; R=18см; $G_{изл.}$=2.9-5.0 МПа; $G_{сж.}$= 6.0-19.6 МПа. Лучшим способом приготовления сырьевой смеси являются дезинтеграторный, позволяющий получать гомогенный состав компонентов, при любой технологически необходимой удельной поверхности. Шлаковый гидрогранатный цемент является одним из самых сероводородостойких, и кроме этого, с использованием шлаков происходит утилизация отходов, улучшается экологическая обстановка.

Одной из разновидностей сероводородостойкого силикатно-шлакового раствора при температуре до 80°С является состав: ферромолибденовый шлак — 53%; кремнефтористый натрий (инициатор полимеризации) — 7%; раствор метасиликата натрия — 40%. При этом показатели раствора и камня при 20°С через 2 суток твердения выглядят так: ρ=1900 кг/м^3; R=20см.; $t_{н.схв}$=3.15 час.; $t_{к.исхв.}$=3.85 час.; $G_{изг.}$=3.6 МПа; $G_{сж.}$=10.3 МПа.

5.17.4 Никелевый шлакопортландцемент

Предназначен для цементирования скважин при температурах 90-150°С с содержанием сероводорода в продукции скважины до25%. Состоит из кислого шлака никелевого производства не более 86.3%, портландцемента (активатор) не более 8.6%, известняка (регулятор свойств), не более 5.1%. Выпускается по ТУ 21-20-64-85.

Разновидностью данного цемента является песчано-никелевый цемент, где к никелевому шлаку добавляется песок кварцевый вместо портландцемента и известняка, при этом температура его применения составляет 130-180°С.

5.17.5 Магнезиальный цемент

Предназначен для цементирования скважин при температурах 20-50 °С в интервале залегания магниевых солей. Цемент состоит из каустического магнезита (MgO), реже каустического доломита ($MgO+CaCO_3$)-62-67%, затворенного на концентрированном ($\rho \approx 1200$ кг/м^3) растворе бишофита (цемент Сореля) или других магниевых солей — 38-33%. Этот цемент быстро схватывается и твердеет, является воздушным вяжущим веществом, неводостоек к пресной и слабоминерализованной воде, но в контакте с солями магния и в отсутствии пластовой воды, обладает достаточной стойкостью, по сравнению с другими минеральными цементами. Для повышения водостойкости каустический магнезит можно затворить на растворе сульфата магния ($MgSO_4 \cdot 7H_2O$), при этом соотношение компонентов составляет 80-84% и 20-16% соответственно.

5.18 РАСШИРЯЮЩИЕСЯ ТАМПОНАЖНЫЕ ЦЕМЕНТЫ

Этот вид цементов предназначен для цементирования особо ответственных обсадных колонн и ликвидации некоторых видов поглощений, где в качестве основы могут использоваться практически все выпускаемые цементы.

Таблица 5.17.5

Технические требования к коррозионностойким цементам

Показатели	Наименование цемента		
	Глиноземистый	ЦТУК	Никелевый шлакопортландцемент
Удельная поверхность, $м^2/кг$, не менее	—	200	—
Тонкость помола: остаток на сите с сеткой № 008 по ГОСТ 6613,%, не менее	10	—	20
Растекаемость, см., не менее	18	18	18-22
Сроки схватывани начало, час., не ранее	0.75	4	2
конец, час, не позднее	10	8	8
Предел прочности: при изгибе, МПа, не менее			
через 24 часа	—	3.5	—
через 48 часов	—	—	2
при сжатии, МПа, не менее			
через 24 часа	22.5; 27.4; 32.4	—	
через 48 часов	—	—	5
через 72 часа	40; 50; 60	—	

Примечание. Температура и давление при определении сроков схватывания и предела прочности при изгибе, составляют: для ЦТУК — 120°С и 60 МПа, для никелевого шлакопортландцемента — 75 °С и 0,1 МПа.

Цементный камень в плотных породах имеет худшее сцепление с обсадной колонной и породой, чем в интервалах проницаемых водонасыщенных пластов, ввиду его усадочной деформации из-за отсутствия свободного доступа воды. Также неблагоприятные условия для качественной изоляции сухих, слабо уплотненных глин, наличии глинистой рыхлой корки, которые способны сорбировать часть жидкой фазы тампонажного раствора, снижая гидратацию вяжущего. При квалифицированной подготовке скважины перед спуском колонны в этих условиях, достаточно применять обычные тампонажные материалы, или с величиной линейного нормального расширения в пределах 1%. Объемное расширение в пределах 1-5% считается большим, более 5% — избыточным. В других случаях, например, при наличии каверн в глинах, солях, снижении гидроста-

тического давления при опробовании, цементное тесто-камень должно обладать не только большим расширением, но и упругопластичными свойствами ввиду упругой деформации колонны. Внешний объем цементного камня из «чистого» цемента может изменяться в результате увеличения порового пространства с ростом внутренних напряжений и за счет кристаллизационного давления продуктов твердения без увеличения пористости структуры. Если расширение происходит в период протекания коагуляционно-кристаллизационных явлений (конец затворения — конец схватывания), то такая структура цементного камня может не только значительно расширяться, но и способна к «самозалечиванию» возникающих при расширении микроразрывов, т.к. давление расширения невелико. Если расширение наступает уже в сформировавшейся кристаллизационной структуре (после конца схватывания), то наблюдаются необратимые разрушения цементного камня, при этом величина расширения незначительна, а давление на стенки колонны и скважины велико. В связи с этим, необходимо управлять процессом расширения, кинетика которого должна быть таковой, чтобы основная часть расширения происходила после окончания продавки тампонажного раствора в затрубное пространство. На процесс расширения влияют условия гидратации, температура, давление, осмотические процессы, минерализация окружающей среды, скорость роста кристаллов (время схватывания) и т.д. Например, при увеличении давления с 10 до 100 МПа, степень расширения уменьшается наполовину, а с повышением температуры от 100 до 200°С, величина расширения возрастает на 1.5-4.0%, независимо от давления, но абсолютное ее значение меньше.

Величина объемного расширения измеряется прибором ПНГ, а линейного — длиномером ИЗВ-1 и рассчитывается по формуле

$$A = \frac{а-б}{с-а} 100\%,$$

где: а, б — показания индикатора в начале и конце опыта; с — толщина образца, извлеченного из прибора.

Существует два основных способа расширения тампонажного теста-камня. Первый способ предусматривает ввод в тампонажный

раствор веществ, образующих при химической реакции между собой или с веществами тампонажного раствора газообразные продукты. Например, при взаимодействии алюминиевой пудры (0.005-0.01%) с гидроксидом кальция цемента выделяется водород по схеме:

$$2Al+3Ca(OH)_2+6H_2O = 3CaO\cdot Al_2O_3\cdot 6H_2O+3H_2\uparrow$$

Способ применим только при небольших давлениях, так как при повышенных внешних давлениях внутреннее давление образующихся газов будет подавлено. Исключение составляет цементирование зон поглощений, где такое расширение возможно. Температурные границы применения этого способа широки и зависят от вида газообразователя.

Второй способ предусматривает ввод в тампонажный раствор расширяющих добавок, которые при химической реакции между собой или с веществами тампонажного раствора образуют кристаллические продукты. В качестве расширяющих добавок используются многие вещества, но наиболее часто применяются глиноземистый цемент, оксиды кальция и магния и ряд других (обычный тампонажный портландцемент имеет объемное расширение в пределах 0.1-0.3%, шлакопесчаный 8% без расширяющихся добавок).

5.18.1 Гипсоглиноземистый расширяющийся цемент

Цемент состоит из высокоглиноземистого доменного шлака и двуводного гипса в соотношении 3:1 и выпускается в соответствии с ГОСТ 11052-74. Основные технические требования к цементу:

Тонкость помола:	
остаток на сите с сеткой №008	
по ГОСТ 6613, %, не более	10
Сроки схватывания:	
начало, мин, не ранее	10
конец, час, не позднее	4
Предел прочности:	
при сжатии через 3 сут, МПа, не менее	28

Содержание ангидрида SO_3, % , не более	17
Линейное расширение через 3 сут после изготовления образцов, %	
не менее	0.1
не более	0.7

Примечание. Вместо высокоглиноземистого шлака может использоваться глиноземистый цемент.

Основной принцип расширения этого цемента заключается в использовании кристаллизационного давления высокосульфатной формы гидросульфоалюмината кальция по схеме:

$$3CaO{\cdot}Al_2O_3{\cdot}6H_2O+3(CaSO_4{\cdot}2H_2O)+19H_2O=3CaO{\cdot}Al_2O_3{\cdot}3CaSO_4{\cdot}31H_2O$$

Цемент обладает повышенной стойкостью к коррозии выщелачивания и сульфатной коррозии в виду отсутствия гидроксида кальция. Недостатками этого цемента являются быстрое схватывание, что требует применения замедлителей и низкая термостойкость (до 60°С).

При креплении скважин чаще применяют смесь тампонажного портландцемента и гипсоглиноземистого цемента в соотношении 75-85:25-15%. При этом начало схватывания при В/Ц=0.45 и температуре 22 °С составляет 2.5-4.0 часа, прочность аналогична тампонажному портландцементу, а линейное расширение около 2%. При повышении температуры, сроки схватывания уменьшаются, но легко регулируются замедлителями. Камень термостоек до 100°С и обладает повышенной стойкостью к сульфатной коррозии и коррозии выщелачивания. В строительстве используются расширяющиеся цементы с добавками алюминатов кальция.

5.18.2 Водонепроницаемый расширяющийся цемент

ВРЦ состоит из глиноземистого цемента 68-71%, полуводного гипса (алебастра) 20-22%, высокоосновного гидроалюмината $Ca(4CaO{\cdot}Al_2O_3{\cdot}13H_2O)$ — 10-11% (последний состоит из смеси глиноземистого цемента и гидратной извести). Средняя плотность цемента равна 2860 кг/м^3, а объемная 1400 кг/м^3.

5.18.3 Напрягающий цемент

НЦ состоит из портландцемента, глиноземистого шлака (глиноземистого цемента) и гипса в соотношении 70:15:15.

Линейное расширение ВРЦ и НЦ в пределах 0.2-1.0% происходит равномерно в течении 1-3 суток за счет образования конечной высокосульфатной формы гидросульфоалюмината кальция, вызывающего кристаллизационное давление. Недостатками обоих цементов являются очень быстрое схватывание (начало и конец 4 и 10 мин соответственно), что требует использования замедлителей, и относительно низкая температура применения ВРЦ (до 60°С), НЦ до 100°С. Учитывая изложенное, данные цементы будет лучше совмещать с тампонажным портландцементом в соотношении 1:3.

5.18.4 Расширяющиеся тампонажные цементы с добавками оксидов кальция и магния

Оксид кальция (негашеная известь) применяется как расширяющаяся добавка сорта «быстрогасящаяся» к портландцементу при температуре до 60°С. При этом активность извести должна быть не менее 70%, а ее добавка не более 15% (10-20% на товарный продукт), которая дает линейное расширение в пределах 3-7% (от начала затворения). Это достаточно безопасно для свойств цементного камня и обсадной колонны, так как избыточное давление составляет всего 1-2МПа. Механизм расширения заключается в том, что из CaO, обожженного при 1200°С, после гидратации по схеме $CaO+H_2O \Leftrightarrow Ca(OH)_2$, образуется малорастворимый гидроксид кальция, имеющий больший объем, чем исходные вещества примерно в 2 раза, за счет чего создается кристаллизационное давление. Температурный предел использования извести можно повысить до 100-120°С путем ее обжига до 1450°С. Следует отметить, что «чистая» известь, обожженная при низкой температуре, в интервале 75-100°С полностью превращается в камень. Для связывания свободного гидроксида кальция, а также повышения термостойкости в состав це-

мента вводятся кремнеземистые добавки (диатомит, трепел, опока, зола, доменный грануллированный шлак и кварцевый песок) в пределах 10-15%. Недостатками являются высокая гигроскопичность и низкая коррозионная стойкость к сероводородной и магнезиальной коррозии. Для предотвращения попадания влаги при хранении, особенно в северных районах, целесообразно применение специальных мешков и гидрофобизация расширяющего тампонажного цемента или расширяющей добавки триэтаноламином или древесной смолой при помоле. Сущность этого метода заключается в образовании на поверхности зерен молекулярно-адсорбционных пленок, обладающих водоотталкивающими свойствами. Эти пленки не сплошные, а сетчатые, поэтому цемент способен гидратироваться и твердеть при интенсивном механическом перемешивании. При этом наибольшую эффективность проявляет древесная смола, но даже и в этом случае не рекомендуется длительное хранение таких цементов и добавок.

Оксид магния,обожженный при температурах до 1200-1300°С, может применяться до 180°С. При этом его добавка к термостойким тампонажным цементам должна быть не более 6% (в пересчете на MgO). Например, в расширяющей добавке содержится 50% MgO,тогда ее расход составит 100·6:50=12%. При этом добавка MgO к портландцементу при температуре 120°С и давлении 40 МПа позволит повысить суммарную силу трения о стенки металла в 11,5 раза при расширении 8-10%. Следует отметить, что имея одинаковый механизм расширения $MgO+H_2O \leftrightarrow Mg(OH)_2$, оксиды магния (кальция), обожженные при более высокой температуре, имеют меньшую реакционную способность, поэтому отсутствует опасность расширения на ранней стадии гидратации цемента. В качестве оксида магния можно использовать целый ряд добавок, но наиболее простой и эффективной является порошок каустический магнезитовый марки ПМК-75, ГОСТ1216-87, содержащий не менее 75% MgO. Но так как каустический магнезит дефицитен, то вместо него может использоваться 20%-ная добавка хроматного шлама (отход переработки хромитовых руд) к портландцементу, в которой содержится до 36% MgO в виде периклаза. При этом температура приме-

нения составляет 80-120°С, а расширение до 4%. Перспективно использование этой добавки к цементу на основе саморассыпающегося шлака (отход производства рафинированного флюсового феррохрома и ферросилиция) при температуре 120-200°С. При этом в зависимости от величины добавки хроматного шлама (10-60%), объемное расширение составляет 4-24%.

Разновидностью использования соединений хрома являются его водорастворимые соли, которые, взаимодействуя с алюминатами и алюмоферритами цемента (C_3A, Cl_2A_7, C_4AF и др.) при повышенных температурах, образуют гидрохромалюминаты кальция ($3CaO{\cdot}Al_2O_3{\cdot}CaCrO_4{\cdot}12H_2O$), приводящие к объемному расширению тампонажного теста-камня в пределах 0.25-0.30%. Менее распространенными расширяющими добавками являются хлористые соли ($CaCl_2$, NaCl, и др.) и сульфаты (Na_2SO_4, $MgSO_4$ и др.), взаимодействующие по схеме

$$CaCl_2 + 3Ca(OH)_2 + 13H_2O = 3CaO{\cdot}CaCl_2{\cdot}16H_2O$$

Эти соли используются, в основном, при пониженных температурах в качестве противоморозной добавки, но известны данные о применении NaCl при 141°С (США), при этом расширение достигается в пределах 0.15%. Недостатками являются ускоренное схватывание, что требует применения замедлителей и возможная коррозия обсадных труб (нужен ингибитор), ввиду того, что добавки являются электролитами. Сульфаты, взаимодействуя с гидроксидом кальция по схеме

$$MgSO_4 + Ca(OH)_2 + 2H_2O = Mg(OH)_2 + CaSO_4 + 2H_2O,$$

образуют малорастворимый гидроксид магния и гипс, которые расширяют цементный камень уже в период кристаллизационного структурообразования, что ведет к его разрушению за счет избыточного давления. Следует отметить, что сульфаты (гипс) используются давно в качестве расширяющейся добавки (строительство и др.), а также при изготовлении портландцементного клинкера. Исполь-

зование же их в качестве самостоятельной расширяющей добавки к готовым цементам при строительстве скважин пока незначительно (сульфат натрия до 5%; США и др.).

5.18.5 Сероводородостойкий расширяющийся тампонажный цемент

Состав,%: 100 — кварцевый песок; 90 — жидкое стекло с ρ=1300 кг/м^3; 15 — кремнефторид натрия (Na_2SiF_6, ТУ 113-08-587-86, инициатор полимеризации и активатор твердения); 4 — полуводный гипс. При этом плотность раствора составляет 1900 кг/м^3. При вводе облегчающей добавки можно получить облегченный раствор, температура применения которого до 100°С. Относительно низкая термостойкость связана с тем, что основной продукт реакции на жидком стекле — гель кремниевой кислоты $Si(OH)_4$, обеспечивающий сероводородостойкость, разлагается при 100°С и выше. В качестве вяжущего можно использовать коррозионностойкие цементы (стр.339), особенно на основе шлаков, термостойкость которых значительно выше.

5.18.6 Расширяющийся гипсоцементный раствор

Гипсоцементный раствор (ГЦР) применяется для цементирования скважин при температурах от -5 до +20°С, позволяющий получить цементный камень с положительным изменением объема, быстрым набором прочности, низким тепловыделением в процессе гидратации (важнейшее условие) и его низкой теплопроводностью. При этом полная теплота гидратации ГЦР составляет всего 103 КДж/кг (у ПЦТ 215 КДж/кг), а теплопроводность в среднем 0.75 Вт/м. град., что в несколько раз ниже, чем у портландцементного камня. Состав рецептуры, %: строительный гипс (алебастр) — 40-60; ПЦТ-I-50, или ПЦТ-II-50, или строительный цемент по ГОСТ10178-76-60-40; хлорид натрия — 2.5-5.0; триполифосфат натрия (замедлитель схватывания и пластификатор) — 0.15-0.5. Вместо триполифосфата натрия можно использовать буру ($Na_2B_4O_4 \cdot 10H_2O$), гексамета-

фосфат натрия $(NaPO_3)_6$, цитрат натрия $(Na_3C_6H_5O_7 \cdot 5.5H_2O)$, лимонную кислоту $(C_3H_4OH)(CO_2H_3)$.

Предел прочности на изгиб через 24 ч твердения должен быть не менее 0.4МПа, на сжатие не менее 1.2МПа, а расширение до 0.6%.

Данный тип раствора широко используется в районах Крайнего Севера, США и Канады.

5.19 НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ ТАМПОНАЖНЫЕ ЦЕМЕНТЫ

Основной причиной применения таких цементов являются условия цементирования, где температура залегающих пород составляет от -5 до +12°С. Мерзлота распространяется до глубины 500 м, в отдельных случаях более 1000 м и характеризуется сплошной и прерывистой льдистостью, где содержание льда составляет от 150-200 кг/м^3 до 125-150 кг/м^3 соответственно. Поэтому основными проблемами при цементировании являются растепление пород за счет избыточной теплопроводности тампонажного раствора и его замерзание, а также циклическое изменение температуры. Известно, что при цементировании ММП температура на устье достигает до 25°С, а после прекращения циркуляции снижается до 9°С, и 5°С через 1 и 3 суток соответственно. Охлаждение цементного кольца по всему интервалу цементирования до 0°С происходит медленно (110-120 сут.), что вполне достаточно для затвердевания тампонажного раствора. В то же время, оттаивание ММП приводит к уплотнению грунта, что вызывает появление как растягивающих, так и сжимающих (ввиду слоистости ММП) осевых нагрузок на обсадные трубы. Поэтому при цементировании обсадных колонн (в первую очередь кондукторов), обязательно полное вытеснение бурового раствора, так как при его замерзании, ввиду длительного простоя, многократно возникает опасность смятия обсадных труб, а расчетный объем тампонажного раствора необходимо увеличивать из-за большого растепления пород. Лучшими вяжущими в данных условиях являются аэрированные тампонажные растворы, глиноземистый и гипсоглиноземистый цементы и обращенные минерализованные эмульсии, но они дороги и достаточно трудоемки. В связи с этим, в прак-

тике работ в данных условиях используются несколько простых рецептур:

— тампонажный портландцемент (желательно ПЦТ-I-50 для низких температур) 50-60%, полугидрат гипса 6-13%, хлорид кальция 6-8%-ный раствор 34%, а по другой рецептуре расход этих компонентов составляет соответственно: 20-30%; 70-80%; 0.5%. Для предотвращения замерзания, в жидкость затворения вводится калийно-щелочной реагент (K_2CO_3 + KOH);

— цемент типа «Норд» состоит из твердого остатка содового производства и шлака доменного производства ферротитана (г. Стерлитамак). При этом во всех случаях возможен ввод облегчающих добавок, а также использование напрягающего цемента.

Основные требования к тампонажным материалам и растворам для низкотемпературных скважин заключаются в следующем:

— способность схватываться и набирать прочность в короткий период, причем она должна быть равна или выше прочности на сжатие многолетнемерзлых пород (ММП) в верхней части (0.7 МПа) и в нижней части скважины (3.5 МПа).

— максимальный период прокачиваемости при предельно сокращенных сроках схватывания.

— высокая вытесняющая способность, низкая фильтрация и нулевой отстой тампонажного раствора, плотность которого должна быть выше плотности бурового раствора как минимум на 100 кг/м^3.

— способность твердеть при минимальном выделении тепла.

— отсутствие усадки и плотный контакт.

— морозостойкость и водостойкость цементного камня.

5.19.1 Гидрофобный портландцемент

Данный цемент (ГОСТ 10178-76) предназначен для использования (хранения) во влажных климатических условиях и при транспортировке его водным путем (районы Крайнего Севера). Отличается от портландцемента пониженной гигроскопичностью, повышенной подвижностью растворов, морозостойкостью. Цемент состоит из портландцемента, в который вводятся гидрофобизирую-

щие добавки: асидолы, асидол-мылонафт и мылонафт по ГОСТ 13302-77, олеиновая кислота или окисленный петролатум от 0.06 до 0.3% (на сух.). Применяются также аминоспирты: диэтаноламин $NH(C_2H_4OH)_2$ и триэтаноламин $NH_2C_2H_4OH$ до 0.5%, кремнийорганические жидкости типа ГКЖ и древесная смола. Образующаяся на поверхности зерен цемента пленка препятствует попаданию влаги, за счет чего увеличивается срок хранения. Следует учесть, что некоторые гидрофобные добавки вызывают вспенивание тампонажного раствора. Существует несколько простых способов, позволяющих легко отличить гидрофобный цемент от обычного.

1. В стакан с водой насыпают щепотку цемента. Гидрофобный цемент распределяется на поверхности воды в виде пленки, а обычный — тонет.

2. 5-10 г цемента разравнивают тонким слоем на сухой поверхности и наносят на этот слой несколько капель воды. На гидрофобном цементе вода остается в виде капель, а в обычный цемент она быстро впитывается.

3. В сухой стакан насыпают (наполовину высоты) цемент и осторожно по стенке стакана, наливают воду. Если цемент гидрофобный, то вода с ним не смешивается, через 1-2 ч ее можно слить, а цемент высыпают на лист бумаги — он остается сухим. Обычный цемент в этих же условиях постепенно впитывает воду, превращаясь в тесто.

5.20 ОБРАЩЕННЫЙ НЕФТЕЭМУЛЬСИОННЫЙ ТАМПОНАЖНЫЙ РАСТВОР

ОНЭТР впервые разработан в 1956 г.(США) и применяется, в основном, при цементировании газовых скважин, пробуренных с промывкой эмульсиями второго рода (вода в масле) с целью сохранения естественной проницаемости продуктивного пласта, качественного цементирования, а также для предотвращения растворения солей калийно-магниевого типа и смятия обсадных колонн. Необходимость применения ОНЭТР вызвана недостатками тампонаж-

ных растворов на водной основе, способствующих растворению солей за счет осмотических перетоков, которое наступает при 20°С через 3-4 суток, а при 60°С — через 24 часа, и не дающих контакта цементного камня с обсадной колонной и стенками скважины, покрытых гидрофобной пленкой раствора битума и ПАВ. ОНЭТР представляет собой гидрофобную эмульсию второго рода, в которой внешней средой является дизельное топливо, загущенное мылами органических кислот или смыленными асфальтенами битума, а внутренней фазой — частицы цемента, смоченные водой, и эмульгированные капельки воды. ОНЭТР состоит из следующих компонентов:

— *дизельное топливо* — жидкая основа ГОСТ305-82, в которой взвешены остальные компоненты. Расход составляет 35-40% на 1м^3 ОНЭТР;

— *битум высокоокисленный* представляет собой черный порошок с ρ=0,99 г/см^3, получаемый путем окисления кислородом воздуха гудронов нефти и состоящий из асфальтенов 27-51%, масел 38-51%, смол 12-35%. Применяется для регулирования фильтрации и структурно-механических свойств буровых (см.гл.3) и тампонажных растворов на углеводородной основе при его добавке 15-20% и 7-9% соответственно. При этом битум удлиняет сроки схватывания и повышает вязкость эмульсий, без добавок которого фильтрация эмульсии увеличивается с «0» до 10 см^3 и уменьшаются сроки загустевания. Причем, при температуре в скважине до 90°С можно использовать любые сорта битума, а выше — только высокоокисленный. В растворах на водной основе битум способствует снижению фильтрации в 2 раза и обвалов пород в 1.6 раза, предупреждает полностью дифференциальные прихваты, оказывает смазочное действие и увеличивает структурно-механические свойства. Механизм снижения обвалов пород заключается в том, что содержащиеся в битуме активные асфальтеновые комплексы осаждаются на глинистых частицах, покрывая их тонкой слабопроницаемой (для воды) пленкой, ограничивающей осмотический переток воды из бурового раствора в глинистые породы. При этом битум применяется в виде раствора в дизельном топливе (нефти) 10-15%-ной концентрации при его добавке до 2% (на сух.). Добавка 25% негашеной извести к порош-

кообразному битуму (0.5% от объема раствора) уменьшает время его диспергирования в 2 раза. При повышенных температурах раствор битума переходит из коллоидного состояния в истинное, поэтому очень трудно поддерживать структуру бурового раствора. В этих условиях лучше всего использовать органофильный бентонит (см. 4.1.9). Следует учесть, что растворение битума при низких температурах замедленно, поэтому необходимо готовить его в емкостях с обогревом и перемешивателями. Битум высокоокисленный выпускается по ТУ 6-01-1049-84 Херсонским НПЗ, Украина;

— *вяжущие материалы*, в качестве которых можно использовать почти все цементы при температурах выше 40°С, а при 20-40°С только глиноземистый цемент. К лежалым цементам обязательна добавка активаторов (NaOH и др.);

— *вода* необходима для затворения цемента с растекаемостью 18-20 см, при этом для полной гидратации цемента ее расход составляет около 50%, а остальная служит только для подвижности раствора. Для затворения ОНЭТР лучше использовать пресную воду, так как добавка электролитов (NaCl) до 10%, увеличивает время схватывания и понижает прочность цементного камня в 2.5 раза. При увеличении добавки NaCl до 15% возрастает вязкость ОНЭТР и время начала схватывания в 5-6 раз, а прочность снижается в 5 раз. При вводе 1% $CaCl_2$ цементное тесто из портландцемента и шлака при температурах 20-160°С не схватывается в течение трех суток, а при 2% $CaCl_2$ происходит обращение фаз эмульсии. Следует отметить, что имеются другие составы эмульсий, где данные электролиты являются необходимыми составляющими рецептуры;

— *сульфонол* представляет собой алкиларилсульфонат и относится к анионоактивным ПАВ, применяется как эмульгатор в виде 50%-ной концентрации с ρ=1160-1175 кг/м^3 в количестве 2-7% от объема углеводородной эмульсии. При этом недостаток сульфонола ухудшает процессы эмульгирования и водоотделения, избыток — удлиняет сроки схватывания. Выпускается по ТУ 6-01-1280-83 (порошок) и ТУ 6-01-1043-86 (жидкость);

— *сульфоолеин СК* представляет собой сульфированную в присутствии нафталина и глицерина олеиновую кислоту и относится к ани-

оноактивным ПАВ. Его добавка составляет 5-6% от объема эмульсии, в остальном действие в основном такое же, как и сульфонола;

— *эмультал* — маслорастворимое ПАВ неионогенного типа. Добавка 1.5-5.0% при температуре до 100°С, при этом процесс водоотделения отсутствует из-за его высокой активности. Понижает межфазное натяжение (недостаток). Выпускается по ТУ 14-1035-79;

ОП-4 представляет собой производные полиэтиленгликолевых эфиров (оксиэтилированные алкилфенолы) и относится к ПАВ неионогенного типа, растворимых в углеводородной среде. Добавка до 1% в дизельное топливо без битума при температуре 20-75 °С.

Ускорителями сроков схватывания ОНЭТР на основе тампонажного портландцемента, УШЦ, УЦГ, шлака являются Na_2CO_3, Na_2SO_4 и др., замедлителями и ускорителями — винная кислота $C_4H_6O_6$ (ГОСТ 5817-69) и дихроматы натрия и калия ($Na_2Cr_2O_7$ и $K_2Cr_2O_4$) и др., соответственно, в зависимости от их концентрации. При формировании цементного камня нет контракции, так как фильтрация воды в цементном тесте отсутствует. При этом цементный камень ОНЭТР имеет меньшую раннюю прочность по сравнению с камнем на водной основе, но во времени она непрерывно растет (безбитумный ОНЭТР с добавкой ОП-4 имеет высокую раннюю прочность). Цементный камень ОНЭТР термостоек (40-200°С), солестоек и коррозионностоек, так как отсутствуют осмотические перетоки между агрессивной средой и камнем из-за блокировки кристаллов новообразований адсорбционным слоем ПАВ и углеводородной жидкостью. Технология приготовления ОНЭТР заключается в следующем:

готовится коллоидный раствор битума в дизельном топливе (или без битума), с последующей добавкой 75% расчетного количества ПАВ (чаще анионоактивного) и тщательно перемешивается по замкнутой системе. Затем готовится тампонажный раствор на водной основе по стандартной технологии и на первой скорости агрегата вводится в раствор битума (или в дизельное топливо с ПАВ), где при смешивании образуются мыла поливалентных металлов (обращенная эмульсия), стабилизирующие и частично гидрофобизирующие поверхность твердой фазы. После прекращения эмульгирования на

поверхности эмульсии выделяется избыточная вода ввиду того, что ПАВ водорастворим (50-60% от первоначального объема при затворении цемента), которая удаляется насосом агрегата. Выделение воды из эмульсии происходит в результате действия ПАВ и коагуляции, достигаемой вследствие пересыщения системы дисперсной фазой. Затем вводят оставшиеся 25% ПАВ, перемешивают и откачивают в запасные емкости, где он может храниться несколько суток. Механизм длительного хранения ОНЭТР заключается в наличии межфазных пленок и адсорбционно-сольватного слоя на границе раздела фаз, которые блокируют центры кристаллизации и сдерживают рост кристаллов новообразований. При этом переход коагуляционной структуры ОНЭТР в конденсационно-кристаллизационную происходит без обращения фаз, что дополнительно придает системе стабильность и сохранность во времени. Кинетика процесса структурообразования и сопротивление системы напряжению пробоя переменным током, зависит от концентрации ПАВ: чем она меньше, тем быстрее идет процесс структурообразования и наоборот.

Регулирование свойств ОНЭТР

Плотность ОНЭТР повышается тампонажным раствором с утяжелителем, а снижается добавками дизельного топлива или битумного раствора. Вязкость повышается от избыточного содержания и повышенной дисперсности внутренней фазы, высокоокисленного битума, низкой температуры, а снижается от повышенного содержания ПАВ, температуры выше 40°С, добавок дизельного топлива и после хранения в течение нескольких суток. Нормальная растекаемость ОНЭТР с битумом 13-14 см, без битума 18-20 см. Фильтрация снижается добавками битума при использовании сульфонола и сульфолеина СК, а при использовании эмультала — добавками ПАВ. Прочность проверяется через 3 суток при статической температуре и забойном давлении.

Приводим рецептуру органо-минерального тампонажного раствора, стойкого к коррозии:

9ч H_2O + 1ч Т-80(КОМ) + 2% сульфонола + 10-22% NaCl + ПЦТ.

Сущность этого процесса заключается в том, что при контакте цементного камня с H_2S и CO_2, образуется масса из тиосульфатов, осмоленных сульфидов и карбонатов, способная уплотняться в порах и тормозить коррозию.

Состав безбитумных ОНЭТР выглядит так, %, масс.:

Дизельное топливо	19.8	19.52	11.19
Сульфонол НП-3	1.45	—	—
Вода пресная	12.2	28.73	20.34
Эмультал	—	0.29	—
ОП-4	—	—	0.68
ПЦТ-II-100	66.55	57.46	67.79

При использовании сульфонола происходит выделение воды, а эмультала и ОП-4 нет, так как последние водонерастворимы.

Существуют несколько простых экспресс-методов контроля качества тампонажных эмульсий.

Если капля эмульсии при смешивании с водой быстро в ней растворяется, то эмульсия первого рода (масло в воде). Если такая капля опускается на дно и находится там в виде шарика, а при взбалтывании не распускается, то это эмульсия второго рода.

В одну из пробирок, заполненных эмульсией, добавляют краситель — метиленовый синий, растворимый в воде, в другую — краситель судан III, растворимый в углеводородной жидкости. Эмульсия первого рода окрашивается в синий цвет, а второго рода — в красный.

В качестве буферной жидкости чаще всего используется дизельное топливо с добавкой 1.5% сульфонола, или буровой раствор на углеводородной основе, которым велась промывка при бурении, с добавкой 2% сульфонола.

Недостатками ОНЭТР являются возможный рост гидродинамических давлений при спуске обсадных колонн и цементировании, высокая трудоемкость, пожароопасность и токсичность.

Рецептура обратной тампонажной эмульсии с использованием ПАВ типа ОП-4 готовится по стандартной технологии. В дизельное топливо (20%) добавляется 1% ОП-4, перемешивается, затем 25-30% воды, необходимой только для гидратации вяжущего и далее цемент (все добавки от массы цемента). Вместо дизельного топлива возмож-

но использование флотореагента Т-80. При этом буферная жидкость состоит из следующих компонентов, % масс: дизельное топливо 40-60 или Т-80; вода 40-60; ОП-4 — 0.3-1.5%; барит до необходимой плотности.

5.21 БУФЕРНЫЕ ЖИДКОСТИ

Буферные жидкости (БЖ) впервые применены в 1928 г в США и используются перед и после закачивания тампонажного раствора в скважину с целью разделения его с буровым раствором для предупреждения явлений коагуляции, а также более полного вытеснения бурового раствора в затрубном пространстве. При отсутствии БЖ в результате коагуляции в зоне контакта тампонажного и бурового растворов (особенно пресного), давление продавки возрастает в 1.4-1.8 раза при коэффициенте вытеснения бурового раствора всего 0.4-0.6. В настоящее время в мире известны сотни рецептур БЖ, но наиболее часто применяются несколько десятков. По своим физическим свойствам БЖ подразделяются на *низковязкие, высоковязкие* и *вязкоупругие* смеси (ВУС). Большинство применяемых БЖ низковязкие, к ним относятся: вода, водные растворы солей, щелочей, кислот, ПАВ и дизельное топливо, из которых наиболее часто применяется вода (жидкость затворения), обладающая кроме основного назначения, хорошими моющими свойствами и разбавляя буровой раствор, способствует его вытеснению. Применять ее необходимо только в устойчивом стволе скважины при отсутствии неперекрытых глин и солей в разрезе. Недостатками воды как БЖ, является недопустимость ее применения для вытеснения утяжеленных буровых растворов, при утяжелении, вскрытых продуктивных пластах, АВПД и нефтегазопроявлениях.

При цементировании в зоне многолетнемерзлых пород (ММП) применение БЖ на водной основе также недопустимо, ввиду возможного ее замерзания и смятия обсадной колонны. В этих условиях наиболее проста и эффективна БЖ на основе 30%-ного водного раствора диэтиленгликоля и 40 кг/м^3 кварцевого песка с размерами

зерен 0.1-0.15 мм, при этом температура ее замерзания составляет -30°С. БЖ на основе водных растворов солей (чаще хлоридов) применяются при наличии в разрезе солей, при этом плотность их растворов может достигать 1200-1600 кг/м^3. Кроме этого, происходит обезвоживание (явление осмоса), уплотнение и снижение объема глинистой корки, что способствует снижению давления продавки и высокому качеству цементирования. БЖ на основе растворов щелочей, углекислых и фосфорных солей щелочных металлов (каустическая и кальцинированная сода, фосфаты и т.д.), кроме основного назначения, разрушают периферийную часть глинистой корки, способствуя образованию прочного контакта цементного камня с породами. Недостатками этих БЖ является возможное взаимодействие с тампонажным раствором и преждевременное его загустевание, а также полное обнажение проницаемых пластов с потерей жидкости затворения. Этот же недостаток присущ растворам кислот (соляной, сульфаминовой и др.). Кроме этого, БЖ на основе водных растворов кислот и солей, являясь электролитами, не могут быть использованы в скважинах, где тампонажные растворы не поднимают до устья, так как оставаясь в контакте с обсадными трубами будут способствовать интенсивной коррозии металла.

БЖ на основе дизельного топлива и маловязкой нефти используются в основном для разделения и вытеснения растворов на углеводородной основе (РНО, эмульсионные). При этом они (особенно дизельное топливо) способствуют турбулизации потока и как следствие, повышают степень вытеснения раствора. При вытеснении утяжеленных РНО для повышения стабильности БЖ вводится известь, ПАВ (сульфонол), утяжелитель. При разделении и вытеснении эмульсионных тампонажного и бурового раствора допускается использовать БЖ на основе водного раствора ПАА, поваренной соли и ПАВ (эмультала). Эти БЖ недопустимо использовать при наличии в скважине тампонажных и буровых растворов на водной основе, так как углеводородная пленка препятствует образованию контакта цементного камня с металлом и породой ввиду разнополярности жидкостей.

Высоковязкие утяжеленные БЖ используются только при промывке скважин утяжеленными буровыми растворами для предотв-

ращения снижения гидростатического давления и выпадания утяжелителя. В качестве таких БЖ применяются водные растворы высокомолекулярных полимеров с добавкой утяжелителя и глинопорошка (для повышения стабильности). При этом чаще всего используется полиакриламид (ПАА) в соотношении с водой 6:1 и барит до необходимой плотности. Стабильность системы достигается регулированием соотношения ПАА и воды. При повышении плотности содержание воды увеличивается, а ПАА уменьшается, при уменьшении плотности — наоборот. Эта рецептура может применяться только при температуре не более 60°С, так как большинство полимеров при повышенных температурах разжижаются и подвергаются частичной или полной термоокислительной деструкции.

К высоковязким относятся также буферные порошкообразные концентраты марок БП-100 и БПС-150, состоящие из 88,5% лигнина (отход гидролизной промышленности), 10% кальцинированной соды, 1.5% КМЦ-600 и 0.3% НТФ (для БПС-150). Водные растворы этих концентратов могут утяжеляться с 1050 до 2000 кг/м^3, так как имеют низкую фильтрацию и применяются при температурах до 100 и 150°С соответственно. При этом БП-100 готовится на пресной воде, а БПС-150 также на минерализованной по NaCl. Недостатками данных материалов являются смерзание при температуре -20°С ввиду высокой исходной влажности (55%). Поэтому их приготовление лучше производить в гидромешалке при водосмесевом отношении 1:3, так как шнеки смесителя забиваются. Вязкоупругие смеси (ВУС) являются наиболее эффективными БЖ для разделения жидкостей, удаления бурового раствора и шлама из каверн, а также ликвидации поглощений до 10-15 м^3/час и заколонных проявлений. Важной особенностью ВУС является проявление упругих свойств при сдвиговых деформациях (течении), которые препятствуют ее перемешиванию с разделяемыми жидкостями при минимально допустимой скорости восходящего потока, где ее разрушение незначительно. ВУС состоят из концентрированных растворов высокомолекулярных полимеров или полиэлектролитов с добавкой сшивающих агентов (солей Ca, Mg, Al и др.), наполнителей, утяжелителей или без них. Из многолетней практики установлено, что ВУС лучше прока-

чивать при подготовке ствола скважины к спуску обсадной колонны, а разделение жидкостей при цементировании производить с использованием низковязких БЖ.

Эффективность БЖ можно оценивать по разности ее плотности и концентрации твердой фазы до и после прокачки через скважину. Следует отметить, что большинство растворов, полимеров со временем подвергаются деструкции (старению), поэтому готовить ВУС необходимо непосредственно перед применением для предотвращения потери упругих свойств.

Известны десятки рецептур ВУС, но наиболее простыми являются составы с использованием полиакриламида (ПАА), данные о которых изложены ниже.

1. Пресная вода + 0.2-0.5% ПАА (в зависимости от марки).
2. ПАА — 0.2-0.5%
глинопорошок — 7-18%
или местная глина — 50-80%
пресная вода — остальное.
3. Пресный стабилизированный раствор + 0.2-0.5% ПАА.

Технология приготовления ВУС

По любой рецептуре объем ВУС составляет от 5 до 15 м^3, чаще 7-10 м^3. По рецептуре №1 в пресной воде при перемешивании растворяется расчетное количество ПАА до получения условной вязкости 80-200 с и закачивается в скважину. При этом следует учесть, что данная рецептура может применяться только при температуре до 40°С, в крайнем случае до 50°С, так как полимеры акрилового ряда в интервале температур 50-80°С подвергаются разложению и приобретают свойства ньютоновской жидкости (воды). Поэтому применение данной рецептуры ВУС при таких температурах практически бесполезно.

Рецептура ВУС №2 может готовиться двумя способами:

а) готовится расчетный объем глинистой суспензии 7-18% концентрации (или местной глины 50-80% концентрации), в который при перемешивании вводится 0.2-0.5% раствор ПАА и после 15-30 минутного перемешивания ВУС готова к применению;

б) в расчетный объем 0.2-0.5%-ного раствора ПАА вводится при постоянном перемешивании глинопорошок 7-18% до получения однородной вязкоупругой смеси с нетекучим состоянием.

Во втором и третьем способах для уменьшения липкости и адгезии к металлу и породе в готовую ВУС при перемешивании добавляется 0,1-0,25% минеральной соли ($CaCl_2$, $MgCl_2$, NaCl, KCl) в виде водного раствора 10-20%-ной концентрации.

3) В готовый раствор вводится ПАА с вязкостью 80-90 с.

Примеры:

1.Необходимо приготовить 5м^3 ВУС, для чего в мернике цементировочного агрегата или другой емкости, снабженной перемешивающими устройствами (глино- или гидромешалки, АППЖ), готовят 3м^3 глинистой суспензии с вязкостью не менее 200 с (не течет). В другом мернике ЦА готовят 2м^3 0.2-0.5%-ного раствора ПАА с вязкостью 80-90 с (можно 40-45 с) и при перемешивании постепенно вводят в глинистую суспензию. При этом расход компонентов на 5м^3 ВУС составит:

глинопорошок — 210-540 кг;

или местная глина — 1500-2400 кг;

ПАА — 4-10 кг;

$CaCl_2$ — 5-12.5кг;

вода — остальное.

2. При втором способе готовится 0.2-0.5%-ный раствор ПАА с вязкостью 40-50 с, в который при перемешивании постепенно вводится сначала 3-5% глинопорошка до получения однородной массы и только затем остальное расчетное его количество.

В обоих случаях приготовленный ВУС рекомендуется выдержать во времени 1.5-2 часа и только потом применять по назначению. Критерием готовности ВУС является отсутствие остаточной деформации (после снятия нагрузки деформирования структура должна вернуться в исходное положение).

Особенности течения буферных жидкостей

Процесс замещения бурового раствора тампонажным состоит из фазы замещения, наступающей с момента начала течения жидко-

сти и фазы вымыва, которая начинается сразу за фазой вытеснения. Вытеснение бурового раствора в затрубном пространстве наиболее полно происходит при турбулентном режиме течения БЖ. При этом положительная или отрицательная (повышенная или пониженная плотность БЖ по отношению к вытесняемому буровому раствору) на процесс вытеснения и вымыва бурового раствора влияет незначительно. Определяющими физическими характеристиками являются вязкость и режим течения БЖ, поэтому для лучшего вымыва необходимо, чтобы БЖ имела наименьшую вязкость и турбулентный режим течения. В любых условиях БЖ не должны вызывать коагуляцию разделяемых жидкостей и должны быть индифферентны (совместимы) к тампонажному и буровому раствору. Объем БЖ должен составлять от 5 до 15 $м^3$ в зависимости от конструкции скважины. При этом в любом случае 20-30% БЖ смешивается с тампонажным и буровым раствором и только оставшаяся часть выполняет функции вытеснения и вымыва.

При использовании аэрированных тампонажных растворов БЖ также аэрируются. Наиболее часто используются ВУС на основе акриловых полимеров (ПАА, гипан и др.) с добавкой хлорида кальция (быстро набирающие упругие свойства) или сульфата алюминия (2-3%) и хлорида кальция 20% (медленно набирающие упругие свойства), или стабилизированного глинистого раствора.

При использовании ПАА 8%-ной концентрации, его растворяют в пресной воде в соотношении 1:2÷1:4, до получения условной вязкости 150-200 с, добавляют раствор хромпика, перемешивают 5-10 мин. и, в последнюю очередь, растворы солей (сульфаты, сульфиты и т.д.) в виде 10-20%-ной концентрации и при необходимости — наполнитель. Для приготовления $1м^3$ такого ВУС необходимо 200-300 кг 8%-ного ПАА и по 1-6 кг солей.

Во всех случаях, после подбора рецептуры тампонажного раствора, БЖ испытывают на совместимость с буровым раствором, путем смешивания в объемном соотношении 9:1; 1:1; 1:9 при общем объеме не менее 200 $см^3$ и определении растекаемости. Если последняя меньше 12 см, то применение БЖ обязательно.

5.22 РЕГУЛИРОВАНИЕ СВОЙСТВ ТАМПОНАЖНЫХ РАСТВОРОВ

В практике крепления возникает необходимость регулирования свойств тампонажных растворов в очень широких пределах, начиная от гидратационной активности (скорости взаимодействия с водой), кончая коагуляционным и кристаллизационным загустеванием. Впервые такие регуляторы ($CaCl_2$) были применены в 1914 г. в США, а серьезные научные работы начались только в 1943 году.

Как было показано ранее, гидратационная активность регулируется применением состава тампонажных материалов, тонкостью их помола, введением органических и минеральных добавок и гидромеханической активацией. Коагуляционное и кристаллизационное загустевание и твердение регулируется добавками ускорителей и замедлителей, причем первые применяются, в основном, при забойных температурах в скважине до 50°С, а вторые — более 50°С. Фильтрация регулируется полимерами органического и неорганического происхождения, плотность — водоцементным отношением и облегчающими добавками. Основная задача при регулировании свойств тампонажных растворов состоит в управлении продолжительностью индукционного периода (время закачки и продавки) и их структуро-механическими свойствами. На сроки схватывания тампонажных растворов влияет температура. При отрицательной, нулевой и комнатной температуре время сроков схватывания очень велико, особенно в первых двух случаях, и технологически неприемлемо. При повышенных температурах сроки схватывания резко сокращаются, ввиду увеличения скорости реакции гидратации и за счет потери (фильтрации) свободной воды. Давление оказывает меньшее влияние, а с возрастанием его, например, до 60 МПа, сроки схватывания уменьшаются в 2 раза. На сроки схватывания оказывает влияние и удельная поверхность при температуре до 100°С, а при более высокой, это влияние не существенно.

Существует больше сотни регуляторов схватывания, но при температуре до 100°С реально могут применяться несколько десятков,

а при более высокой — всего несколько реагентов. При этом один и тот же реагент может замедлять и ускорять сроки схватывания в зависимости от его дозировки, свойств и типа вяжущего, температуры и состава жидкости затворения, изменяя условия и кинетику выделения гидратных новообразований и контактное взаимодействие между частицами вяжущего. Например, NaCl, является ускорителем схватывания при добавке 3-5% и 0.5-1%, к портландцементу и глиноземистому цементу соответственно, а большие добавки выполняют уже функции замедлителя. Причем даже при наличии 10% NaCl, но с добавкой 2% $CaCl_2$, происходит ускорение схватывания, а при большем содержании $CaCl_2$, отмечается замедление сроков схватывания ввиду избытка электролита. В тоже время добавка 5% NaCl при температуре 95°С является замедлителем схватывания, с другой стороны $CaCl_2$, являясь основным ускорителем схватывания для пресных портландцементных суспензий, в обращенных нефтеэмульсионных тампонажных растворах выполняет функцию замедлителя и т.д. При вводе гидроксида натрия, карбонатов натрия и калия, хлоридов натрия, калия и кальция более 3% снижается прочность цементного камня. Кроме этого, все электролиты вызывают электрохимическую коррозию металла, для устранения которой необходимы добавки ингибиторов, являющихся в большинстве случаев также ускорителями схватывания.

Регуляторы сроков схватывания подразделяются на *физико-химический* и *химический* способы действия. К первому относятся электролиты (соли, кислоты и др.), органические ПАВ (полимеры и др.), готовые центры кристаллизации и структурообразователи (глинопорошки, коллоидно-дисперсный малорастворимый гидроксид кальция, образующийся при гидролизе вяжущего). Электролиты, не участвующие в химических реакциях с твердой фазой и не имеющие одноименного иона с вяжущим и новообразованиями (например, NaCl повышает их растворимость в пресных системах ввиду увеличения ионной силы раствора), ускоряют тем самым гидратацию и твердение тампонажного раствора. Электролиты, имеющие одноименный ион с вяжущим $CaCl_2$, $Ca(NO_3)_2$ и др., снижают растворимость последнего, но одновременно способствуют возникно-

вению большого числа зародышей новой фазы, ускоряя раннее структурообразование в пресных системах.

Механизм действия ПАВ заключается в их адсорбции на активных центрах вяжущего и новообразований, препятствуя контактам частиц и замедляя структурообразование.

Готовые центры кристаллизации, служащие затравками, снижают степень пересыщения жидкой фазы, изменяют направление процесса кристаллизации, препятствуют образованию экранирующих пленок на частицах вяжущего вещества (ускорение сроков схватывания). Структурообразователи, создавая собственную структурную сетку и конденсационно-кристаллизационную структуру, иммобилизуют жидкую фазу и повышают структурно-механические свойства суспензии вяжущего.

Добавки химического действия участвуют в реакциях с вяжущим и новообразованиями (растворимые соли сульфатов, хлоридов, карбонатов, нитратов, нитритов, хроматов), с образованием двойных солей или комплексонов. Наиболее склонны к образованию таких соединений сульфаты (гипс), которые вводятся на заводе для предотвращения быстрого структурообразования (только при В/Ц<0.4). При большем В/Ц гипс и другие добавки наоборот ускоряют процесс структурообразования. При этом основным механизмом ускорения сроков схватывания в первые сутки является повышение скорости гидратации вяжущего, полимеризации новообразований и процесса образования свободной извести, что связано со снижением экранирующей способности пленок ПАВ. Причем эффективность ускорителей тем выше, чем выше валентность катиона. Следует отметить, что при вводе, например, хлоридов кальция и натрия происходит возрастание ранней прочности за счет образования гидрохлоралюминатов кальция. При вводе же сульфата натрия происходит гидравлическое разложение цементных минералов, жидкая фаза насыщается гидроксидом кальция по схеме:

$$Ca(OH)_2 + Na_2SO_4 \rightarrow CaSO_4 \cdot 2H_2O + 2NaOH$$

Полученный гипс отличается увеличенной дисперсностью и более высокой реакционной способностью (по сравнению с гипсом вводимым при помоле) и поэтому увеличивает скорость твердения и раннюю прочность.

Другой вид обменных химических реакций между минеральными новообразованиями и, например, органическими кислотами (нитрилотриметилфосфоновой, оксиэтилидендифосфоновой, борной, виннокаменной, щавелевой, триоксиглутаровой и др.) и солями этих кислот приводит к образованию малорастворимых солей кальция, отлагающихся в виде плотной сольватной оболочки на твердой фазе, снижая поверхностное натяжение на границе с раствором, препятствуя процессу гидратации и полимеризации. Этот процесс часто сопровождается хемосорбцией, в первую очередь, на активных участках поверхности (углы и ребра кристаллов), обладающих большой валентной ненасыщенностью. Самый простой способ замедления сроков схватывания — увеличение В/Ц, например, при добавке бентонитового глинопорошка, но при этом ослабляются коагуляционно-кристаллизационные связи и необратимо снижается прочность цементного камня. Этот механизм применим и для других наполнителей с любой водопотребностью, так как с их вводом снижается концентрация вяжущего и новообразований. Исключением являются инертные (строго говоря, таких не бывает) добавки (гематит, барит, кварцевый песок) с низкой водопотребностью, при вводе которых структурно-механические свойства тампонажных растворов снижаются. При добавке в качестве замедлителей полимеров, не вступающих в химическое взаимодействие с гидроксидом кальция, сильно возрастает вязкость, но предельное динамическое напряжение сдвига увеличивается незначительно, ввиду повышеной вязкости жидкости затворения. Следует учесть, что КМЦ коагулирует при pH>10 и концентрации ионов кальция в растворе >1.0% в пересчете на $CaCl_2$. Другие полимеры, типа гипана, взаимодействуя с гидроксидом кальция, также способствуют повышению вязкости жидкости затворения, но за счет частичного их высаливания, с образованием малорастворимой соли акриловой кислоты, в виде рыхлой резиноподобной массы. Этого явления мож-

но избежать, добавляя вместе с гипаном 0.25-1.0% карбоната натрия (Na_2CO_3), который замедляет поступление ионов кальция из цемента в раствор. Добавка карбоната натрия в жидкость затворения, содержащую поливалентные ионы (Ca^{2+}, Mg^{2+} и др.), может привести к резкому снижению прокачиваемости тампонажного раствора из-за образования дополнительной твердой фазы в виде карбоната кальция и др. При добавке акриловых полимеров совместно с хромпиком в шлаковые тампонажные растворы, термостойкость последних составляет около 200°С. При этом если полимер в «чистом» виде подвергается термоокислительной деструкции, например, при 250°С, то как замедлитель схватывания может применяться только до 120°С, что связано с десорбцией реагента с зерен цемента и переход его в раствор. Поэтому при использовании регуляторов свойств тампонажных растворов необходимо, чтобы предельная температура их применения была на 30-40°С ниже температуры термоокислительной деструкции реагента.

Механизм действия хроматов при повышенных температурах в комплексе с полимерами и полиэлектролитами, обусловливается окислительно-восстановительным процессом между ними, с одновременной их модификацией и повышением эффективности. Необходимо также учитывать, что тампонажные растворы при добавке многих полимеров загустевают уже через 5-20 мин, но не схватываются даже через 5-20 часов. Большая разница во времени между началом и концом схватывания отмечается также при повышенных температурах. При этом чем больше гидроксильных групп (ОН) в замедлителе, тем он эффективнее, а предельная адсорбция молекул химреагентов уменьшается с увеличением их молекулярной массы. Многие замедлители являются одновременно понизителями фильтрации и пластификаторами с различной степенью эффективности и частично защищают зерна цемента от коррозии. Таким образом, использование ускорителей и замедлителей позволяет достичь технологически необходимых сроков схватывания, но несмотря на это, большинство из них снижает конечную прочность цементного камня ввиду изменения кинетики процесса гидратации и твердения. Одним из немногих исключений являются фос-

фоновые комплексоны (НТФ, ОЭДФ-МА), используемые в качестве замедлителей сроков схватывания, эффективность действия которых на свойства тампонажных растворов и цементного камня очень высока.

Регуляторы вязкости (пластификаторы) применяются, в основном, в утяжеленных тампонажных растворах, при низком В/Ц и совместно с понизителями фильтрации. Механизм их действия заключается в диспергировании естественных флокул, образованных частицами цемента и добавками. При этом они адсорбируются на поверхности твердой фазы, которая приобретает одноименный электрический заряд, с возникновением сил отталкивания, преобладающих над вандерваальсовыми силами притяжения, а также уменьшаются внутренние силы трения между частицами, снижается поверхностное натяжение на границе раздела фаз и разрушается коагуляционная структура. Толщина адсорбированного слоя примерно в 100000 раз меньше частицы цемента, что можно сравнить с толщиной спички к высоте 30-этажного дома. Это позволяет снизить критическую скорость восходящего потока в затрубном пространстве, противодавление и нужную гидравлическую мощность цементировочных агрегатов. Молекулярная масса наиболее эффективных пластификаторов составляет 150-1000 ед., при этом суперпластификаторы снижают водопотребность тампонажного раствора на 20-25%, а обычные на 8-10%. Причем различные классы химреагентов по химическому признаку действуют неодинаково. Например, защитные полуколлоиды (ССБ и др.), выполняя пластифицирующие функции, снижают раннюю прочность цементного камня из-за уменьшения скорости твердения и пенообразования. Добавка же суперпластификатора СБ-1 0.35-0,7% (1-2% товарного), или СБ-1 + НТФ, или диэтаноамина (ингибитора) 0.125-0.75% в пересчете на чистый продукт, или ДЭА+НТФ не оказывают отрицательного воздействия на процесс твердения, а газопроницаемость снижается до 0. Механизм ингибирующего действия ДЭА заключается в снижении образования свободного гидроксида кальция в цементном камне. В качестве пластификаторов лучше использовать полиэлектролиты (ССБ, ФХЛС, СБ-1 и др.), а также некоторые за-

Таблица 5.22

Ускорители схватывания и твердения тампонажных растворов

Наименование реагентов	Добавка, % масс.	Температура, °С	Примечание
1	2	3	4
Карбонат калия (поташ)	0,5-2 2-5 до 35	до 20 -10÷0	Для предотвращения быстрого схватывания вводят замедлители Для многолетнемерзлых пород Для предотвращения замерзания раствора при температуре воздуха ниже (-10°С)
Карбонат натрия (кальцинированная сода)	1-5	до 50	Для растворов из малоактивных (белитокремнеземистых, шлаковых) цементов. При добавках до 1,0% — замедлитель. Пластифицирует тампонажные смеси с добавками гипана и полиакриламида (ПАА)
Хлорид калия	до 2 1-4 до 35	до 50 -10÷0	Пластифицирует незначительно Для многолетнемерзлых пород Для предотвращения замерзания раствора при температуре воздуха ниже (-10°С) и крепления солей
Хлорид кальция	До 3 до 8 до 18 до 3,5	до 50 -10÷0 — —	Пластифицирует незначительно в начальный период. При добавке более 3,0% в минерализованные по NaCl тампонажные растворы — замедлитель. При добавке более 5% снижается прочность цементного камня Для многолетнемерзлых пород Для приготовления быстросхватывающихся смесей Для предотвращения замерзания раствора при температуре воздуха ниже (-10°С) и крепления солей.
Хлорид натрия	до 2 1-4 до 35	до 50 -10÷0	Пластифицирует незначительно Для многолетнемерзлых пород Для предотвращения замерзания раствора при температуре воздуха ниже (-10°С) и крепления солей
Диоксид натрия (каустическая сода)	до 0,8	-10÷+20	Для многолетнемерзлых пород
Гидроксид калия (едкое кали)	до 0,8	-10÷+20	Для многолетнемерзлых пород

Продолжение таблицы 5.22

1	2	3	4
Метасиликат натрия (жидкое стекло)	до 5	до 50	Для растворов на основе шлаков и зол
	до 15		Для приготовления быстросхватывающихся смесей. Снижает прочность цементного камня
Сульфат натрия, калия	до 6	до 50	
Триэтаноламин	до 1	до 50	
Аскарит	0,5	до 50	Для цементно-бентонитовых смесей

Примечание. 1 .Все ускорители вводят в жидкость затворения в расчете от массы цемента (смеси).

2.Везде используются растворы из тампонажных портландцементов (реже строительных), кроме случаев, указанных в графе 4.

3.Все ускорители при температурах выше 50°С используются, в основном, для компенсации замедляющего действия пластификаторов и понизителей фильтрации.

4.В качестве ускорителя схватывания можно использовать пластовую воду хлоркальциевого типа, вместо, например, хлорида кальция.

медлители схватывания. Готовый пластифицированный цемент марок 500-11-ПЛ и 500-1-ПЛ выпускается в Москве (АК «Химпэк»).

Понизители фильтрации тампонажных растворов используются при цементировании наклонных и горизонтальных участков ствола скважин, а также проницаемых пластов, реже для создания седиментационной устойчивости (при отсутствии других возможностей) и ремонтно-изоляционных работах. После затворения суспензии ее фильтрация очень велика и достигает от 200 до 700см^3 и более, за исключением аэрированных растворов, где она близка к 0, но с течением времени затухает в результате гидратации цемента. При этом свободная вода в тампонажном растворе составляет 22-27%, и ее фильтрация происходит в момент продавки в затрубное пространство (динамическая фильтрация), а также в статических условиях, когда частицы постепенно гидратируются и раствор схватывается (статическая фильтрация). Особую опасность представляет цементирование проницаемых пластов, где при повышенной скорости отфильтровывания жидкости затворения, пласт закупоривается, а тампонажный раствор преждевременно загустевает и схватывается.

Этот же механизм проявляется и при температуре 100°С и более. Высокая фильтрация может способствовать образованию каналов в затрубном пространстве, заполненных сначала водой, а затем освобождающихся от нее за счет действия эффекта контракции.

Снижение фильтрации можно достигнуть путем уменьшения плотности тампонажного раствора, способствующей меньшему перепаду давления; увеличением удельной поверхности вяжущего и введением тонкодисперсных добавок; снижением В/Ц; повышением вязкости жидкости затворения за счет ввода высокомолекулярных полимеров, или структурообразователей, или полиэлектролитов. При выборе полимера предпочтение следует отдавать химреагенту, вязкость 1%-ного раствора которого наибольшая. При этом акриловые полимеры необходимо использовать в обычных тампонажных растворах при температуре 60-80°С, а в шлаковых при температуре >80°С.Фильтрация в значительной мере зависит от величины В/Ц. Она обратно пропорциональна квадрату удельной поверхности (тонкости помола), количеству и типу наполнителя и вязкости жидкости затворения. Температура и давление существенно не влияют на величину фильтрации, а только на ее скорость в начальный период. При увеличении, например, давления в 10 раз, скорость фильтрации возрастает также в 10 раз. При температуре 75°С фильтрация почти не зависит от давления, перемешивания и условий фильтрования.

Для снижения фильтрации необходимо, чтобы адсорбционный слой был полностью насыщен полимером, а его избыток оставался в дисперсионной среде (жидкости затворения). При этом снижение начальной скорости фильтрации происходит по двум причинам. Во-первых, за счет увеличения сопротивления фильтрационной корки, ввиду адсорбции ионогенных полимеров (гипан, КМЦ и др.) на поверхности твердой фазы, которые уменьшают трение между частицами и их агрегирование, способствуя их уплотнению и получению более сжимаемой фильтрационной корки. Во-вторых, увеличение сопротивления фильтрационной корки происходит за счет задержки молекул полимера в ее порах при отфильтровывании жидкой фазы с повышенной вязкостью. В итоге при использовании высокомолеку-

Таблица 5.22.0

Замедлители схватывания и твердения тампонажных растворов

Наименование реагентов	Добавка, %, масс.	Температура, °С	Примечание
Нитрилотриметилфосфоновая кислота (НТФ)	0.0015-0.1	до 200	Пластифицирует незначительно, повышает прочность цементного камня
Гидроксиэтилидендифосфоновая кислота (ОЭДФК-МА)	0.005-0.1	до 200	тоже
Природная и синтетическая винная кислота (АКК, СВК)	0.05-0.5	до 200	Повышает прочность и растекаемость
Триоксиглутаровая кислота (ТОГК)	0.05-0.5	до 200	Снижает фильтрацию
Борная кислота (БК)	0.08-0.25	до 120	Повышает прочность цементного камня
Гидролизованный полиакрилонитрил (гипан)	0.1-1.0	до 160	Снижает фильтрацию в шлаковых растворах, в портландцементных с добавкой Na_2CO_3
Гипан+дихромат натрия (хромпик)	0.1-1.0 гипан 0.05-0.5	до 200	Снижает фильтрацию и пластифицирует
Лакрис-20	0.2-1.0	до 260	Снижает фильтрацию
Карбоксиметилцеллюлоза (КМЦ)	0.2-2.0	до 130	Снижает фильтрацию, растекаемость и прочность
КМЦ + хромпик	0.2-2.0	до 160	Снижает фильтрацию, пластифицирует незначительно
Модифицированный крахмал	0.2-1.0	до 120	Снижает фильтрацию
Декстрин	0.2-1.0	до 120	Пластифицирует, снижает фильтрацию
Нитролигнин	0.2-1.0	до 120	то же
Хлорид цинка	0.1-5.0	до 220	Снижает фильтрацию
Сульфат меди (медный купорос)	1-8	до 250	то же

Примечание. 1. Все замедлители одновременно пластифицируют и снижают фильтрацию тампонажных растворов с различной эффективностью.

2. При температурах до 100°С используются растворы из портландцемента и его модификаций, выше — из шлаковых, шлакопесчанных цементов и термостойких портландцементов.

Таблица 5.22.0.1

Пластификаторы (регуляторы реологических свойств) тампонажных растворов

Наименование реагентов	Добавка, %, масс.	Температура, °С	Примечание
Сульфит-спиртовая барда (ССБ)	0.2	до 150	Замедляет схватывание. Добавка более 0.5% вызывает вспенивание
Конденсированная сульфит-спиртовая барда (КССБ)	0.1-0.7	до 150	то же
Феррохромлигносульфат (ФХЛС)	0.2-0.6	до 160	Замедляет схватывание
ОКЗИЛ	0.1-0.3	до 130	Снижает фильтрацию
С-3К	0.3-1.0	до 200	Повышает прочность, замедляет схватывание
10-03	0.3-0.8	до 200	то же
Декстрин	0.2-1.0	до 120	Замедляет схватывание, снижает фильтрацию
Гексаметафосфат натрия (ГМФН)	0.1-1.0	до 80	Замедляет схватывание
Нитролигнин	0.2-1.0	до 120	Замедляет схватывание, снижает фильтрацию
Тетраборат натрия (бура)	0.3-1.0	до 150	Замедляет схватывание
ГКЖ-11Н	0.1-0.5	до 75	Ускоряет схватывание

Примечание. Все пластификаторы одновременно замедляют сроки схватывания тампонажных растворов, отдельные снижают фильтрацию с различной эффективностью.

лярных полимеров, снижается начальная скорость фильтрации, но слабо закупоривается фильтрационная корка, а у низкомолекулярных полимеров — наоборот. Следует также учесть, что большинство понизителей фильтрации являются одновременно замедлителями сроков схватывания. Краткая характеристика регуляторов свойств тампонажных растворов приведена в таблицах и в описании (гл.4).

5.22.1 Краткая характеристика некоторых химреагентов

Сульфат натрия Na_2SO_4 — нейтральная безводная натриевая соль серной кислоты, выпускается в виде порошка или гранул с $\rho = 2700$ кг/м^3 по ТУ 21-249-00204168-92. Плохо растворяется при низких

Таблица 5.22.01

Понизители фильтрации тампонажных растворов

Наименование реагентов	Добавка, %, масс	Температура,°С	Примечание
Гидролизованный полиакрилонитрил (гипан)	0.5-1.5	75-160	Замедляет схватывание. При малых добавках (<0.5%) — загустевание
Полиакриламид (ПАА)	0.015-0.5	до 100	Снижает фильтрацию и растекаемость. Замедляет схватывание
Метакриловый сополимер (МЕТАС)	0.2-2.0	100-160	Замедляет схватывание, снижает растекаемость
Карбоксиметилцеллюлоза (КМЦ)	0.5-2.0	75-130	Замедляет схватывание
Модифицированный крахмал	0.2-1.5	до 120	то же
Конденсированная сульфит спиртовая барда (КССБ)	1-2	75-130	Замедляет схватывание, вспенивает
Нитролигнин	0.5-1.5	до 120	Замедляет схватывание, пластифицирует
Бентонитовая глина	10-30	до 100	Замедляет схватывание, снижает прочность
Хлорид алюминия	1-5	до 120	Ускоряет схватывание
Хлорид железа	1-5	до 120	то же
Сульфат железа (железный купорос)	3-15	до 200	Замедляет схватывание портландцементов и ускоряет схватывание шлаковых цементов
Сульфат меди (медный купорос)	1-8	до 200	Замедляет схватывание
Хлорид цинка	1-6	до 200	Очень сильный замедлитель схватывания

Примечание. 1. Большинство понизителей фильтрации замедляют сроки схватывания тампонажных растворов. 2.При выборе понизителя фильтрации предпочтение остается за реагентом с наибольшей молекулярной массой и вязкостью его 1%-ного водного раствора.

температурах (прил. 1), в водных растворах NaCl с повышением температуры растворимость возрастает, а в растворе NaOH 30%-ной концентрации при 25°С и более падает почти до 0. Кроме ускорения сроков схватывания тампонажных растворов, применяется в составе синтетических моющих средств, крашении. Относится 3-му классу токсичности.

Сульфат калия K_2SO_4 — безводная калиевая соль серной кислоты, выпускается в виде гранул с $\rho = 2662$ кг/м^3 по ГОСТ 4145-74. Плохо растворяется при низких температурах. А при -10°С и ниже кристаллизуется в виде осадка $K_2SO_4 \cdot 2H_2O$. Относится к 3-му классу токсичности.

Триэтаноламин $(HOC_2H_4)_3N$ относится к гетерофункциональным соединениям класса аминоспиртов, получаемых при взаимодействии оксида этилена с аммиаком по МРТУ 6-02-916-87. Является жидкостью темно-коричневого цвета с вязкостью 1280 с при 16°С, плотностью 1095-1135 кг/м^3 и pH = 10, хорошо растворяется в воде и спирте. Кроме ускорения сроков схватывания тампонажных растворов, применяется в качестве поглотителя кислых газов (CO_2 и др.), при газоочистке, безвредного смягчителя тканей, ингибитора коррозии, при синтезе солей жирных кислот, являющихся моющими средствами, диспергаторами, эмульгаторами. Относится к 3-му классу токсичности.

Аскарит получается путем смешивания асбеста марок П-6-30, А-6-45, 7-300 и др. с NaOH при Т=200°С. Является сильным ускорителем и повышает прочность цементного камня в 20 раз и более.

Нитрилотриметилфосфоновая кислота (НТФ) $HC_3H_{12}O_9P_3$ представляет собой бесцветный или с зеленоватым оттенком порошок, являющийся производным аммиака и относящийся к фосфорорганическим комплексонам группы аминоалкилфосфоновых кислот. НТФ хорошо растворяется в пресной воде, кислотах, щелочах, нерастворима в органических растворителях, термостойка до 180-200°С и обеспечивает высокую прочность цементного камня. Механизм высокой эффективности НТФ при малых добавках по сравнению с другими замедлителями заключается в том, что одна ее молекула может взаимодействовать одновременно с несколькими активными центрами, способствуя частичному или полному экранированию поверхности твердой фазы. При этом проявляется очень высокая хемосорбционная активность с минералами цемента с образованием прочных хелатных соединений (хелат-клешня). Кроме этого, НТФ применяется в качестве ингибитора набухания (гидрофобизатора) глинистых пород, при добавке 0.03-0.15% частичного понизи-

теля фильтрации и вязкости пресных буровых растворов, особенно при высоких температурах, и повышает термостойкость химреагентов. Лучшее ингибирующее действие оказывают смеси НТФ и ГКЖ-11Н при добавке 0.2-0.5% и 0.3-0.45% соответственно, а также НТФ и алюмокалиевые квасцы $[KAl(SO_4)_2]$ по 0.5% каждого, что связано с проявлением синергетического эффекта. Механизм разжижения заключается в прочном взаимодействии комплексона с катионами металлов Al^{3+}, Ca^{2+} и т.д. глинистых частиц, приводящее к снижению их гидратации, низкой вязкости и СНС. При снижении нетекучей вязкости пресного раствора добавка НТФ составляет 0.03-0.07% и превосходит все существующие понизители вязкости, а при минерализации 1.5% NaCl и нетекучем состоянии — 0.3%, что в последнем случае неэкономично, ввиду высокой стоимости НТФ. Причем, при наличии в растворе глины 10%, добавка НТФ для снижения вязкости составляет до 0.05%, а при содержании глины 20% не помогает даже 1% НТФ. Для усиления разжижающего действия НТФ, ее необходимо комбинировать с хроматами. Для снижения фильтрации растворов НТФ применяется только при температурах от 120 до 180°С, при этом фильтрация в 2-3 раза ниже, чем без НТФ в присутствии 0.5% М-14 и 0.5% КМЦ. Механизм этого явления заключается в заполнении пор фильтрационной корки, что приводит к образованию прочной гидрофильной структуры, устойчивой к повышенной температуре. Добавка НТФ 0.1% снижает фильтрацию глинистой суспензии с 30 до 11 $см^3$ без ввода полимеров, резко снижая расход последних. НТФ препятствует также агрессивному влиянию солей. Так, при температуре 100°С и содержании NaCl 3%, фильтрация глинистой суспензии при добавке 0.1% НТФ снижается в 2 раза, что эквивалентно 0.5% КМЦ-600. Механизм заключается в том, что комплексоны, связываясь с глиной, препятствуют разрушению гидратных оболочек при воздействии электролитов, способствуя сохранению гидрофильности фильтрационной корки. Но при температуре 150°С добавка НТФ в минерализованные буровые растворы приводит к разрушению фильтрационной корки и повышению фильтрации за счет частичной гидрофобизации глинистых частиц. НТФ может использоваться в сухом виде и в виде водного

раствора 10%-ной концентрации при pH=8-8.5, которое создается добавками NaOH или ГКЖ-11Н (КОН вводить недопустимо из-за роста вязкости раствора). При этом максимальное содержание поливалентных катионов в растворе должно быть не более 0.2 г/л. НТФ относится к малоопасным веществам и выпускается по ТУ 6-09-5283-86, АО «Химпром», г. Новочебоксарск, Чувашская республика.

Гидроксиэтилидендифосфоновая кислота МА (ОЭДФК-МА) $C_2H_8C_7P_2$, представляет собой порошок белого цвета с сероватым оттенком, относится к 3-му классу опасности. Механизм действия примерно тот же, что и НТФ, причем оба реагента частично пластифицируют ПЦТ, а ШПЦС — нет. Реагент выпускается по ТУ 6-09-5372-87, АО «Химпром», г. Новочебоксарск, Чувашская республика.

Виннокаменная кислота $C_2H_2(OH_2)\cdot(COOH)_2$, или диоксиянтарная кислота, представляет собой белый порошок с плотностью 1753 кг/м^3. При температуре 0°С в 100 г воды растворяется 115 г, а при 100°С — 343 г. При длительном нагревании выше 180°С кислота разлагается, что можно предотвратить добавкой 0.25-0.5% борной кислоты. Одной из особенностей тампонажных растворов с добавками ВКК при высоких температурах и давлениях является образование плотной корки в верхней части раствора, после чего вся масса раствора быстро затвердевает. Данное явление не опасно и объясняется понижением концентрации реагента в верхней части образца. ВКК не оказывает заметного влияния на растекаемость, но повышает предел механической прочности. Является отходом винного производства, нетоксична. Освоено производство синтетической винной кислоты (СВК), которая по свойствам близка к ВКК. При этом многие производные ВКК являются также эффективными замедлителями схватывания тампонажных растворов.

Триоксиглутаровая кислота HOOC-($CHOH_3$)-COOH относится к группе окси-, аминокарбоновых кислот (как и НТФ, ОЭДФ), выпускается в виде белого с желтоватым оттенком порошка, является эффективным замедлителем сроков схватывания, особенно при повышенных температурах (превосходит смесь ВКК+БК) при значительно меньших добавках. ТОГК получают на гидролизных заводах путем окисления пентозных сахаров в кукурузных кочерыжках,

хлопковой шелухе, рисовой и пшеничной соломе. В качестве заменителя лимонной кислоты $C_3O_4(OH)$-$(COOH)_3$ ТОГК повышает прочность цементного камня в 1.1-2.0 раза больше по сравнению с другими группами замедлителей.

Борная кислота H_3BO_3 выпускается в виде белого порошка с плотностью 1435 кг/м^3 по ГОСТ 9656-87. Растворимость в 100 г воды при температуре 0 и 100°С составляет 2.7 и 39.7г кислоты соответственно. При высоких температурах используется совместно с ВКК, при этом термостойкость смеси достигает 200°С. Относится к 3-му классу токсичности.

С-3К — суперпластификатор, является продуктом конденсации нафталиноксисульфокислот формальдегидом со степенью полимеризации 2-10. Выпускается «Союзпромстрой-комплектом» и АК «Химпэк», г.Москва, в виде жидкости 30%-ной концентрации бурого цвета или порошка желтого цвета по ТУ 254-1298281-031-90. В отличие от некоторых других пластификаторов, являющихся отходами производства и имеющих непостоянные свойства, С-3К целевой продукт химического производства с постоянным составом и обладает очень сильным пластифицирующим действием. Относится к 3-му классу токсичности. Применяется с 1980 г.

10-03 — суперпластификатор, являющийся разновидностью С-3, который получают поликонденсацией нафталинсульфокислоты и меламиноформальдегидных смол. Выпускается в виде слегка маслянистой бурой жидкости, в виде водного раствора 20%-ной концентрации по ТУ 44-3-55-81 в металлических или полиэтиленовых бочках вместимостью 100-200 л. Очень сильный пластификатор тампонажных растворов, относится к 3-му классу токсичности. Хранить необходимо при температуре не ниже -5°С. К этому классу относятся следующие суперпластификаторы: М-1, М-1К; МФ-АР, МКФ-АР по ТУ 69БССР-350-85.

Тетраборат натрия (бура) — $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ (или обезвоженная $(Na_2B_4O_7)$, является продуктом взаимодействия борной кислоты и кальцинированной соды в кипящем водном растворе. Выпускается в виде белого кристаллического порошка с ρ = 1700 кг/м^3 по ГОСТ 8429-87, плохо растворяющегося в холодной воде, а при 100°С 201 г

буры растворяется в 100 г воды, при этом pH равно 9.3. Применяется в качестве пластификатора тампонажных растворов, а также в производстве электровакуумного стекла, эмалей, при пайке и сварке металлов, в косметической и мыловаренной промышленности, в процессах органического синтеза и сельском хозяйстве и др. Относится к 3-му классу токсичности, поставляется в многослойных мешках по 30-40 кг. Хранить необходимо только в закрытой таре, ввиду частичного выветривания на воздухе.

Хлорид алюминия $AlCl_3$ выпускается в виде кристаллов белого или слабожелтого цвета по ТУ 38.302163.89, «Салаватнефтеоргсинтез», Башкортостан. Растворим в пресной и минерализованной воде, гигроскопичен, на воздухе дымит, имеет плотность 2440 кг/м^3. При температуре 80-100°С реагирует с водой, образуя гидроксид алюминия. Кроме понижения фильтрации тампонажных растворов, применяется в нефтеперерабатывающей промышленности в качестве катализатора, очистке нефти и др. Хранится в герметичных стальных баках вместимостью до 200 кг. Относится к 3-му классу токсичности.

Хлорид железа $FeCl_3$ выпускается в виде коричневато-черных кристаллов по ГОСТ 11159-56 или ТУ 6-02-602-70 (отход йодобромного производства), растворим в пресной и минерализованной воде, гигроскопичен, имеет плотность 2804 кг/м^3. При температуре 80-100°С реагирует с водой, образуя гидроксид железа. Кроме понижения фильтрации тампонажных растворов применяется в качестве коагулянта, отвердителя, получения красок, зарядов огнетушителей и др. Хранится в герметичной стальной таре вместимостью 200 кг. Относится к 3-му классу токсичности.

Сульфат железа $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ выпускается в виде кристаллов зеленоватого цвета с синеватым оттенком, по ГОСТ 6981-54, растворим в пресной и минерализованной воде. Кроме понижения фильтрации тампонажных растворов, применяется в сельском хозяйстве, протравы тканей и др. Относится к 3-му классу токсичности.

Хлорид цинка $ZnCl_2$ выпускается в виде гранул и палочек. Хорошо растворим в воде, плотность водного раствора достигает 1962 кг/м^3. Используется для глушения скважин, заготовки утяжелен-

ных тампонажных растворов и в качестве замедлителя сроков схватывания. Кроме этого применяется как осушитель газов благодаря его высокой гигроскопичности. Относится к 3-му классу токсичности. Выпускается ОАО «Химудобрения», г.Чапаевск Куйбышевская обл.

Сульфат меди $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ (медный купорос) выпускается в виде кристаллов синего цвета с плотностью 2284 кг/м^3 и насыпной массой 1020 кг/м^3 по ГОСТ 19347-74. Хорошо растворим в воде любой минерализации, обладает высокой гигроскопичностью. Помимо замедления сроков схватывания, применяется для создания сервовитных пленок в трущихся парах «металл-металл», сельском хозяйстве, в производстве смазок и т.д. Ядовит при попадании в дыхательные пути, относится ко 2-му классу токсичности (см. также гл.4 и приложения).

5.23 МЕТОДЫ ИЗМЕРЕНИЯ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ТАМПОНАЖНЫХ МАТЕРИАЛОВ, РАСТВОРОВ И КАМНЯ

5.23.1 Правила отбора проб

Для анализа любого порошкообразного материала или жидкости необходимо отбирать среднюю пробу, свойства которой не должны отличаться от основной массы вещества. Отбор порошкообразных материалов, сложенных в штабель, производится пробоотборником по правилу «конверта» не менее чем из трех мешков, общей массой не менее 3 кг. Затем в лаборатории пробу высыпают на картон или клеенку, перемешивают, квартуют до получения необходимой массы и просеивают через сито №08 по ГОСТ 6613 с размером ячейки в свету 0.08 мм (для удаления случайных примесей). Пробы жидкостей из цистерн отбираются пробоотборником на расстоянии 20 см от поверхности, в середине и внизу, смешивают, делая среднюю пробу с объемом не менее 2 л, и анализируют. При этом следует избегать распространенной ошибки, когда тампонажный материал проверяют на соответствие ГОСТ или ТУ, и в случае несо-

ответствия «подгоняют» требуемые характеристики с помощью химреагентов, на которые требования стандартов не распространяются. Поэтому анализ тампонажного материала должен проводиться прежде всего на его пригодность к конкретным условиям цементирования. При цементировании пробы тампонажного раствора отбирают из всех приемных бачков через каждые 10 мин, замеряют плотность, сливают в одну емкость (алюминиевые и оцинкованные не применять) и ставят на сроки схватывания.

5.23.2 Определение плотности сыпучих веществ

Плотность тампонажного портландцемента без добавок составляет 3100-3150 кг/м^3, с минеральными добавками 2700-2900 (в зависимости от их количества), ШПЦС-200 — 2600-2700, утяжеленных цементов — до 3500 кг/м^3 Наиболее простой способ определения плотности порошкообразных материалов с помощью волюметра Ле-Шателье-Кандло, представляющий собой колбу вместимостью 100-150 см^3 с длинным узким горлом. В нижней части горла имеется расширение, выше и ниже которого нанесены деления. Перед определением плотности материал высушивают в сушильном шкафу в течение 2 ч (или более) при температуре 110±5°С и затем охлаждают в эксикаторе до комнатной температуры. Плотность порошкообразных материалов определяется в обезвоженных бензине, керосине, соляровом масле, бензоле и т.д., а при определении плотности химически инертных материалов по отношению к воде, допускается использование дистиллированной воды. Для определения плотности волюметр наполняется жидкостью до нулевой отметки и помещается в термостат с температурой 20°С. Оставшиеся на горле колбы и внутри капельки жидкости снимают свернутой в узкую трубочку фильтровальной бумагой. Отвешивается материал 90-100 г (с точностью 0.01 г), высыпается в воронку мелкими порциями до тех пор, пока уровень вытесняемой жидкости не поднимется в горле колбы до деления, соответствующего 20 см^3 или до другого деления вблизи этой отметки. Для удаления пузырьков воздуха и уточнения отсчета прибор несколько раз переворачивается вокруг своей оси.

Оставшаяся часть материала взвешивается на весах и затем производится расчет плотности по формуле

$$\rho = (P_1\text{-}P_2)V\rho_в,$$

где P_1 — масса материала, взятого до опыта, г; P_2 — масса оставшегося материала, г; V — объем жидкости, вытесненной материалом, $см^3$; ρ — плотность воды, $г/см^3$. При этом плотность при повышенной температуре уменьшается, при пониженной возрастает, а при давлении — наоборот.

5.23.3 Определение объемной (насыпной) массы

Насыпная масса определяется в рыхлом и уплотненном состоянии прибором, состоящим из подставки с воронкой, внутри которой сетка с круглыми отверстиями диаметром 1-2 мм. Под воронку устанавливается литровый сосуд, который заполняется до верху цементом (или другим сыпучим веществом) массой 2 кг до образования над сосудом конуса. Затем конус срезается линейкой, сосуд с цементом взвешивается и определяется насыпная масса по формуле:

$$m = \frac{P_2\text{-}P_1}{V},$$

где P_1 и P_2 — масса пустого сосуда и с цементом соответственно, г; V — объем сосуда, л.

При определении *насыпной массы в уплотненном состоянии*, сетку из воронки удаляют, а сосуд постукивают о стол (лучше использовать вибростол) до тех пор, пока он не заполнится. При этом навеска облегчающих добавок с высокой удельной поверхностью (аэросил, древесная мука и др.) берется 1 кг, а утяжелителей (барит, гематит) 2.5-3 кг. *Насыпная масса любого порошка в естественном* состоянии определяется по этой же методике, но без предварительной сушки. Насыпная масса зависит от состава и тонкости помола порошка. В табл. 5.23.3, 5.23.3.1 приведены величины насыпной массы некоторых материалов.

Таблица 5.23.3

Массовая вместимость (т) бункера смесителя в зависимости от насыпной плотности материала

№ пп	Наименование материала	Удельная плотность, кг/м³	Насыпная плотность, кг/м³		Теоретическая вместимость бункера — 14,5м³	
			в рыхлом состоянии	в уплотненном состоянии	в рыхлом состоянии	в уплотненном состоянии
1.	Бентонитовый глинопорошок Махарадзевский	2480	795	1050	11.5	15.2
2.	Глинопорошок Черногорский	2400	810	1070	11.7	15.5
3.	Облегченный цемент ПЦТ III-065-100	2580	780	1140	11.3	16.5
4.	ПЦТ III-065-100 +бентонитовый глинопорошок (ЦБСЗ:1)	2500	825	1100	12.0	16.0
5.	ПЦТ III-065-100 +глинопорошок Черногорский (ЦБСЗ:1)	2470	820	1130	12.0	16.4
6.	Портландцемент Новотроицкий ПЦТ II-100	3110	1100	1480	16.0	21.5
7.	Портландцемент +бентонитовый глинопорошок (ЦБСЗ:1)	2870	1035	1360	15.0	20.0
8.	Портландцемент +глинопорошок Черногорский (ЦБСЗ:1)	2860	1030	1360	15.0	20.0
9.	Барит	4190	2045	2650	29.6	38.4

5.23.4 Подготовка цемента (смеси) и жидкости затворения

Для определения основных физических свойств тампонажного раствора берется от 300 до 800 г и предела прочности (изгиб) от 600 до 1600 г цемента (смеси) в зависимости от В/Ц и количества анализов. Например, при В/Ц 0.5 и 0.9 расход жидкости затворения на 1 кг

Таблица 5.23.3.1

Удельная и насыпная плотность некоторых веществ

Наименование вещества	Удельная плотность, кг/м^3	Насыпная плоность, кг/м^3	Наименование вещества	Удельная плотность, кг/м^3	Насыпная плотность, кг/м^3
Шлак молотый доменный	2650-3000	1150-1190	Хлорид калия	1980	930
Песок кварцевый молотый	2740-2800	1250-1450	Дихромат натрия	2520	1350-1380
Гипс	2310-2330	850	Карбонат натрия	2533	925
Зола ТЭЦ	1950-2200	600-650	Хлорид натрия	2165	892
Трепел	2200-2400	460-480	Сульфат натрия	2698	720
Гильсонит	1070	800	Оксид алюминия	3500-3900	1013
Шлифовальная пыль резинотехнических изделий	1900-2100	350	Гидроксид алюминия	2424	1180
Вспученный перлит	2200-2700	130-260	Сульфат алюминия	2710	550
Сульфат калия	2240-2610	1540	Отход алюминиевой промышленности	2000	230-300
Вермикулит	—	150	Оксид магния	3580	1230
Пемза	2300-2600	30-70	Сульфат магния	1636-1680	677
Аэросил	2360	100-200	Карналлит	1610	1000
Битум окисленный	1070	650	Карбонат кальция	2930	515
Конденсированная сульфит-спиртовая барда	1240-1280	380-400	Оксид железа	5240	1120
Дихромат калия	2654	1360-1400	Сульфат меди	2284	1020

цемента составит 500 и 900 см^3 соответственно. При вводе регуляторов свойств тампонажного раствора, объем жидкости затворения уменьшается на занимаемый ими объем. но при малых добавках их влияние на объем незначительно и практически не учитывается, так как выход раствора почти не меняется.

При цементировании ММП пробы вяжущего и жидкости затворения выдерживаются в холодильной камере до соответствующей

температуры в скважине, где и производится приготовление рецептуры. При невозможности соблюдения последнего условия вводится температурная поправка при определении плотности, а образцы балочек для определения предела прочности во всех случаях выдерживаются при необходимой температуре.

Ниже приводится ряд примеров расчета при подготовке проб вяжущего и жидкости затворения.

Пример 1. Приготовить тампонажный раствор с ρ=1830 кг/м^3 для цементирования скважины с забойной температурой 75°С, при m = 0.5 и добавке НТФ 0.02%. Жидкость затворения — пресная вода, а плотность тампонажного портландцемента — 3120 кг/м^3.

1. Плотность тампонажного раствора рассчитывается по формуле

$$\rho_{т.р.} = \frac{M_ц + M_в}{V_ц + V_в},$$

где $M_ц$, $M_в$ — масса цемента и воды, кг; $V_ц$, $V_в$ — объем цемента и воды, м^3

$$\rho = \frac{300+150}{(300:3\cdot 12)+150} = 1830 \text{ кг/м}^3$$

2. Находим массу цемента

$$q_ц = \frac{V_р}{1/\rho_ц + В/Ц},$$

где $V_р$ — объем раствора, см^3; $\rho_ц$ — плотность цемента, г/см^3; В/Ц — водоцементный фактор, который можно рассчитать по формуле:

$$В/Ц = \frac{\rho_ц - \rho_{т.р.}}{\rho_ц(\rho_{т.р} - \rho_{ж.з})},$$

где $\rho_ц$, $\rho_{т.р}$, $\rho_{ж.з}$ — плотность цемента, тампонажного раствора и жидкости затворения, кг/м^3.

$$q_ц = \frac{246}{1:3.12+0.5} = 300 \text{ г цемента}$$

— из 300 г цемента получается 246 см^3 тампонажного раствора для измерения растекаемости, плотности и сроков схватывания (одно

кольцо). Если в качестве жидкости затворения используются растворы солей, то требуемая масса цемента определяется по формуле:

$$q_ц = \frac{V_р \cdot P_ж}{p_ж/p_ц + Ж/Ц},$$

где $p_ж$ — плотность жидкости затворения, г/см^3.

3. Находим объем жидкости затворения

$$V_ж = q_ц \cdot В/Ц = 300 \cdot 0.5 = 150 \text{ см}^3$$

4. Находим массу НТФ

$q_д = (q_ц \cdot 0.02):100 = 0.06$ г к массе цемента, или $(0.06 \cdot 150):300 = 0.03$ г к объему жидкости затворения. Поскольку такую величину добавки взвесить трудно без большой погрешности, то готовится водный раствор НТФ, например, 0,1%-ной концентрации путем добавления к 500 мг НТФ до 500 см^3 жидкости затворения (в 1см^3 содержится 1 мг НТФ). Отмеряется 60 см^3 (60 мг) данного раствора, доливается жидкость затворения до 150 см^3 при В/Ц= 0.5, до 135 см^3 при В/Ц = 0.45 $(0.45 \cdot 150):0.5 = 135$ и т.д., после чего начинается процесс приготовления пробы. При этом перемешивание производят в лабораторной мешалке путем всыпания цемента в жидкость затворения, или вручную путем постепенного вливания жидкости затворения в пробу цемента в течение 3 мин. (±10с), считая с момента вливания воды. Гидрофобные цементы перемешивают 5 мин. (±10с). После измерения параметров и получения необходимых результатов расход материалов пересчитывается на 1м^3 тампонажного раствора, 1 тонну цемента или 1м^3 жидкости затворения, а также выход раствора из 1 тонны цемента (смеси).

5. Находим расход материалов на 1м^3 тампонажного раствора.

Общая масса материалов — 0.3+0.150+0.00006=0.45006 кг.

Общий объем материалов — 0.45006:1.83=0.2459 л.

Масса цемента

0.3 — 0.2459

x — 1000 x = 1220 кг.

Масса воды

0.150 — 0.2459

x — 1000 x = 610 л.

Масса НТФ
0.00006 — 0.2459
x — 1000 x = 0.244 кг.

6. Находим расход материалов на 1 м^3 жидкости затворения
Масса цемента
0.3 — 0.150
x — 1000 x = 2000 кг.
Масса НТФ
0.00006 — 0.150
x — 1000 x = 0.4 кг.

7. Находим массу НТФ на 1 тонну цемента
0.244 — 1220
x — 1000 x = 0.2 кг.

8. Находим выход раствора из 1 тонны цемента

Масса жидкости затворения $P_ж = V_ж \cdot \rho_ж$

где: $V_ж$ — объем жидкости затворения, м^3; $\rho_ж$ — плотность жидкости затворения, кг/м^3;

$P_ж = 0.5 \cdot 1000 = 500$ кг (добавка НТФ не повлияла на плотность жидкости затворения)

Масса тампонажного раствора $P_{т.р.} = P_ж + P_ц$ где $P_ц$ — масса цемента, кг

$P_{т.р} = 500 + 1000 = 1500$ кг.

Выход раствора $V = P/\rho = 1500/1.830 = 0.82$ м^3/т.

Пример 2. Приготовить тампонажный раствор с $\rho = 1950$ кг/м^3 для цементирования скважины с забойной температурой 40°С, при $m = 0.5$ и добавке $CaCl_2$ — 2%. Плотность жидкости затворения 1170 кг/м^3 (раствор NaCl) и тампонажного портландцемента 3120 кг/м^3.

Решение.

1.Определяем ареометром плотность жидкости затворения с добавкой 2% $CaCl_2$ — 1.191 г/см^3.

2. Находим массу цемента

$$q_ц = \frac{246 \cdot 1.191}{(1.191:3.12)+0.5} = 332 \text{ г} — \text{принимаем } 300 \text{ г.}$$

3. Находим массу $CaCl_2$ $q_д = (300 \cdot 2):100 = 6$ г.

4. Находим выход раствора из 1 тонны цемента

Масса жидкости затворения $P_ж = 0.5 \cdot 1191 = 595.5$ кг

Масса тампонажного раствора $P_{т.р.} = 595.5 + 1000 = 1595.5$ кг

Выход раствора

$$V = \frac{1595.5}{1950} = 0.82 \text{ м}^3/\text{т}$$

(добавка $CaCl_2$ и плотность жидкости затворения не повлияла на выход раствора).

5. Находим расход поваренной соли (NaCl).

По таблице (прил. 9) для получения плотности раствора NaCl с $\rho = 1.17$ г/см^3 необходимо 270 г (кг) соли и добавить воду до 1м^3. В случае добавки NaCl к 1м^3 воды, расход соли составит: масса 1л (м^3) раствора NaCl с $\rho = 1.17$ г/см^3 составит 1170г (кг); расход NaCl на 1л (м^3) раствора составляет 270 гр; отсюда объем воды в 1л (м^3) раствора NaCl составит 1170-270 = 900 см^3 (л). Тогда масса соли, добавляемая к 1л (м^3) воды для получения плотности раствора 1.17 г/см^3, составит

$$\begin{array}{ll} 900 - 270 & \\ 1000 - x & x = 300 \text{ г (кг)}. \end{array}$$

Полученный объем жидкости затворения составит

$V = (300:2.16)+1000 = 1139$ см^3.

Остальные расчеты ведутся аналогично примеру 1.

Пример 3. Приготовить цементно-бентонитовую смесь с $\rho = 1570$ г/см^3 в соотношении 3:1 для цементирования скважины с забойной температурой 40°С, при m = 0.8 и добавке $CaCl_2$ — 2%. Жидкость затворения — пресная вода, тампонажный портландцемент и бентонитовый глинопорошок 300 и 100 г соответственно.

Решение.

Находим объем жидкости затворения

$V = q_ц \cdot В/Ц = 400 \cdot 0.8 = 320$ см^3 (л)

Находим массу цемента на 1 м^3 ЦБС

$$\begin{array}{ll} 0.3 - 320 & \\ q_ц - 1000 & q_ц = 938 \text{ кг}. \end{array}$$

Находим массу глинопорошка на 1 м^3 ЦБС

$$\begin{array}{ll} 0.1 - 0.320 & \\ q_г - 1000 & q_г = 312.5 \text{ кг}. \end{array}$$

Находим выход раствора из 1 тонны ЦБС

Таблица 5.23.4

Выход раствора из 1 т цемента (смеси)

В/Ц	Объем жидкости затворения, $м^3$	Плотность жидкости затворения, $м^3$	Масса жидкости затворения, кг	Масса тампонажного раствора, кг	Плотность тампонажного раствора, $кг/м^3$	Выход раствора из 1т цемента (смеси), $м^3/т$
Пресная вода						
0.45	0.45	1000	450	1450	1859	0.78
0.50	0.50		500	1500	1810	0.83
0.55	0.55		550	1550	1761	0.88
Раствор NaCl с ρ =1090 $кг/м^3$						
0.45	0.45	1090	490.5	1490.5	1910	0.78
0.50	0.50		545.0	1545.0	1870	0.83
0.55	0.55		599.5	1599.5	1818	0.88
Раствор NaCl с ρ= 1170 $кг/м^3$						
0.45	0.45	1170	526.5	1526.5	1983	0.77
0.50	0.50		585.0	1585.0	1940	0.82
0.55	0.55		643.5	1643.5	1888	0.87
Цементно-бентонитовая смесь						
0.65	0.65	1000	650	1650	1650	1.0
0.70	0.70		700	1700	1630	1.04
0.75	0.75		750	1750	1590	1.10
0.80	0.80		800	1800	1570	1.15
0.85	0.85		850	1850	1540	1.20
0.90	0.90		900	1900	1520	1.25
0.95	0.95		950	1950	1500	1.30
1.0	1.0		1000	2000	1490	1.34

Масса жидкости затворения $P_ж = 0.8 \cdot 1000 = 800$ кг.

Масса ЦБС P = 800+1000 = 1800 кг.

Выход ЦБС V = 1800/1570 = $1.15 м^3/т$ (выход раствора увеличился при большем В/Ц).

Остальные расчеты ведутся аналогично примеру 1. В табл. 5.23.4 приводится выход раствора из 1 тонны цемента (смеси) в зависимости от В/Ц и различной плотности жидкости затворения. При этом данные таблицы не учитывают технологические потери (K=1.05), которые фактически всегда больше и связаны, в основном, с конструктивными недостатками цементировочного оборудования, несовершенством существующих способов приготовления и не всегда достаточной квалификацией обслуживающего персонала.

Таблица 5.23.4.1

Плотность тампонажного раствора с применением осреднительной емкости

Плотность раствора, г/см^3	
От агрегатов	Из осреднительной емкости
1-й агрегат 1.52; 1.58; 1.58; 1.54; 1.64; 1.64; 1.65; 1.72; 1.74; 1.64; 1.58; 1.64	1.62; 1.64; 1.64; 1.64
2-й агрегат 1.44; 1.54; 1.52; 1.56; 1.70; 1.70; 1.64; 1.58; 1.62; 1.64; 1.64; 1.64; 1.56; 1.64; 1.58; 1.64	1.60; 1.56; 1.60; 1.60
3-й агрегат 1.70; 1.64; 1.64; 1.42; 1.58; 1.64; 1.68; 1.68; 1.68; 1.66; 1.62; 1.65; 1.66; 1.72; 1.78; 1.70; 1.68	1.66; 1.70; 1.70; 1.70
4-й агрегат 1.52; 1.66; 1.70; 1.60; 1.64; 1.68; 1.64; 1.67; 1.68; 1.68; 1.64; 1.64; 1.70; 1.78	1.64; 1.64; 1.64

В целом потери возникают при загрузке, догрузке и перегрузке цемента из одной смесительной машины в другую; при выходе смесительного устройства на заданный режим работы, когда фактическая плотность тампонажного раствора не соответствует лабораторным данным, и он сбрасывается; при кратковременных отказах цементировочных насосов; по окончании процесса затворения, когда тампонажный раствор из обвязки сбрасывают и т.д. Выход тампонажного раствора уменьшается также из-за меньшей закачки воды, ввиду того, что плотность вспененного тампонажного раствора контролируемая ареометром, занижена. Нормой предусмотрено колебание плотности ±0.05 г/см^3, фактически до ±0.34 г/см^3, а растекаемость по конусу АЗНИИ от 28-30 см до «не течет». Для частичного устранения вышеотмеченных недостатков необходимо применять осреднительные емкости вместимостью не более 10 м^3, которые повышают качество цементирования в среднем на 35%.

Как видно из данных табл., фактическое отклонение плотности тампонажного раствора от агрегатов составило 0.18 г/см^3, а из осреднительной емкости всего 0.04 г/см^3.

В настоящее время в ряде регионов успешно применяются передвижные осреднительные емкости, смонтированные на базе автоцистерн 4ЦР, объемом 9м^3. Раствор перемешивается двумя лопаст-

ными валами, вмонтированными в цистерну. Направление лопастей на каждом шнеке таково, что они создают два встречных потока раствора. Кроме получения заданной плотности тампонажного раствора, включение осреднительных емкостей в схему обвязки цементировочного оборудования дает возможность улучшить условия работы цементировочных агрегатов. Агрегаты, стоящие на отборе приготавливаемого раствора из цементосмесителей, могут работать на повышенных скоростях, так как отсутствует давление в нагнетательном трубопроводе, а агрегаты, откачивающие раствор в скважину, работают под залив, что увеличивает коэффициент заполнения насосов и улучшает режим их работы.

5.23.5 Определение реологических свойств тампонажного раствора

Реология — наука, изучающая законы деформации и текучести различных веществ. Тампонажные растворы представляют собой дисперсные системы, в которых цемент является дисперсной фазой, а вода — дисперсионной средой, от которых зависят все физико-механические характеристики растворов. Тампонажные растворы занимают промежуточное положение между жидкими и твердыми телами, вследствие образования структуры во времени и относятся к упругим вязкопластичным телам, подвергающимся упругой и пластической деформации. При упругой (обратимой) деформации после снятия нагрузки первоначальная форма тела восстанавливается, а при пластической (течение вязких жидкостей) деформации происходит релаксация (равномерное распределение) приложенных напряжений. Для определения реологических свойств вязкопластичных тел чаще всего при нормальных температурах применяется постоянная модель (формула) Шведова-Бингама

$$P = P_o + \eta \frac{du}{dx}$$

где P_o — предельное динамическое напряжение сдвига; η — коэффициент вязкости;

$\frac{du}{dx}$ — градиент скорости сдвига.

Вязко-пластичным называется тело, течение которого начинается после того, как касательные напряжения превысят предельное напряжение сдвига.

Изучение реологических свойств тампонажных растворов в различных условиях необходимо для определения их режимов движения и скоростей восходящего потока в затрубном пространстве, потерь напора и ожидаемых давлений продавки, а также снижения гидродинамического давления на пласты. Вязкость тампонажных растворов изменяется приблизительно в квадратичной зависимости от концентрации вещества, а также зависит от вязкости жидкости затворения. Чем выше эти значения, тем лучше реологические характеристики, но ниже прочность цементного камня (особенно в последнем случае) и мала ранняя турбулизация потока.

Для создания турбулентного режима восходящего потока бурового и тампонажного раствора в затрубном пространстве необходимо соблюдение следующих граничных условий:

$$P_2 \le \frac{P_y}{1.5}; \quad P_3 \le \frac{P_{гр}}{(1.2\text{-}1.5)},$$

где P_2, P_y, P_3, $P_{гр}$ — давление на цементировочной головке, на цементировочное оборудование, на забое и давление гидроразрыва, соответственно. На реологические свойства оказывают значительное влияние соли и электролиты. Например, при добавке 7.5% NaCl наблюдается диспергация цементных частиц, понижающих критическую скорость восходящего потока тампонажного раствора, а при большей добавке — наоборот. Бишофит (особенно насыщенный раствор) вызывает интенсивное структурообразование тампонажного раствора за счет образования конденсированной твердой фазы. При использовании жидкости затворения на основе смеси NaCl и KCl наблюдается синергетический эффект, связанный с их разжижающим действием. Ввод ускорителей Na_2CO_3, $CaCl_2$ и $AlCl_3$ вызывает рост абсолютных значений ПДНС и вязкости за счет образования дополнительной твердой фазы и т.д. Наиболее важной стадией при

цементировании скважин является безопасная закачка и продавка (индукционный период) тампонажных растворов, так как их тиксотропность (способность восстанавливать структурно-механические свойства после разрушения), в отличие от глинистых растворов, не является обратимой. Упругие и тиксотропные свойства тампонажных растворов зависят от В/Ц и ослабевают с его ростом (В/Ц > 0.45), поэтому ими можно пренебречь, а для характеристики реологических свойств достаточно знать пластическую вязкость и предельное динамическое напряжение сдвига (подвижность раствора). Измерения этих характеристик сложны и трудоемки и применяются, в основном, в научно-исследовательских работах, а на практике используются косвенные методы оценки прокачиваемости по растекаемости и с помощью консистометра.

5.23.6 Определение растекаемости

Растекаемость тампонажного раствора определяется с помощью конуса АЗНИИ вместимостью 120 см^3, устанавливаемый на стекло, под которым лежит бумага с концентрическими окружностями, нанесенными через 5 мм. Диаметр наибольшего круга 250 мм, наименьшего 100 мм, для установки конуса диаметр круга должен быть 64 мм. С помощью регулировочных винтов, служащих одновременно и опорами прибора, круг устанавливают в горизонтальном положении. При отсутствии прибора можно использовать обычное стекло толщиной 4 мм, со стороной квадрата 400 мм. Перед проведением испытания внутренняя поверхность конуса и стекло должны быть сухими. Для определения растекаемости берут 300 г цемента, высыпают в сферическую чашку, вливают 150 см^3 воды, энергично перемешивают 3 мин. (±5с), вручную (до 01.01.2000 г.) или на мешалке, заполняют конус до верхнего кольца, резко его поднимают и отсчитывают по шкале прибора или линейке средний диаметр расплыва в двух направлениях.

Параметр растекаемости является всего лишь браковочным показателем, так как он не позволяет моделировать условия скважины, фиксировать изменения подвижности тампонажного раствора

во времени и определять его реологические свойства. Вязкость тампонажных растворов может резко различаться, а растекаемость их будет примерно одинаковой. Но простота контроля подвижности (приблизительно) тампонажного раствора делают его пока незаменимым в практической деятельности предприятий. Кроме того, способность тампонажного раствора к прокачиванию можно определить по сопротивлению, которое он оказывает при перемешивании лопастной мешалкой с помощью консистометров КЦ-3 и КЦ-5. При этом параметр прокачиваемости называется консистенцией тампонажного раствора, которая должна быть не более 20 УЕК (условная единица консистенции, где 1 УЕК = 0.1 Па·с).

5.23.7 Определение плотности

Плотность тампонажного раствора является одной из важнейших его характеристик, от которой зависит гидростатическое давление в скважине, условия вытеснения бурового раствора и давление в насосах в конце цементирования. Плотность зависит от водоцементного отношения и является единственным параметром, контролируемым в процессе цементирования. Колебания плотности указывают на изменение В/Ц, что, в свою очередь, вызывает нежелательное изменение других его свойств. Поэтому предельно допустимые ее колебания составляют ± 0.03 г/см^3. В лабораторной практике для определения плотности используется ареометр типа АБР-2, состоящий из стакана, поплавка, съемного груза и сосуда для воды, а на буровой — параллельно радиоактивными плотномерами непрерывного действия. Перед замером плотности определяют погрешность АБР-2 по воде, и если она существует, то ее добавляют или отнимают от величины плотности тампонажного раствора. Затем тампонажный раствор после определения растекаемости наливается в стакан, не перекрывая две нитки резьбы, закручивается поплавок, прибор обмывается водой от вытесненного избыточного раствора (обязательное условие) и производится замер. При этом с грузом на стакане можно замерять плотность до 1.8 г/см^3, а при большей плотности груз должен быть снят. В случае механического перемешивания при подготовке пробы или при обра-

ботке некоторыми химреагентами (анионоактивные полиэлектролиты); возможно вспенивание тампонажного раствора, которое перед замером необходимо удалить с помощью пеногасителей или помещением пробы раствора в вакуумную камеру.

5.23.8 Определение времени загустевания

Время загустевания тампонажных растворов обычно определяется только при повышенных температурах (>75°С) и в 1.5-5 раз меньше времени начала схватывания по прибору Вика. Временем загустевания является момент, когда кажущаяся вязкость становится невозможной для прокачивания насосными агрегатами. Для его определения используются консистометры КЦ-5 и КЦ-3, техническая характеристика которых позволяет проводить испытания до 90 и 300°С соответственно, частота вращения стакана с пробой, составляет 150±5 об/мин. (допускается 60±2 об/мин.) и давлении атмосферном (КЦ-5) и до 160МПа (КЦ-3). При этом режимы испытаний тампонажных растворов должны соответствовать данным табл. 5.23.8.

Перед испытанием пробы на КЦ-5 необходимо проверить работу всех узлов в холостом режиме, затем налить воду в электробачок на 70 мм ниже верхнего края, заготовить 650 $см^3$ тампонажного раствора, залить его в стакан на 3 см ниже верхнего края, вставить в стакан мешалку и включить электродвигатель и электронагреватель. Общее время на подготовку пробы и прибора должно быть не более 5 минут для КЦ-5 и 10 минут для КЦ-3. Первые показания шкалы фиксируются через 40 минут работы прибора, затем через каждые 20 минут при исследовании новых растворов, а при заданной консистенции отсчеты показаний можно не производить. Время загустевания определяется при достижении консистенции 3Па·с(30УЕК или 30пз), при условном нуле, равном 5УЕК. При использовании КЦ-3 перед началом работы проверяется наличие масла в бачке, чернил в самописце, воды в водяной рубашке, масла в кармане термопары и устанавливается требуемая скорость вращения. Более подробный порядок работы с приборами КЦ-5 и КЦ-3 описан в прилагаемых к ним инструкциях.

Таблица5.23.8

Режимы испытаний тампонажных растворов

Температурная классификация	Температура, °С		Давление, МПа	Время достижения режимных параметров, мин
	Предварительного прогрева автоклава	Режимная		
низкая и нормальная	—	22±2	атмосферное	—
умеренная	—	75±3	то же	—
повышенная	75±3	120±5	40±6	25±3
высокая	75±3	200±5	60±9	60±5

5.23.9 Определение сроков схватывания

Существует простейший способ определения сроков схватывания тампонажных растворов в статических условиях с помощью прибора Вика. Перед началом анализа кольцо прибора и пластинку к нему смазывают тонким слоем солидола или техническим маслом. Затем пробу раствора, оставшуюся после определения растекаемости и плотности, интенсивно перемешивают в течение 30 секунд и заливают в кольцо до верхнего края надставки. Через 1 час после затворения избыток раствора снимают вровень с краями кольца смоченной в воде металлической линейкой и оставляют кольцо при комнатной температуре. Первое погружение иглы прибора в цементное тесто производится не позднее 1 ч 30 мин. при подборе новой рецептуры, в дальнейшем, через каждые 15 мин. При известных сроках начала схватывания, например, 4 ч и стандартных материалах первое погружение иглы прибора производится не позднее 2 ч 30 мин. При испытании быстросхватывающихся смесей первое погружение иглы производится через 30 мин., затем через каждые 10 мин. При использовании нефтецементных растворов, которые не схватываются без доступа воды, выдержка кольца с раствором несколько отличается от стандартного. При температуре 20-75°С кольцо выдерживается в термостате в течение расчетного времени, необходимого для закачки и продавки нефтецементного раствора, затем верхняя пластинка снимается для доступа воды к пробе, и через каждые 15 мин. производится погружение

иглы Вика. Началом схватывания во всех случаях считается время, прошедшее от начала затворения (момент приливания воды) до того момента, когда игла не будет доходить до дна пластинки на 1-2 мм. Концом схватывания считается время от начала затворения до того момента, когда игла будет опускаться в тесто не более чем на 1мм.

Для определения сроков схватывания при температуре выше комнатной, раствор заливают в кольцо без надставки, но с некоторым избытком. Избыток сразу же срезают линейкой, кольцо накрывают металлической или стеклянной пластинкой, смазанной тонким слоем солидола или технического масла, и сверху устанавливают груз. Затем кольцо погружают в водный термостат (высота воды над кольцом не более 2 см) с заданной температурой и производят дальнейшие работы по описанной выше методике. Определение сроков схватывания при температурах более 75°С производится с помощью автоклавов или прибором УС-1, где принцип измерения тот же, что и на приборе Вика.

5.23.10 Определение седиментационной устойчивости

Вследствие сильной развитой межфазной поверхности тампонажные растворы являются агрегативно неустойчивой системой, что приводит к оседанию (седиментации) твердых частиц под действием их силы тяжести или избыточного гидравлического давления с выделением воды вверх. И как следствие, различная прочность тампонажного раствора и проницаемость цементного камня по высоте, образование продольных каналов и водяных «поясов», снижающих герметичность затрубного пространства. При повышенных температурах и давлениях седиментационная устойчивость увеличивается.

Седиментационная устойчивость характеризуется коэффициентом водоотделения и рассчитывается по формуле:

$$K_в = \frac{V_1 - V_2}{V_1} \cdot 100$$

где V_1 и V_2 — первоначальный объем и объем осевшего тампонажного раствора, $см^3$.

Для определения $K_в$ в мерный цилиндр заливают 250 см^3 тампонажного раствора, оставляют в покое на 3 ч и замеряют объем выделившейся жидкости. Если $K_в$ не превышает 2.5%, то раствор считается седиментационно устойчивым.

5.23.11 Определение фильтрации

Скорость фильтрации тампонажного раствора в статических условиях определяется прибором ВМ-6 при давлении 0.1 МПа и комнатной температуре, принцип работы которого описан в разделе 2. В обычном тампонажном растворе вся свободная вода отфильтровывается за время менее 1мин., поэтому нет возможности по шкале прибора получить конечный результат. Для этого используется формула:

$$B_{30} = B_t\, 30/t,$$

где B_{30} — условная фильтрация за 30 мин., см^3; B_t — количество фильтрата за время t, см^3; 30 — время, за которое определена фильтрация, мин.

Аналогичная формула определения условной фильтрации, предложена в США:

$$Q_{30} = Q_t \frac{5.477}{t}$$

Относительная фильтрация тампонажных растворов вычисляется по формуле, %

$$B_{от} = \frac{V_ф}{V_в} 100,$$

где: $V_ф$ — объем фильтрата, выделившегося из 100 см^3 тампонажного раствора, см^3/мин.; $V_в$ — объем воды, содержащейся в 100 см^3 тампонажного раствора, см^3.

Для моделирования фильтрационных процессов в скважине, используется прибор УВЦ-2, техническая характеристика которого позволяет работать при температуре до 250°С и абсолютном давлении (над фильтром) до 100 МПа.

5.23.12 Определение прочности цементного камня

При испытании на изгиб применяют образцы-балочки в виде призм, чаще всего размером 4×4×16 см. Для этих целей форму для изготовления образцов устанавливают на горизонтальной поверхности. Внутреннюю поверхность формы и поддона смазывают тонким слоем солидола или техническим маслом. Чтобы вода не вытекала из-под формы, стенки ее с наружной стороны в нижней части также смазывают. Затем берут 1600 г цемента, 800 г воды, перемешивают в течение 3 мин., и при непрерывном перемешивании разливают в формы в два приема: в первый раствор заливают наполовину высоты формы, штыкуют его для удаления воздуха, а во второй формы заполняют до верхнего края надставки и снова штыкуют. Вместо штыкования лучше применять вибростол. Через 1 час надставку снимают и избыток раствора срезают металлической линейкой. При температуре до 40 С, формы помещают в ванну с гидравлическим затвором на решетку над водой. Через 24 часа после затворения формы с образцами извлекают из ванны, разбирают, образцы маркируют и для дальнейшего твердения погружают в воду с той же температурой. Если цементный камень после выдерживания 24 часов недостаточно затвердел для извлечения образцов из форм, их погружают в воду в формах и извлекают через 48 ч. В отдельных случаях допускается извлечение образцов из форм до истечения 24ч. При температуре от 40 до 100°С формы с образцами покрывают стеклянной или металлической пластинкой, смазанной солидолом или техническим маслом, накладывают маркировку и груз, и погружают в термостат. Через 24 ч формы извлекают, разбирают, образцы маркируют и снова помещают в термостат, при этом уровень воды должен перекрывать поверхность образцов не менее чем на 2 см. По истечении 48+2ч образцы, хранившиеся при температуре до 40°С, извлекают из воды, вытирают насухо и сразу испытывают на приборе МИИ-100 или 2035П-05. Образцы, хранившиеся при температуре до 100°С, после извлечения из воды, охлаждаются в воде при комнатной температуре в течение 2 ч 30 мин., вытираются и испытываются.

5.24 ГИДРАВЛИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ ЦЕМЕНТИРОВАНИЯ

Гидравлический расчет цементирования обсадных колонн преследует цель: определение необходимой суммарной производительности цементировочных агрегатов Q из условия обеспечения максимально возможной скорости восходящего потока бурового и тампонажного раствора в затрубном пространстве V; допустимого давления на цементировочной головке $P_г$ и забое скважины $P_з$ (в интервале пласта с наименьшим градиентом гидроразрыва); выбора цементировочного оборудования и определения продолжительности процесса $t_ц$ в соответствии с проектируемым режимом цементирования. Принимаются следующие граничные условия:

$$P_г \le \frac{P_у}{1{,}5}, \qquad (1)$$

$$P_з \le \frac{P_{гп}}{(1{,}2\text{-}1{,}5)}, \qquad (2)$$

$$t_ц = t_{зак} + t_{пр} + 10 \le 0.75 t_{заг}, \qquad (3)$$

где $P_у$ — допустимое давление на устьевое цементировочное оборудование (цементировочная головка, обвязка и насосы ЦА и др.); $P_{гп}$ — давление гидроразрыва пород на забое скважины или в интервале пласта с наименьшим градиентом гидроразрыва; $t_{зак}$ — затраты времени на приготовление и закачивание тампонажного раствора; $t_{пр}$ — затраты времени на продавливание тампонажного раствора, включая время на получение давления «стоп»; $t_{заг}$ — время загустевания тампонажного раствора. Рекомендуется следующий порядок расчета:

1. Исходя из конкретных геолого-технических условий и промысловой практики цементирования скважин в данном районе принимается предполагаемая величина максимально возможной скорости восходящего потока бурового и тампонажного растворов в скважине (v) к моменту окончания продавки, когда имеют место наиболее неблагоприятные условия с точки зрения гидроразрыва пород.

Максимальное ожидаемое давление на цементировочной головке в соответствии с принятой величиной v составит:

$$P_г = P_{г.с} + P_т + P_к,$$

где $P_{г.с}$ — максимальная ожидаемая разность гидростатического давления в трубах и затрубном пространстве в конце процесса цементирования; $P_т$, $P_к$ — гидравлические сопротивления соответственно в трубах и в затрубном пространстве при принятом значении v.

$$P_{г.с} = 0.1[(L - H)(\rho_{б.р} + \rho_{пр}) + (H - h)(\rho_{т.р} + \rho_{п.р})],$$

где L — глубина скважины (длина обсадной колонны); H — высота подъема тампонажного раствора от башмака колонны; h — высота цементного стакана в колонне; $\rho_{б.р}$, $\rho_{т.р}$, $\rho_{пр}$ — плотность бурового, тампонажного растворов и продавочной жидкости, соответственно.

$$P_т = 82.6\lambda\rho_{т.р} \cdot \frac{Q^2 L}{d_п^5},$$

$$P_к = 82.6\lambda\rho_{т.р} \frac{Q^2 L}{(Д - d_н)^3 \cdot (Д + d_н)^2},$$

где λ — коэффициент гидравлических сопротивлений, для практических расчетов принимаемый равным 0,035; Д, $d_в$, $d_н$ — средневзвешенный диаметр скважины, внутренний и наружный диаметры обсадных труб, соответственно.

$$Q = 0{,}785(Д^2 - d_н^2) \cdot v$$

2. Максимальное ожидаемое давление на забое скважины составит:

$$P_з = P_{г.с}' + P_к,$$

где

$$P_{г.с}' = 0{,}1[(L-H) \cdot \rho_{б.р} + H \cdot \rho_{т.р}]$$

3. Проверяется соответствие расчетных значений $P_г$ и $P_з$ условиям (1) и (2). В случае невыполнения одного из неравенств следует скорректировать величину v и произвести повторный расчет до выполнения заданных ограничений.

4. В соответствии с расчетными значениями Q и $P_г$ выбирается тип цементировочных агрегатов, количество которых (n) определяется из соотношения

$$n = \frac{Q}{q},$$

где q — производительность одного ЦА при давлении $\geq P_г$.

5. Потребное количество цементосмесительных машин (m) определяется в зависимости от соотношения величин расчетного объема тампонажного раствора ($V_{т.р.}$) и внутреннего объема цементируемой обсадной колонны ($V_{в.к.}$).

а) если $V_{т.р.} \geq V_{в.к.}$, то

$$m = \frac{Q'}{q_{см}},$$

где $Q' = nq$ — суммарная производительность ЦА при закачке тампонажных растворов, л/с;

$q_{см}$ — производительность одной цементосмесительной машины, л/с;

б) если $V_{т.р.} \leq V_{в.к.}$, то

$$m = \frac{G}{G_б}$$

где G — суммарная масса тампонажного материала, т; $G_б$ — насыпная вместимость бункера смесителя, т.

6. Определяется продолжительность времени цементирования в соответствии с условием (3). Закачка приготовляемого тампонажного раствора в обсадную колонну, как правило, осуществляется на максимальной скорости работы ЦА. Тогда время закачки определяется по формуле:

$$t_{зак.} = \frac{1000\, V_{т.р.}}{60\, \Sigma q}$$

где Σq — суммарная производительность одновременно работающих ЦА, л. с.

Продавливание тампонажного раствора обычно начинается на максимальной скорости работы ЦА. По мере увеличения высоты подъема тампонажного раствора за колонной давление на головке возрастает и в определенный момент времени возникает необходимость снижения скорости продавливания. Вследствие этого цементирование обсадных колонн в глубоких скважинах заканчивается при работе ЦА, как правило, на II или I скорости.

Общее время продавливания тампонажного раствора определяется из выражения:

$$t_{пр.} = E\frac{V_{пр}i}{Qi}$$

где $V_{пр}i$ — объем продавочной жидкости, закачиваемый на i-й скорости работы ЦА; Qi — суммарная производительность ЦА на i-й скорости работы, л/с. Для определения $V_{пр}i$ решается система уравнений

$$(L-l_2)\rho_{б.р} + l_2\cdot\rho_{т.р} + 10(P_т + P_к) = l_1\rho_{б.р} + (L - l_1)P_{т.р} + 10P_i,$$

$$V_{т.р} = \frac{\pi}{4}(Д_2-d_н^2)l_2-d_в^2(L-l_1),$$

где P_i — допустимое давление на ЦА при работе его на i-й скорости; l_1, l_2 — положения уровней тампонажного раствора в трубах и затрубном пространстве к моменту окончания работы ЦА на i-й скорости.

Обозначив

$$F_1 = \frac{\pi d_в^2}{4} \text{ и } F_2 = \frac{\pi(Д^2-d_н^2)}{4},$$

после решения системы уравнений относительно l_1, получим:

$$1 = \frac{F_2\cdot L}{F_1\cdot F_2} + \frac{10F_2(P_i-P_т-P_к)}{(F_1+F_2)(\rho_{т.р}+\rho_{б.р})} + \frac{LF_1\cdot V_{т.р}}{F_1\cdot F_2}$$

По полученным значениям l_1 для каждой скорости работы ЦА определяются соответствующие величины $V_{т.р}i$.

8. Рецептура тампонажного раствора выбирается с учетом необходимости обеспечения величины $t_{заг}$ согласно условию (3).

Только при ликвидации осложнений мы понимаем отсутствие их технологической и социальной необходимости

Автор

ГЛАВА 6

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ПРЕДУПРЕЖДЕНИЯ И ЛИКВИДАЦИИ ОСЛОЖНЕНИЙ

ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ

Бурение глубоких скважин, в первую очередь поисковых, разведочных и других обусловлено недостаточной определенностью информации о горногеологических условиях, что приводит к осложнениям различного характера, связанным с геологическими и технико-технологическими факторами. К горногеологическим относятся трещиноватость, кавернозность, пористость, устойчивость, литология и тектоника горных пород, наличие пластовых вод, нефти и газа, особенно с аномальными пластовыми давлениями, температурами и сероводородом. К технико-технологическим относятся способ бурения и компановка, тип и параметры бурового раствора, конструкция скважины и материально-техническая оснащенность. С геологическими факторами связаны возможные поглощения, обвалы пород и их пластическая деформация, выбросы пластовых флюидов, которые не поддаются регулированию и в ряде случаев усугубляются несовершенством технологических решений при бурении скважины.

6.1 ПОГЛОЩЕНИЯ

Поглощения являются самым распространенным видом осложнений, затраты календарного времени на ликвидацию которых составляет от 4 до 10 %. Поглощения приурочены, в основном, к карбонатным породам с естественной кавернозностью и трещиноватостью вторичного (экзогенного) и тектонического происхождения, а также песчаникам и некоторым разностям глин, где наблюдаются провалы бурильного инструмента от 0.5 до 4 м и более. Поглощения техногенного характера связаны с гидроразрывом пласта ввиду избыточного гидростатического давления, которое возникает при повышении плотности и реологических показателей бурового раствора, малых зазорах в системе «скважина-трубы» и, как следствие, до-

полнительных гидравлических сопротивлениях. При вскрытии проницаемых пластов нарушается равновесие давлений в системе «скважина-пласт», что может сопровождаться выбросами пластовых флюидов, аномальными пластовыми давлениями (АВПД). Существует несколько классификаций поглощений, наиболее приемлемая из которых приводится ниже:

до 0.5 $м^3$/ч — естественная фильтрация
до 5 $м^3$/ч — незначительное
до 10$м^3$/ч — слабое
до 20 $м^3$/ч — сильное
до 40 $м^3$/ч — полное
> 40 $м^3$/ч — катастрофическое

Для получения характеристик поглощения определяется избыточное давление по формуле:

$$\Delta P = 0.1\rho(H_{ст}-h_c),\ МПа$$

Интенсивность поглощения по формуле:

$$Q = \frac{0.785d^2h_n}{t_n}$$

где ρ — плотность бурового раствора, кг/$м^3$;

$H_{ст}$ — расстояние от устья скважины до статического уровня, м;

H_c — расстояние от устья скважины до середины участка поглощения,м;

d — диаметр колонны (скважины), м;

h_n — величина снижения уровня за время t_n;

t_n — время снижения уровня, мин.

Поскольку поглощающие пласты представлены трещиноватыми, кавернозными и пористыми породами, обобщенный закон фильтрации описывается формулой:

$$Q_c = Q_1 + Q_2 + Q_3 = k_1\sqrt{\Delta P} + k_2\Delta P + k_3\Delta P^2,$$

где Q_c — суммарный расход жидкости, $м^3$/ч;

Q_1, Q_2, Q_3 расход жидкости соответственно для первой, второй и третьей среды, $м^3/ч$;

k_1, k_2, k_3 — коэффициент приемистости соответственно для первой, второй и третьей среды;

ΔP — переменная давления, МПа

Коэффициенты приемистости k_1, k_2, k_3 отражают размеры фильтрационных каналов соответственно: от долей миллиметра до нескольких сантиметров; от десятков микрон до долей миллиметра; от единиц до десятков микрон. Так как движение жидкости по мелкопористым средам очень мало (изоляционные работы не проводятся), то коэффициентом k_3 можно пренебречь. Тогда обобщенный закон фильтрации будет выглядеть так: $Q_c = k_1\sqrt{\Delta P} + k_2\Delta P$. При этом поглощение может быть одновременно в первой и второй среде или в одной из них.

6.1.1 Предупреждение поглощений

Основными мероприятиями по предупреждению поглощений являются:

— уменьшение перепада давления за счет снижения до минимально допустимых значений реологических характеристик (СНС, вязкость), уменьшающих гидродинамические сопротивления и плотность бурового раствора. Для снижения плотности добавляется вода или облегченный глинистый раствор, количество которых определяются по формуле:

$$q = \frac{\rho_1 - \rho}{\rho - \rho_в},$$

где ρ_1, ρ, $\rho_в$ — плотность исходная, требуемая и плотность воды.

— при глубинах до 1000 м и относительно больших кольцевых зазоров в скважине допускается использовать буровые растворы с повышенными реологическими характеристиками, на 50-100 % больше проектных значений.

— уменьшение подачи бурового раствора до 8-15 л/с при одновременном вводе различных наполнителей, размер частиц которых выбирается в зависимости от размеров каналов поглощения:

Размер каналов, мм	Размер наполнителя, мм
0.25 — 1.0	0.1 — 0.5
1.0 — 5.0	0.5 — 2.0
5.0 — 20.0	2.0 — 7.0
> 20.0	> 10.0

При этом оптимальное содержание наполнителей должно быть в пределах 5-7%, обычная добавка волокнистых наполнителей составляет 12-36, максимальная до 145 кг/м^3.

— за 25-50 м до зоны поглощения ограничивается скорость спуска бурильных и обсадных труб до 0.5 м/с и производится плавный пуск насоса при открытом выкиде с вращением бурильной колонны для разрушения структуры раствора.

— при углублении скважины ниже подошвы возможного поглощения не менее чем на 25 м, не допускается применять компановку, увеличивающую гидродинамические сопротивления и уменьшающую зазор между стенкой скважины и бурильными трубами (отбор керна снарядами «Кембрий», «Недра», большая длина УБТ и т.д.)

— в США при первых признаках поглощения поднимается бурильный инструмент на безопасную высоту и производится стоянка без циркуляции до 8 ч. Затем долото возвращается на забой и продолжается бурение. Таким образом, ликвидируется до 50% поглощений. Если эта мера не помогла, то выполняются мероприятия по п.п.1-5.

6.1.2 Ликвидация поглощений

Поглощения возникают при повышении фактических градиентов давления над градиентом возникновения поглощения, т.е. суммой пластового и начального гидростатического давлений, связанных с повышенной плотностью бурового или тампонажного растворов и высокими гидродинамическими сопротивлениями в компановке бурильного инструмента. В этом случае может произойти гидроразрыв пласта, при котором чаще появляются вертикальные трещины, так как боковое напряжение как правило меньше

ше вертикального. Во всех случаях наличие зоны поглощения и его интенсивность определяются по повышенной проходке на долото вплоть до провала бурильного инструмента и снижению уровня бурового раствора в приемных резервуарах, например, на 10 см за 10 мин. Успех тампонажных работ при изоляции поглощающих пластов во многом зависит от знания характеристики поглощающего пласта и эффективности выбранного способа изоляции. Ликвидация поглощений производится путем установки цементных мостов различными тампонажными смесями, вводом (намывом) наполнителей, гидродинамической струйной кольматацией и физико-химическими способами, совмещением перечисленных вариантов, а так же использованием аэрированных буровых растворов, спуском и цементированием специальных перекрывающих устройств. До начала работ по ликвидации поглощения устанавливается необходимая плотность бурового раствора, которая при равенстве гидростатического давления в скважине и пласте определяется по формуле:

$$\rho = 10P_{пл}/H,$$

а для предотвращения дальнейшего поглощения

$$\rho_2 = \rho_1 H_{ст}/H,$$

где $P_{пл}$ — пластовое давление, МПа; H — глубина скважины, м; ρ_2, ρ_1 — требуемая и фактическая плотности, кг/м^3; $H_{ст}$— статический уровень в скважине, м.

Пример. В скважине глубиной 2400 м уровень раствора плотностью 1200 кг/м^3 установился на глубине 2300 м.

$$\text{Искомая плотность раствора } \rho_2 = 1200\,\frac{2300}{2400} = 1150 \text{ кг/м}^3$$

В случае невозможности снижения плотности из-за АВ ПД поглощение ликвидируется одним из перечисленных выше способов.

6.1.3 Тампонажные смеси

Для изоляции поглощения расход тампонажной смеси равен объему скважины против поглощающего пласта и каналов поглощения и определяется по формуле:

$$V_{т.с.} = 0.785d_c/H\alpha,$$

Объем продавочной жидкости определяется по формуле:

$$V_{н.ж} = 0.785d^2_{в.н.}(H_{б.т} - H_{уст}),$$

где d_c — диаметр скважины,м; H — толщина поглощающего пласта, м; α — коэффициент, учитывающий увеличение объема тампонажной смеси для заполнения каналов поглощения (определяется опытным путем). Обычно расчетный объем тампонажной смеси увеличивается в 3-5 раз от объема скважины в интервале поглощающего пласта; $d_{в.н.}$ — диаметр бурильных труб, м; $H_{б.т}$ — глубина установки бурильных труб, м; $H_{уст}$ — установившийся уровень в скважине, м.

Для получения тампонирующих смесей могут использоваться большинство тампонажных цементов «в чистом» виде, или с различными облегчающими и другими добавками, а также множество других рецептур, данные о которых приведены ниже.

6.1.4 Полимерные тампонажные смеси (растворы)

ПТР применяются для ликвидации поглощений, преимуществами которых перед минеральными вяжущими являются способность твердеть при отрицательных температурах, малая плотность, хорошая фильтруемость в пористых средах, низкая проницаемость, высокая адгезия, прочность и стойкость к коррозии цементного камня. В качестве полимеров используется водорастворимые и водонерастворимые смеси. Последние более перспективны, т.к. не вступают во взаимодействие с пластовой жидкостью, благодаря чему сохраняются свойства раствора. Краткие сведения о составах ПТР приведены ниже.

Тампонажная смесь СКМ-19

Состав: мочевиноформальдегидная (карбамидная) смола М-19-62, % объем 99.5-99.97
хлорное железо (отвердитель) в виде 30%-ной концентрации, % объем 0.5 — при 24°С
0.1 — при 50°С
0.08 — при 70°С
0.03 — при 90°С

При этом начало схватывания после перемешивания составляет от 2 до 3.5 часа, а прочность на изгиб от 1.5 до 1.1 МПа в зависимости от температуры. Для улучшения тампонажных свойств вводятся волокнистые и гранулированные упругие наполнители.

Тампонажная смесь ТС-ФА

Состав: фурфуролацетоновый водонерастворимый мономер (ФА), % объем 96.5-99.0
хлорное железо (отвердитель) в виде 30%-ный концентрации, % объем 3.5-1.0

При этом начало схватывания после перемешивания составляет от 1.3 до 3.5 часов при температурах от 100 до 180° С. Вследствие низкой вязкости смеси вводятся волокнистые и гранулированные упругие наполнители, которые частично замедляют сроки схватывания (необходимо увеличить дозу отвердителя).

Тампонажная смесь на основе латекса

Состав: малоконцентрированный латекс (МКЛ) марок СКМС-АРК, ДвхБ-70, ДВМП-10х, СПС-30 и КХП, % масс 44.4
КМЦ для повышения структурообразования, % масс 0.5-1.0
при вводе КМЦ в виде 5%-ной концентрации, % объем 10-20
кальций хлористый для коагуляции латекса, % (от объема латекса) до 3

Технология приготовления смеси заключается в раздельном приготовлении водного раствора МКЛ и хлорида кальция (или других поливалентных солей) с волокнистыми или гранулированными упругими наполнителями (по 120 кг на 1 м^3 латекса), при соотношении 1:1 или 1:2, с последующей закачкой их через тройник ЦА. Для закрепления смеси в пласте сразу закачивается тампонажный раствор с минимально допустимыми сроками схватывания. Эта смесь используется при катастрофических поглощениях, когда другие тампонажные составы не дают положительных результатов. МКЛ выпускают Казанский и Омский заводы СК.

6.1.5 Отверждаемый глинистый раствор

Этот раствор применяется, в основном, при ликвидации поглощений, водопроявлений и ремонтно-изоляционных работах (негерметичность обсадных колонн и др.). Механизм отверждения заключается в том, что некоторые полимеры, введенные в глинистый раствор, под действием температуры (или других факторов) образуют полимерную сетку (реакция неравномерной поликонденсации), в ячейках которой иммобилизуется до 70 % микрокапель бурового раствора от его первоначального объема. ОГР состоит из смолы ТС-10 — 25 %, формалина (отвердитель) 33-37 %-ной концентрации — 15% и глинистого пресного стабилизированного раствора с плотностью 1100-1400 кг/м^3 и pH=9.0-9.5 — остальное. При этом соотношении полимеров и раствора должно быть 1:1.8, температура применения ОГР 5-45°С, а сроки схватывания регулируются величиной pH. При введении ТС-10 в глинистый раствор, обработанный УЩР, необходимо брать равные объемы раствора и смолы во избежание получения малоподвижной массы. При наличии в глинистом растворе поливалентных ионов ТС-10 реагирует с ними, образуя осадок, и отверждения не происходит. Поэтому такие ионы необходимо предварительно связывать кальцинированной содой или фосфатами. Технология получения ОГР заключается в приготовлении смеси ТС-10 и глинистого раствора в емкостях одного ЦА и смеси формалина и глинистого раствора в емкостях другого ЦА, которые смешиваются

в цементированной головке на устье или через тройник ЦА. Недостатками ОГР являются: все компоненты жидкие, низкая температура применения, токсичный формалин, усадка камня под влиянием поливалентных катионов в виду дополнительной сшивки макромолекул полимерного камня. Усадка резко снижается при плотности глинистого раствора более 1200 кг/м^3. Вместо жидкой ТС-10 разработана твердая алкилрезорциновая смола (ТАРС), по ТУ 38-4091-74, состоящая из суммарных смольных фенолов (ССФ) и формалина в соотношении 1:(0.35÷0.45), воды 5-10 %, каустической соды — 10% от массы ССФ. ТАРС применяется в виде водного раствора 25%-ной концентрации.

Другой состав ОГР, снижающий токсичность системы, предусматривает использование вместо формалина карбамидных олигомеров (смол) марок М-19-62, ВК-1, КС-11, КС-68. УКС, КФМТ и ССФ. При этом рецептура такого ОГР выглядит так:

олигомер (отвердитель) — 26-30%, ССФ (ТС-10) — 13-15%, каустическая сода (катализатор) — 3.1-3.5 %, любой буровой раствор (пресный, минерализованный, утяжеленный) — 50% и ускоритель сроков схватывания (гидроксид кальция) — 2-4%. При плотности бурового раствора до 1150 кг/м^3 сроки загустевания уменьшаются, прочность камня увеличивается, а при большей плотности наоборот, из-за недостаточной седиментационной устойчивости. Прочность камня можно повысить добавкой барита (частично вместо глины), или вводом ПАВ, а сроки схватывания регулируются величиной pH, оптимальное значение которого 9-10. Для повышения термостойкости ОГР до 80°С. часть или весь формалин заменяется безвредным уротропином до 10%, регулирование реакционной способности производится добавкой комплексона (капролактама), время загустевания — каустической содой. При этом соотношение компонентов составляет: ССФ (ТС-10) — 100, капролактам — 39.5, 20%-ный раствор каустической соды — 14 масс. ч. В качестве полимерного отверждающего реагента можно использовать буретан, (см.гл.8.3.6), представляющий гидрофильный раствор уретановых предполимеров, который в контакте с технической и пластовой водой, глинистым или тампонажным раствором отверждается , а также полимеры бустиран,

«Хайсел-ОН». Технология ликвидации поглощения с использованием буретана заключается в следующем: собирается компановка (сверху-вниз): бурильные трубы, пакер, сливной клапан от винтового двигателя, контейнер 2 свечи, в которые заливается 400 л буретана и в оставшееся свободное пространство — конталин, переводник с диафрагмой ($P_р$ разрыва ≈ 11 МПа). В процессе спуска в бурильные трубы постоянно заливается вода. После установки пакера в затрубное пространство закачивается вода до сработки пакера (при Р ≈ 3МПа). При повышении давления до 4-5 МПа закрываются боковые отверстия сливного клапана, что обусловливает дальнейшее повышение давления в трубах и разрыв диафрагмы. Время продавки буретана со скважинной жидкостью составляет около 6 мин. (до повышения давления), а время ОЗЦ смеси — 1 час.

6.1.6 Изоляционная смесь на основе биополимера

В качестве биополимера используется отечественный реагент БП-92 (можно другой), рецептура изоляционной смеси с которым выглядит так: БП-92 — 0.005-0.01% + силикат натрия 5-8% + HCl — 0.075% + вода (любая). Термостойкость состава регулируется HCl, а гелеобразование — минерализацией воды и составом компонентов. Здесь биополимер используется только в качестве пространственной арматуры, заполненной активным носителем — гелем кремниевой кислоты, стабилизация которого происходит за счет связывания функциональных групп полисахаридов БП-92 с кремниевой кислотой.

6.1.7 Полиакриламидцементная паста

Предназначена для ликвидации поглощений, которую получают путем смешивания в тройнике ЦА тампонажного раствора, затворенного на водном растворе полиакриламида в одном ЦА, и тампонажного раствора, затворенного на водном растворе хлорида кальция в другом ЦА при соотношении компонентов, масс.ч.: портландцемент — 100, ПАА — 0.15-0.2 (порошк.), хлорида кальция — 3.5; вода — 55-60, кальцинированная сода — 0.01-0.05.

6.1.8 Полиакриламидглинистая паста

Предназначена для ликвидации поглощений интенсивностью до 5 $м^3$/час. Получают ее путем смешивания 5-6 $м^3$ минерализованного глинистого раствора с вязкостью около 45 с. и водного раствора полиакриламида 0,25-0,5 %-ной концентрации в соотношении 3:1 через тройник ЦА. Затем с помощью 2-х ЦА одновременно закачивают через бурильные трубы в зону поглощения. Следует заметить, что использование производных полиакриловой кислоты (гипан, полиакриламид и др.) в рецептурах тампонажных растворов возможно только в виде водных растворов ввиду их интенсивной коагуляции. Механизм коагуляции ПАА и других акриловых полимеров ионами кальция заключается в том, что высокоактивные боковые амидные группы ($CaNH_2$) при взаимодействии с минерализованными системами омыляются в группы (COONa) с выделением аммиака (NH_3) и сшиваются ионами кальция, образуя нерастворимую кальциевую соль полиакриловой кислоты и пастообразное состояние системы.

6.1.9 Изоляционные смеси на основе гипана

При использовании гипана, последний смешивается с глинистым раствором, заготовленным на водном растворе хлорида кальция 7-15%-ной концентрации. Другим вариантом ликвидации поглощения в проницаемых пластах с использованием гипана является рецептура: гипан — 48% (масс.), $MgCl_2$ — 1% (можно другие соли); NaCl — 6.6-9.1%, вода остальное. При этом соотношение гипана и водных растворов солей составляет 1:1. Для приготовления 4 $м^3$ смеси необходимо: 2 $м^3$ 10%-ного гипана (1.05·2.0=2100 кг). Значит, 1% масс равен 2100:48≈44 кг. Тогда масса остальных компонентов равна: $MgCl_2$=44·1.0=44 кг; NaCl=9.1·44=400.9 кг; вода=42.3·44=1861.2 кг.

6.1.10 Термохимический способ ликвидации поглощений

Ликвидацию поглощений в низкотемпературных скважинах (+5 +30°С) можно производить с помощью кристаллизации пред-

варительно нагретого (до 60°С) наверху раствора хлорида кальция, с последующей закачкой его в поглощающий пласт с более низкой температурой. Концентрация $CaCl_2$ должна быть в пределах 100-120 г на 100 г воды, при этом время начала и конца кристаллизации колеблется в пределах 14-35 мин. и 33-60 мин. соответственно. В качестве ускорителей кристаллизации можно применять $FeCl_3$ (0.2%), HCl (0.05%), $BaCl_2$ (0.2%), жидкое стекло и др., в качестве замедлителей кристаллизации — различные ПАВ, хлорид аммония, поваренную соль и др.

6.1.11 Органоминеральные тампонажные смеси

ОМТР применяется для цементирования трещиноватых коллекторов (все тампонажные растворы не проникают в поры пласта) при ликвидации поглощений и изоляции пластовых вод. ОМТР состоит из маловязкой нефти с низкой плотностью или дизельного топлива 40-50%, ПАВ до 1%, остальное — цемент. В качестве ПАВ используются многие вещества, но наиболее распространен растворитель крезол $CH_3C_6H_4OH$, улучшающий подвижность ОМТР и отмыв нефтепродукта. Характерной особенностью ОМТР является несхватываемость при отсутствии воды и длительное хранение (до 5 мес.) при незначительном разделении фаз. Но при смешении ОМТР с водой масса очень быстро теряет подвижность, превращаясь в прочный камень с выделением почти всего количества нефтепродукта. При добавке ускорителей (кальцинированная сода, гипс и др.) получаются быстросхватывающиеся смеси, которые также не схватываются при отсутствии воды. Камень ОМТР сильно разрушается от воздействия серной кислоты 10-25%-ной концентрации.

Разновидностью ОМТР являются солярноцементобентонитовый раствор следующего состава: 1000-1200 кг глинопорошка бентонитового, 300-500 кг цемента, до 1% ПАВ от массы смеси на $1м^3$ дизельного топлива. В данных растворах допускается замена цемента гипсом до 25%, или затворение гипса на дизельном топливе. При смешивании с глинистым раствором образуется тампонажная паста с высокой пластической прочностью.

Другой разновидностью ОМТР является соляробентонитовая смесь, где на 1 м^3 дизельного топлива расходуется 1000-1500 кг глинопорошка бентонитового и до 0.5% ПАВ (крезол и др.) При этом плотность смеси составляет 1100-1300 кг/м^3.

Технология приготовления ОМТР заключается в следующем: в мерники цементировочных агрегатов заливается расчетное количество дизельного топлива, в котором растворяется ПАВ и на этой жидкости затворяется цемент, бентонит или их смесь. При прокачивании через бурильные трубы снизу и сверху обязательно закачивается буферная жидкость — дизельное топливо или нефть по 0.5 м^3. После вытеснения смеси из бурильных труб в затрубное пространство прокачивается буровой раствор до 1 объема смеси.

В случае промывки скважины инвертным эмульсионным раствором, содержащим 95-97% воды, 5-3% дизельного топлива и эмультала (эмульгатор) — 1.0-1.5%, последний также может использоваться для ликвидации поглощений путем добавки в него портландцемента 10-40% или кордного волокна и резиновой крошки по 10-30%.

6.1.12 Гидродинамическая струйная кольматация

Предназначена для ликвидации частичных поглощений до 20 м^3/час в мелко трещиноватых и пористых необваливающихся породах и предупреждения проникновения фильтрата бурового раствора в пласт. В процессе бурения происходит естественная неуправляемая кольматация (закупорка) поровых каналов твердой фазой и фильтратом бурового раствора с образованием глинистой корки и снижение проницаемости в 1.6-22.6 раза, а также поглощение при наличии больших размеров пор и трещиноватости пород. В первом случае контакт цементного камня происходит не с проницаемой породой, а с фильтрационной коркой, что снижает качество цементирования, а во втором случае возникает необходимость ликвидации поглощений.

Механизм струйной кольматации заключается в управляемом разрушении и смыве глинистой корки и закупоривании поглощающих и проницаемых пластов глинистым раствором за счет кинети-

ческой энергии и акустического поля. При этом твердая среда в продуктивный пласт проникает всего на 5-10 мм и при освоении его проницаемость легко восстанавливается. Минимальное время, необходимое для кольматации, составляет 80 мин. Карбонатные породы с высокой проницаемостью необходимо кольматировать сначала при минимальном перепаде давления облегченным раствором, основу которого должна составлять меловая суспензия. При ликвидации поглощения лучше использовать максимальный диаметр насадок 8-15 мм в количестве 1-3 штук для возможного использования волокнистых наполнителей (диспор, СДП, ПАН и др.) Кольматация позволяет изолировать водоносные пласты в продуктивной толще, снижать вероятность прихвата в проницаемом пласте из-за перепада давления и обеспечивать условия для цементирования. Лучший результат кольматация дает при роторном способе бурения и скорости истечения струи из насадок 80-120 м/сек, при подаче инструмента 6-15 м/час, наличии твердой фазы в растворе не менее 20% при вязкости не менее 30с. При этом следует учесть, что размер частиц глинистого раствора составляет от коллоидных до 0.1-10 мкм, поэтому в низкопроницаемые продуктивные пласты они не проникают (из-за высокой вязкости) и кольматация не происходит. Для сравнения размер частиц тампонажного раствора из обычного портландцемента составляет: до 10 мкм — 30-45%, 10-20, 20-30, 30-50 мкм по 10-20% каждой фракции и более 50 мкм — 10-25%. Поэтому кольматацию продуктивных пластов с проницаемостью 1-0.5 мкм^2 необходимо производить безглинистыми полимерсолевыми растворами, дисперсная фаза которых создается искусственно путем комплексообразования между полимерами (КМЦ, крахмал, ПАА и др.) и ионами поливалентных металлов (Fe, Al, Mg и др.) В последние годы используются лучшие способы кольматации — вихревая и волновая. Первая применяется в высокопроницаемых рыхлых породах, при этом часть гидравлической энергии теряется в камере, но глинистые частицы диспергируются (основное отличие от струйной кольматации), за счет чего прочность экрана становится в 2 раза больше.

Волновая кольматация применяется в низко — среднепроницаемых породах. В обоих способах нагнетание струи происходит только

под действием акустического поля, образуемого при вытеснении жидкости из насадок.

6.1.13 Кольматации истинными растворами

К истинным относятся растворы, размер частиц которых меньше 10^{-3} мкм. Они могут быть ионными или молекулярными в зависимости от того, диссоциирует ли растворенное вещество на ионы или остается в недиссоциированном состоянии в виде молекул. Все истинные растворы отличаются гомогенностью состава и отсутствием физической поверхности раздела между растворенным веществом и растворителем.

Они очень стабильны во времени и обладают высокой проникающей (фильтрационной) способностью. Например, жидкое стекло 40-50%-ной, 11-15%-ной и 1-10%-ной концентрации используется для кольматации пор проницаемостью соответственно более 1.0, 0.1-1.0, до 0.1 мкм^2.

Физико-химическая кольматация истинными растворами основана на образовании малорастворимых осадков, являющихся продуктами химического взаимодействия химических реагентов друг с другом, солями пластовых вод или с породой пласта. Электролит выпадает в осадок при соотношении, когда произведение растворимости продукта меньше произведения концентраций ионов с учетом влияния пластовых условий. Например, температура на растворимость солей влияет различно, что объясняется тепловым эффектом растворения. Одни соли при растворении поглощают тепло, другие — выделяют. В первом случае, в соответствии с принципом Ле Шателье, с нагреванием системы растворимость будет увеличиваться, во втором — уменьшаться. Повышенное давление приводит к повышению растворимости многих малорастворимых солей. При этом осадок может иметь аморфное состояние, образуемое оксидами и гидроксидами металлов (Fe, Mg, Al, Ca и др.) и кристаллическое, образуемое солями металлов (сульфаты, карбонаты, фосфаты), причем кольматирующая способность первого на порядок выше.

6.1.14 Наполнители

Впервые наполнители для ликвидации поглощений применили в 40-е годы в США, а в России в начале 60-х годов. За рубежом 90% всех поглощений ликвидируется путем добавки наполнителей, в качестве которых используются отходы производства. Наполнители подразделяются на волокнистые, *гранулированные жесткие и упругие* и *чешуйчатые*. Кроме этого, используется твердая фаза, получаемая химическими методами (коагуляция, конденсация и др.), а также разбухающие наполнители. Большинство наполнителей, закачиваемых в составе тампонажных смесей, позволяет закупорить трещины размером не более 6 мм, а в виде тампонов или при намыве до 20 мм. Волокнистые наполнители применяют при ликвидации всех видов поглощений при их размере 1/2 диаметра поглощающего канала, но в первую очередь, в крупнопористых и трещиноватых породах с размером каналов 3-5 мм. При вводе в комплексе с гранулированными и чешуйчатыми соотношение составляет 1:1:1. Гранулированные жесткие наполнители применяются при ликвидации всех видов поглощений, при этом их размеры должны быть в 3 раза меньше поглощающих каналов. Гранулированные упругие наполнители по своей закупоривающей способности занимают промежуточное положение между волокнистыми и гранулированными жесткими, при этом соотношение к гранулированным жестким составляет от 2:1 до 3:1. Чешуйчатые наполнители применяются при ликвидации поглощений с размером каналов в породах от 2.5 до 30 мм, при этом эффект закупорки выше при их сочетании с волокнистыми и гранулированными наполнителями в соотношении 2:1:1 (при профилактике поглощений такое сочетание не рекомендуется).

При полном поглощении уровень жидкости находится чаще всего в 60-150 м от устья, и сначала вводится крупный гранулированный наполнитель, затем волокнистый и чешуйчатый. При катастрофическом поглощении уровень жидкости находится чаще всего в 150-300 м от устья и, в первую очередь, производится намыв через воронку на устье крупного гранулированного наполнителя при на-

личии информации о размерах каналов до снижения интенсивности на 30% и более. При ее отсутствии вводится сначала мелкий, затем крупный гранулированный, далее другие типы наполнителей 400-500 кг/м^3 и более и цемент 25-50 кг/м^3. Следует отметить, что намыв наполнителей производится при динамическом уровне раствора более 50 м, причем при их большом количестве используется вода, а при закачке отдельных порций тампонов — глинистый нестабилизированный раствор. Если катастрофическое поглощение не ликвидировано с помощью крупных наполнителей, то изоляция такой зоны производится с помощью малоконцентрированных латексов (МКЛ), представляющих собой жидкость белого цвета с р=960-974 кг/м^3. При этом МКЛ коагулируется на поверхности 3 %-ным водным раствором $CaCl_2$ или другими солями в соотношении 1:1 по объему и, в последнюю очередь, закачивается быстросхватывающаяся облегченная (р=1400 кг/м^3 и менее) тампонажная смесь при обязательной установке пакера. В качестве разбухающих наполнителей используются некоторые полимеры, например, полиуретан, который вводится в углеводородную жидкость в количестве до 50кг/м^3 и при добавке воды разбухает, увеличиваясь в объеме в 10 раз.

При использовании любых наполнителей их расход составляет не более 0.15% или до 5 кг/м^3 при турбинном, 0.5-7% или до 35 кг/м^3 при роторном бурении. Поскольку технические средства (цементировочные агрегаты, буровые насосы) могут перекачивать тампонажные смеси с наполнителями размером не более 20 мм, то более крупный наполнитель транспортируется в зону поглощения в контейнере из бурильных труб с разрушаемой диафрагмой внизу и пакером над зоной поглощения.

Краткие сведения о некоторых химреагентах, применяемых при ликвидации поглощений, приведены ниже.

6.1.15 Краткие сведения о химреагентах для ликвидации поглощений

Мочевиноформальдегидные олигомеры относятся к термореактивным (резольным) смолам. Выпускаются марки М-19-62, ВК-11,

КС-68 и др. в виде водных растворов с р=1100-1400 кг/м^3, вязкостью 100-200 с и более, кристаллов и порошка с насыпной плотностью 400-600 кг/м^3. Хорошо растворяются в воде в соотношении 2:1 (М-19-62) и 1:20 (КС-11) и при хранении в открытой таре адсорбируют 12-15% влаги .

Водные растворы МФС могут храниться только при pH>7.5. Стабилизаторами МФС являются соединения, поддерживающие щелочную среду (аммониевые соли органических кислот, бура, карбонат магния и др.). Катализаторами отверждения при температуре 5-50°С, являются хлорное железо, минеральные кислоты, ароматические сульфокислоты (бензол, толуол и др.), аммониевые соли минеральных кислот и др. При температуре 50-165°С могут использоваться органические кислоты (щавелевая, муравьиная, бензойная, лимонная, борная и др.), некоторые соли органических кислот, хлорид магния, сульфаты алюминия и железа. В раствор МФС можно добавить 5-50 % наполнителей минерального и органического происхождения (гипс, силикат алюминия, древесная мука, торф и др.). Во время отверждения, которое составляет 1-3 ч, происходит реакция полимеризации с образованием водопрочного полимерного камня, стойкого к агрессивным средам. Поэтому такие тампонажные смеси можно применять при цементировании продуктивных пластов.

При увеличении содержания МФС (например КС-11) в рецептуре тампонажной смеси уменьшается время начала схватывания, а при снижении — увеличивается в 1,5-2 раза. Для ускорения процесса поликонденсации МФС при низких температурах (0-20°С) вводятся ускорители (лучше $Ca(OH)_2$ до 4%).

МФС не горючи, не взрывоопасны, экологически безвредны, относительно недороги, температура замерзания от 15 до 50°С, срок хранения от 4 ч до 1 года. Выпускаются ОАО «Уралхимласт», г. Нижний Тагил, Свердловской обл.; Тюменский завод пластмасс; ОАО «Химпром», г.Новочебоксарск, Чувашская республика; ОАО «Карболит», г.Орехово-Зуево Московской обл. и др.

Термореактивная смола ТС-10 относится к резорцинофенолформальдегидным олигомерам, выпускается в виде порошка по ТУ 38-10928-79 с растворимостью в воде 1:1 и жидкости по ТУ 6-02-667-76

с р=1160 кг/м^3 и вязкостью по прибору В3-4-40-150с. Применяется при температуре 50-80°С с отвердителем уротропин, формалин с р=1070-1110 кг/м^3 или параформ при их добавке от 5 до 12 % от массы смолы. При этом отвердитель добавляется в воду и смешивается со смолой в соотношении 1:1. Основным недостатком жидкого ТС-10 является резкое загустевание при отрицательных температурах окружающей среды.

Фурфуролацетоновый мономер ФА выпускается в виде жидкости с р=1090-1170 кг/м^3, термостойкость которого 200°С. При приготовлении тампонажной смеси вводится до 10 % гранулированного упругого наполнителя , при этом расход отвердителя увеличивается.

Уротропин (гексаметилентетрамин) — $(CH_2)_6N_4$, низкомолекулярный полиамин жирного ряда, хорошо растворим в воде (45-150 г на 100 г воды) и спирте. Выпускается в виде порошка плотностью 1250 кг/м^3 по ГОСТ 1381-73. Плотность насыщенного водного раствора составляет 1100 кг/м^3, экологически безопасен, гигроскопичен. Не оказывает особо вредного влияния на параметры бурового раствора. Применять лучше с КССБ. При добавке уротропина 0.1-1.0% коррозионная стойкость стали повышается в 25-150 раз. Выпускается АК «ХимПЭК», г.Москва.

Фенол (карбоновая кислота) C_6H_5OH выпускается в виде жидкости (каменноугольный) по ГОСТ 5361-62, кристаллов (каменноугольный технический по ГОСТ11311 — 65 и синтетический по ГОСТ 236-68). Растворимость в воде 800 г/100см^3, ядовит.

Формалин HCHO является водным раствором формальдегида и производится по ГОСТ 1625-75 в виде бесцветной жидкости 33-37%-ной концентрации, при хранении которой образуется небольшой осадок, растворяющийся при температуре не выше 40°С. Хранится в стеклянной или алюминиевой таре при температуре 34-45°С. Токсичен. Выпускается ОАО «Карболит», г.Орехово-Зуево Московской обл. и др.

Хлорное железо $FeCl_3$ выпускается по ГОСТ 11159-65 в виде кристаллов фиолетового цвета с темно-зеленым оттенком и раствора коричнево-красного цвета с р=1300-1550 кг/м^3, что соответствует 50-60%-ной концентрации по ТУМХП 4314-54.

Крезол $CH_3C_6H_4OH$ выпускается в виде бесцветных кристаллов по ГОСТ 11312-65 или жидкости (ПАВ) плотностью 1034-1046 кг/м^3, растворим в органических растворителях. Крезол вводится в нефтепродукт при получении нефтецементных растворов, способствующий их разжижению при повышенных температурах. Примерный состав быстросхватывающейся смеси, кг/м^3: тампонажный цемент — 100; дизельное топливо — 30-40; кальцинированная сода до 60; крезол — 5-10.

Керамзит представляет собой искусственный пористый наполнитель с размером частиц 5-25 мм, объемной массой 300-900 кг/м^3, добавка которого составляет от 3 до 15 % и более от массы цемента. Тампонажный раствор с керамзитом закачивается через воронку на устье скважины. Выпускается по ГОСТ 9757-70.

Силиказоль получают при взаимодействии жидкого стекла и различных коагулянтов (например, соляной кислоты).

БП-92 (симусан) — биополимер, полисахарид, полученный из непищевого сырья — этилового спирта, является аналогом биополимера «эмульсан» (США). В этих полисахаридах имеются остатки высших жирных кислот, поэтому они обладают поверхностной активностью. БП-92 термостоек (100-150°С), солестоек, по загущающей способности не уступает ксантану и склероглюкану, но имеет вид пасты, поэтому неудобен при работе в зимних условиях.

Волокнистые наполнители

Кардное волокно выпускается по ТУ 39-190-88, и имеет длину нитей 10-22 мм, содержание дробленой резины размером до 2 мм не более 30%, 2-7 мм не более 15 %. Является отходом регенератных заводов.

Древесные опилки выпускаются с размером частиц 1-6 мм, насыпной массой 324 кг/м^3, являются отходами деревообрабатывающих предприятий и мебельных фабрик.

Древесная мука выпускается по ГОСТ 16361-87 марок 120, 180, 250, 500 и Т с размером частиц от нескольких до сотен микрон, имеет высоко развитую поверхность и пористость, образованную за счет пустот межволоконных пространств. На поверхности частиц распо-

ложены тончайшие волокнистые ответвления (фибриллы), способные структурироваться с другими частицами за счет их физического взаимодействия. Применяется также для повышения нефтеотдачи и изоляции притока воды. Выпускается ОАО «Крона», ст.Шахунья, п.Вахтангский, Нижегородской обл.

Техническая кошма перед использованием разрыхляется до частиц необходимых размеров. Выпускают предприятия строительных материалов.

Улюк волокнистый перед использованием разрыхляется до необходимых размеров. Является отходом хлопкоперерабатывающих заводов ГОСТ 6015-72.

Наполнитель текстиль прорезиненный (НТП) выпускается по ТУ 38-306-18-79 с размером частиц не более 5 мм — 85%; 5-25 мм — 10%; 25-30 мм — 5%, выпускается предприятием «Красный треугольник», г. Санкт-Петербург.

Асбест выпускается асбестовыми предприятиями по ГОСТ 12871-93Е. Используются низкосортные марки А 6-45; П 6-30; К 6-30; 7-300.

Кожа-«горох» является отходом обувных и кожевенных предприятий, размер частиц до 10 мм.

Хромовая стружка является отходом кожевенных предприятий. Толщина 0.5-1 мм; длина до 150 мм; ширина до 10 мм.

Гранулированные жесткие наполнители

Ореховая скорлупа является отходом при переработке орехов. Размер частиц 2-18 мм; плотность 1600 кг/м^3

Щебень и песок из пемзы, вспученного перлита выпускаются предприятиями строительных материалов в дробленом виде с насыпной массой соответственно: 500-600 кг/м^3; 1200кг/м^3; 75-250 кг/м^3.

Гравий и песок из керамзита, трепела, диатомита выпускаются предприятиями строительных материалов в дробленом виде с насыпной массой соответственно: 300-500 кг/м^3; 500-1000 кг/м^3; 425-1000 кг/м^3.

Гермопор представляет собой продукт переработки шелухи какао-бобов, который производится в виде тонко дисперсного порош-

ка с размером частиц 0.01-0.25 мм и гранул до 8 мм, при этом его плотность составляет 1100 кг/м^3, насыпная масса 506 кг/м^3, добавка 2-4%. Реагент предназначен в качестве кольматанта при ликвидации поглощений средней интенсивности, а также дополнительного временного (до 3-х суток) снижения фильтрации пресных суспензий в 2 раза без полимеров, частичного снижения плотности и повышения структурно-механических свойств буровых растворов. Выпускается фирмой «Благо», г. Самара.

Гранулированные упругие наполнители

Резиновая крошка является отходом шиноремонтных и резинотехнических предприятий. Выпускается по ТУ 381-055-90-91 с размером частиц 1-5 мм, насыпной массой 240кг/м^3.

Дробленая резиновая крошка ДР-25; ДРХ-25 выпускается шиноремонтными предприятиями по ТУ39-05-009-77 с размером частиц: ДР-25 — условный диаметр 3-4мм; длина 3-25 мм; ДРХ-25 — хлопья, комки с условным диаметром 25 мм.

Наполнитель дробленая резина (НДР) выпускается по ТУ39-926-84 с размером частиц: НДР-10(3 -10мм); НДР-15 (5-15мм); НДР-25(8-25мм) является отходом регенератных предприятий.

Вулканизированные отходы латекса выпускается по ТУ39-04-15-79 с размером частиц: ВОЛ-10(3-10мм); ВОЛ-15(5-15мм); ВОЛ-25(8-25мм); ВОЛ-50 (15-50мм); ВОЛ-100(25-100мм). Является отходом Алексинского химкомбината Тульской обл. и др.

Пластинчатый упругий наполнитель выпускается по ТУ39-04-15-79 в виде плоских частиц размером 1-30 мм; толщиной до 5мм. Является отходом Алексинского химкомбината Тульской обл., и др.

Чешуйчатые наполнители

Целлофановая стружка выпускается с размерами: толщина 25-60 мкм; ширина 2-10 мм; длина до 100 мм; плотность — 1150 кг/м^3. Является отходом предприятий по производству синтетических и полимерных волокон.

Слюда флогопит для буровых растворов выпускается по ТУ 21-25-227-92 с размером частид: СФБ-10 до 10 мм; СФБ-20 до 20 мм; СФБЗО

до 30 мм; плотность 2800-3200 кг/м^3. Является отходом обогатительных комбинатов и предприятий по производству слюды.

Вермикулит выпускается по ГОСТ 12865-92 в виде крупно-зернистых частиц насыпной массой 250 кг/м^3, истинной плотностью 2300 кг/м^3. При ликвидации поглощений в исходный стабилизированный раствор с вязкостью 30с добавляется нефть и вермикулит в соотношении (4-5):1, перемешивается 30 мин. и вводится по циклу в буровой раствор. Расход вермикулита на 1 м^3 бурового раствора составляет 40-50 кг. Является отходом предприятий по производству каолина.

6.2 ОБВАЛЫ ГЛИНИСТЫХ ПОРОД

Анализ горно-геологических условий бурения, сопровождаемых частыми осыпями и обвалами, показывает, что в большинстве случаев эти осложнения возникают при вскрытии глин и глинистых пород с аномально-высокими: поровым давлением, объемной плотностью, пористостью, влажностью и минерализацией поровой воды. Обвалы пород зачастую приводят к тяжелым прихватам и снижению технико-экономических показателей бурения, поэтому их предупреждение является одной из актуальных задач при бурении скважин.

Горно-геологические факторы обвалов (перемятость, большие углы наклона пластов, пористость, трещиноватость, слоистость, газо— и водонасыщенность, минеральный состав) не поддаются регулированию и при недостаточно обоснованной технологии промывки и бурения становятся решающей причиной возникновения данного осложнения. Устойчивость стенок скважины определяется физико-химическими процессами, протекающими в глинистых породах при их контакте с фильтратами буровых растворов на водной основе, которые зависят от степени, скорости, периода и давления набухания. Нижняя граница набухания глинистых пород располагается на глубине, где давление от собственного веса породы равно давлению набухания. Поэтому на больших глубинах набухание невозможно без разгрузки горного давления.

Глинистые породы гидрофильны и физико-химически взаимодействуют с фильтратом бурового раствора, что вызывает их набухание, давление внутри породы, и как следствие, разрушение и обвал. Это взаимодействие обусловлено адсорбционными, осмотическими и капиллярными явлениями. При адсорбционном набухании межпакетного пространства в аргиллитах и глинистых сланцах, фильтрат (вода) поступает по плоскостям спайности и адсорбируется на внешних и внутренних базальных поверхностях (гранях). Хотя количество адсорбируемой воды мало и степень набухания их невелика, ввиду каолин-гидрослюдистого минерального состава, образуемая поверхность скольжения между пластинами и расклинивающее давление приводят к их сдвигу относительно друг друга и интенсивным осыпям и обвалам. Поэтому чем меньше влажность глин, тем они устойчивей и наоборот, а также чем меньше их удельная поверхность, тем меньше потребность воды для разрушения глин и наоборот. В глинистых сланцах проявляется также действие капиллярных сил, которое ограничено периодом пропитки породы. При наличии общей влажности 6-8% образцы всех глин теряют устойчивость, обрушаются и обваливаются. То же самое происходит при достижении напряжений, превышающих предел прочности пород в приствольной части ствола скважины.

Большое влияние на устойчивость пород оказывают диффузия и осмос, впервые обнаруженный еще в XVIII веке. *Осмос* представляет собой явление самопроизвольного проникновения (диффузии) растворителя через полупроницаемую перегородку из раствора с большей минерализацией в раствор с меньшей минерализацией и его можно отнести к разряду электрокинетических процессов, как разновидность электроосмоса. Полупроницаемая перегородка пропускает растворитель и полностью задерживает растворенное вещество. Осмотический процесс количественно оценивается осмотическим давлением раствора, под которым понимается термодинамическое сродство между компонентами, отнесенное к единице раствора растворителя. Осмотическое давление достаточно велико и может колебаться от 0.5 до 7.5 МПа в зависимости от типа и концентрации соли в растворе, а также растет с увеличением темпера-

туры. Например, соли кальция развивают в 5-6 раз большее осмотическое давление, чем соли натрия и калия, а устойчивость глин сохраняется невсегда.

Роль полупроницаемой мембраны выполняет глинистая корка и приствольный слой пород, где под действием осмотического давления фильтрат (вода) может проникать в породу, если минерализация поровой воды выше, чем в буровом растворе. При этом происходит увлажнение породы, возникают внутренние напряжения за счет небольшого перепада осмотического давления в скважине и пласте, связи между частицами ослабляются, объем увеличивается и происходит обвал. Причем, полупроницаемость глины обусловлена ее заряженностью, т.е. наличием двойного электрического слоя (ДЭС) на поверхности контактных участков. При этом сначала диффундируют в глины анионы OH^-, имеющие отрицательный заряд, затем катионы, которые совершают перенос жидкости. Например, в обычной воде глина разрушается через 12 часов, вода + NaOH — через 2 часа, вода + 10% NaCl — через 6 часов, вода + 10% KCl > 100 часов. Устойчивость глин при вводе KCl объясняется высокой подвижностью иона калия, который нейтрализует отрицательный заряд анионов и самой породы, предотвращая работу осмотического насоса.

При одинаковой минерализации бурового раствора и поровой воды осмотический переток прекращается и наступает осмотическое равновесие. При минерализации бурового раствора больше, чем поровой воды, возможен переток воды из пласта в скважину (осмотический дренаж), что приводит к упрочнению глинистых пород. Негативное влияние на устойчивость оказывает и обратный осмос (принцип получения опресненной воды), когда под действием перепада давления независимо от минерализации поровой воды может просачиваться пресная вода. Данное явление приведет к разбавлению (снижению минерализации) поровой воды, утолщению гидратных оболочек вокруг глинистых частиц и снижению устойчивости стенок скважины.

Термоосмос проявляется при разности температур растворов, разделенных полупроницаемой перегородкой, где перенос осуще-

ствляется в раствор с большей температурой. Капиллярный осмос проявляется при наличии активной полупроницаемой мембраны, матрица которой обладает отрицательной адсорбционной способностью к компонентам раствора. Это приводит к переносу воды из раствора с меньшей минерализацией в раствор с большей минерализацией. Так как глинистые породы практически непроницаемы ($0.5 \cdot 10^{-9}$ мкм^2) для жидкостей и газов, явление осмоса происходит ступенчато (первый слой, второй и т.д.) при сильном возрастании объема глины. Так, 1 кг сухого натриевого монтмориллонита при набухании адсорбирует 0.5 г воды и его объем увеличивается в 2 раза, а за счет осмоса он вбирает 10 г воды и его объем возрастает в 20 раз. Основными мероприятиями по предупреждению обвалов глинистых пород является правильный выбор типа и параметров бурового раствора и жесткий контроль за минерализацией и конкретными катионами, фильтрацией и величиной pH.

Иногда бывает достаточно отрегулировать величину pH, чтоб прекратились обвалы и набухание пород. Поэтому при разбуривании глин с высокой степенью набухания (монтмориллонит), pH фильтрата бурового раствора на водной основе должен быть в пределах 6-7, со средней степенью набухания 6-9 и в слабо набухающих сланцах 8-9.

При разбуривании слабо увлажненных аргиллитов и сланцев применяются ингибированные (в первую очередь малосиликатный) типы буровых растворов с фильтрацией 2-3 см^3/30 мин. И в крайнем случае, растворы на углеводородной основе (инвертные эмульсии, известково-битумный раствор) и газообразные агенты. Использование кальциевых типов растворов (например, известкового) не предотвращает набухание и осыпи сланцев, а лишь растягивает этот процесс во времени, которого иногда достаточно, чтобы закончить скважину бурением. Эффективным мероприятием по предупреждению осыпей аргиллитов является установка силикатных ванн. Для этих целей готовится до 6 м^3 смеси, состоящей из 7-10% силиката натрия, 2% КМЦ и перед подъемом бурильных труб закачивается в скважину в интервал залегания глинистых пород с обязательным использованием буферной жидкости. Механизм данного явления

заключается в мгновенной реакции силиката натрия с катионами двух- и поливалентных металлов глин с образованием малорастворимых гидросиликатов, выпадающих в осадок и кольматирующих поровое пространство, снижая доступ фильтрата бурового раствора. Кроме этого, при снижении pH до 7 и менее, может параллельно происходить реакция образования гелей кремниевых кислот, также обладающих высокими тампонажными свойствами.

При разбуривании глинистых сланцев, подвергшихся тектоническим нарушениям и наличии больших углов падения пластов, используется недиспергирующийся буровой раствор с фильтрацией до 5 $см^3$/30 мин. (хлоркалиевый с добавкой ПАА и биополимеров типа «ХС» или «К.К. Робус»).

При разбуривании среднеувлажненных глин (аргиллиты, сланцы с включениями монтмориллонита) используются полимер-глинистые пресные и ингибированные типы растворов (кальциевые, калиевые) типы растворов с фильтрацией до 5 $м^3$/30 мин.

При разбуривании сильноувлажненных набухающих глин (монтмориллонит) используются хлоркалиевые и калийно-магниевые глинистые растворы с фильтрацией до 15 $см^3$/30 мин., а при больших глубинах — инвертные эмульсии с регулируемой активностью водной фазы. При этом плотность растворов при необходимости должна быть равна градиенту аномально-высокого порового давления. Обязательным условием является снижение до минимума колебаний гидростатического давления при спуско-подъемных операциях, что достигается регулированием структурно-механических свойств бурового раствора.

При разбуривании коллоидальных монтмориллонитовых глин с промывкой пресным полимерным глинистым раствором (по экологическим требованиям) вводится до 5 $кг/м^3$ ингибитора набухания — диаммонийфосфата $(NH_4)_2HPO_4$.

Для предупреждения обвалов любых глинистых пород очень эффективна добавка 1-1.5% высокоокисленного битума в виде эмульсии 10-15% концентрации в дизельном топливе или ССБ с 0.1-0.5% эмульгатора.

6.3 ПЛАСТИЧЕСКАЯ ДЕФОРМАЦИЯ ПОРОД

Пластическая деформация (течение) пород проявляется, как правило, при напряжениях, значительно меньших предела их прочности, которой подвергаются калийно-магниевые соли (карналлит, бишофит), соли галита, глины и мерзлые породы. Причем, карналлит, бишофит, влажная каменная соль ($Вл_{max}$=1.1%) с примесью глины более 2% и переувлажненные пластичные глины имеют более низкие пределы текучести и пластической вязкости по сравнению с «чистой» каменной солью, поэтому быстрее деформируются и текут. Данный вид осложнения наблюдается не в каждом геологическом регионе и даже не в каждой рядом бурящихся скважин одной и той же площади с одинаковым разрезом, а только в наиболее слабом звене массива, где концентрируются и проявляются все основные причины пластической деформации пород. Важным является также то, что бурение пород, склонных к деформации, как правило, сразу не вызывает любого изменения параметров бурового раствора и сужения скважины, а спустя некоторое время (калийно-магниевые соли 3-30 дней, каменная соль 20-270 дней). В большинстве случаев пластической деформации пород наблюдаются затяжки, прихваты бурильных труб, смятие и изгиб обсадных колонн. Причем в глинах и калийно-магниевых солях происходит изгиб и смятие, а в каменной соли — смятие, даже при наличии цементного кольца в затрубном пространстве.

Основными причинами деформации калийно-магниевых солей и солей галита являются:

— горное давление, горизонтальная составляющая которого (боковое давление) значительно превышает вертикальную нагрузку;

— низкая температура плавления (растворимость магниевых солей при 20°С в 20 раз выше, чем солей галита, а при 60°С и глубине 3000 м и более их текучесть настолько интенсивна, что скорость сужения ствола скважины достигает от нескольких миллиметров до десятков миллиметров в час);

— малое сопротивление сдвигу, ввиду их недостаточной механической прочности (бишофит, карналлит);

— промывка недонасыщенным одноименными солями буровым раствором, что приводит к образованию каверн, диаметр которых неизмерим приборами (бишофит, карналлит), полное насыщение пресного бурового раствора солью достигается при разбуривании 200-250 м каменной соли;

— фактор времени, способствующий деформации неустойчивых пород при длительном процессе бурения и простое скважины.

При вскрытии галита с пропластками калийно-магниевых солей, последние первыми вытекают в скважину и создают условия для деформации и течения каменной соли. При вскрытии каменной соли с пропластками глин, вследствие непроницаемости соли, поровая вода не способна покинуть матрицу в процессе давления вышележащих пород, в результате создается аномальное поровое давление выжимающее глину в скважину, особенно при отрицательном перепаде давления. Этот же механизм «ползучести» проявляется при наличии в пластичных глинах линз песчаников.

Основными причинами деформации высокопластичных глин являются:

— избыточное увлажнение (>8%) в результате физико-химического взаимодействия с фильтратом бурового раствора, чему способствует также гидростатическое давление столба бурового раствора, уменьшающее концентрацию напряжений;

— тектонические нарушения и крутые углы падения пластов;

— горное (боковое) и поровое давления, а также колебания гидромеханических и термических нагрузок.

Основные мероприятия по предупреждению и ликвидации пластической деформации горных пород:

— производить разбуривание калийно-магниевых солей при равновесных давлениях в системе «скважина-пласт», что предполагает утяжеление бурового раствора;

— использование насыщенных одноименными солями буровых растворов или РУО, а при повышении солей магния в растворе на 1-2 % спускать обсадную колонну;

— жесткий контроль за наличием катионов в фильтрате бурового раствора;

— при пластовых температурах выше 50°С после полного вскрытия калийно-магниевых солей скважина обсаживается колонной;

— качественное цементирование обсадной колонны, перед спуском которой в кавернах солей устанавливается цементный мост и разбуривается не ранее чем через 2 суток;

— производить разбуривание высокопластичных глин при повышенной плотности и низкой фильтрации бурового раствора.

Во всех случаях повышенная устойчивость ствола скважины при использовании утяжеленных растворов объясняется тем, что проницаемость глинистой корки примерно в 3 раза меньше проницаемости любой породы (кроме глин), поэтому весь перепад давления приходится на глинистую корку, способствуя ее уплотнению. В некоторых случаях при появлении первых признаков затяжек, выпученная глина размывается 4-мя гидромониторными насадками диаметром 6 мм до образования каверны, с последующим бурением без утяжеления бурового раствора.

6.3.1 Растепление многолетних мерзлых пород

Различают три вида структуры мерзлых (криогенных) пород: *массивную, слоистую* и *сетчатую,* где основную проблему представляет массивная структура, сложенная галечниками, песками и сцементированным льдом. Содержание льда определяется коэффициентом льдистости, равным отношению объема (массы) льда к объему (массе) всего образца породы, величина которого достигает 0.2-0.4. Свободная вода кристаллизуется при нулевой температуре, капиллярная при 6-10°С, физически связанная при 75-80°С. Прочность мерзлой породы вырастает при снижении температуры от -3°С и ниже, а при температуре до -2°С породы находятся в пластичном - мерзлом состоянии. Основным способом предупреждения растепления ММП является поддержка необходимого температурного режима, предотвращающая таяние льда. Растепление пород может привести к интенсивному кавернообразованию, обваливанию устья,

падению вышки, а замерзание бурового раствора к смятию обсадной колонны. Передача тепла от бурового раствора к стенкам скважины происходит за счет перепада температур, поэтому для снижения теплообменных процессов температура входящей жидкости должна быть не более 5°С. Следует отметить, что теплоемкость жидкостей и твердых тел при постоянной температуре и давлении примерно одинаковы. По степени растепления буровые растворы располагаются в ряд (по возрастанию): сжатый воздух и пены; РУО, в т.ч. эмульсионные; водные полимерные и полимерглинистые; вода. При этом все растворы (кроме воздуха и пен) должны иметь минимальную фильтрацию (до 5 $см^3$/30 мин.), а предпочтение следует отдать полимерглинистым. Хотя экономически и технически целесообразно использовать продувку воздухом, массовый расход которого в десятки раз меньше расхода бурового раствора, и его удельная теплоемкость примерно в 4 раза меньше, чем бурового раствора, но по различным причинам этот способ не нашел широкого распространения. Нецелесообразно использование холодных минерализованных водных растворов при бурении мерзлых пород, так как водные растворы поваренной соли и хлорида кальция даже при отрицательной температуре способствует большему растворению льда (явление осмоса), чем пресные растворы с низкой фильтрацией и умеренной температурой.

6.4 ПРИХВАТЫ

Наиболее частым тяжелым видом осложнений являются прихваты бурильной, реже обсадной колонны, которые могут быть вызваны различными причинами. В основном они обусловлены перепадом давления в системе «скважина-пласт», типом и высокой фильтрацией бурового раствора при вскрытии проницаемых пластов, адгезионными свойствами пород и глинистых корок, пластической деформацией и обвалами пород, оседанием шлама и утяжелителя, наличием сальников, заклинкой низа компановки в зоне сужения, желобах и нерасширенной части ствола скважины, а также от падения

посторонних предметов и при ликвидации выбросов газа. При взаимодействии металла бурильных труб с глинистой коркой бурового раствора в случае прихвата проявляются силы трения и адгезии, составляющие 30-20 и 70-80% соответственно. Это значит, что основой прихвата при перепаде давления являются силы адгезии, которые, как и силы трения, находятся в прямолинейной зависимости от удельной нагрузки и увеличиваются с ростом последней. Основными мероприятиями по предупреждению прихватов являются:

— поддержка гидростатического давления выше пластового при глубине скважины до 1200 м не менее 10%, ниже — 5%.

— использование буровых растворов с низким содержанием твердой фазы, малой фильтрацией, вязкостью, СНС, высоким ингибирующими и смазочными свойствами, стабильностью;

— поддержка липкости глинистой корки не более 1.5 г/см^2 за счет ввода смазочных добавок, расход которых составляет:

нефти 8-10 % при плотности раствора до 1300 кг/м^3 и до 20% при 2000 кг/м^3 и более; СМАД-1 1-2%, других ПАВ 0.5-2%; вместо смазывающих добавок можно вводить 4-5 кг/м^3 стеклянных шариков диаметром 0.4-0.9 мм, плотностью 2600 кг/м^3 и статической прочностью 200-300 МПа;

— контроль уровня бурового раствора в рабочих резервуарах и недопуск резких колебаний гидравлического давления при спускоподъемных операциях;

— контроль температуры циркулирующего раствора на поверхности и при ее резком снижении произвести подъем и опрессовку бурильных труб;

— не оставлять бурильную колонну без движения более 10 мин., особенно при вскрытых проницаемых пластах, а при наличии обвалов и «ползучих» пород это вообще недопустимо;

— осторожный спуск трехшарошечного долота после бурения четырехшарошечными и алмазными долотами и бурголовками, с обязательной проработкой ранее пробуренного интервала;

— производить контрольный подъем бурильных труб на длину квадрата через 1 час бурения при отсутствии затяжек и через 15 мин. при их наличии;

— промывать скважину перед подъемом бурильных труб в течение не менее одного цикла, а вовремя подъема производить долив;

— максимальное удаление шлама с помощью работы всех очистных систем.

Ликвидация прихватов

До начала ликвидации этого осложнения определяется место прихвата бурильной колонны

$$L = 1.05 \frac{EF}{P_2 - P_1} \Delta l,$$

где L — длина свободной части бурильной колонны выше места прихвата, см; 1.05 — коэффициент жесткости замковых соединений; E — модуль Юнга материала труб, равен $2.1 \cdot 10^6$ кгс/см^2; P — площадь поперечного сечения трубы, см^2, P_2 и P_1— растягивающие усилия; Δl — удлинение при разности нагрузок (P_2-P_1), см.

Исследования и практика ликвидации прихватов показали, что успех операции зависит от многих факторов, в частности от плотности бурового раствора. Чем она выше, тем ниже эффективность. Например, при плотности бурового раствора до 1500 кг/м^3 ликвидируется около 90% прихватов, а при 2000 кг/м^3 и более только 7%, что связано с его неудовлетворительным вытеснением нефтью или другим агентом. Основными методами ликвидации прихватов являются установка нефтяных, водных, кислотных и щелочных ванн.

6.4.1 Нефтяная ванна

Нефтяная ванна устанавливается в разрезах, сложенных глинистыми породами, при образовании сальников и прилипании колонн. Нефть, обладая отрицательной смачиваемостью, не образует сольватных оболочек на поверхности частиц, а, проникая между сцепленными водой частицами породы, разрывает углеводородные связи воды и освобождает соединенные частицы. Нефть уменьшает силы трения на границе металла с глинистыми частицами, а ее меньшая плотность снижает перепад давления в зоне прихвата. Перед

установкой нефтяной ванны pH фильтрата бурового раствора должен быть не менее 10 для лучшей пептизации агрегатов глинистых частиц и корки. При отсутствии такой возможности из-за фактора времени в нефть добавляется 10-12% каустической соды в виде 50%-ной концентрации. Для предотвращения смешивания нефти с буровым раствором, а также ее всплытия, снизу и сверху закачивается буферная жидкость в виде нетекучего бурового раствора или ВУС. Если этим пренебречь, произойдет движение нефти из-за разности плотностей и установка ванны может быть бесполезной. Следует учесть, что скорость всплытия нефти в растворе прямо пропорциональна разности их плотностей и обратно пропорциональна вязкости раствора.

При наличии АВПД или нефтегазоводопроявлений необходимо, чтобы плотность нефти равнялась плотности бурового раствора, для чего в нее вводятся структурообразователи и утяжелители.

Для установки нефтяных ванн используется только легкая нефть с большим содержанием нафтеновых кислот, масляных фракций и с минимальным количеством парафина. Во всех случаях обязательна добавка ПАВ от 0.5 до 2.0% (ОП-10, сульфонол, диссолван и др.), так как эффективность ликвидации прихвата возрастает с 45 до 90%. ПАВ способствует ускорению фильтрации нефти через глинистую корку в породу за счет получения отрицательных сил поверхностного натяжения на границе нефти (со стороны породы) и воды (со стороны глинистой корки) и снижения капиллярных сил сопротивления. В отдельных случаях допускается вместо нефти закачка эквивалентного количества воды с добавкой 0.1% каустической соды и нефти с соляной кислотой. Установка нефтяной ванны для ликвидации прихватов в солях, желобных выработках и при посадке труб в шлам практически бесполезна.

6.4.2 Водяная ванна

Водяная ванна устанавливается в зоне обваливающихся глин, когда нефтяная ванна неэффективна или возможен выброс, а также при заклинке в различных солях. При этом в первом случае также

добавляется ПАВ и каустическая сода, а во втором — достаточно закачать 3-5 м^3 пресной воды.

6.4.3 Кислотная ванна

Кислотная ванна устанавливается только в карбонатных породах (известняки, доломиты, мел, мергель) и, частично, песчаниках. Для этих целей используется техническая соляная кислота 8-10%-ной концентрации или смесь из 90% соляной кислоты и 10% плавиковой товарной кислоты 40%-ной концентрации (при наличии песчаников) и в отдельных случаях смесь нефти и соляной кислоты (при чередовании глинистых и карбонатных пород). Во всех случаях для повышения эффективности кислотной ванны обязательна добавка ПАВ. Для получения требуемой концентрации кислоты производится расчет по формуле

$$V = \frac{p_1 - p_2}{p_2 - p_3},$$

где V — объем добавляемой воды, м^3; p_1 p_2, p_3 — плотность соответственно исходной кислоты, смеси требуемой концентрации и воды, кг/м^3. С увеличением температуры скорость реакции кислоты возрастает, а с повышением давления — падает. Механизм воздействия кислоты на породу происходит по реакциям:

$$CaCO_3 + 2HCl = CaCl_2 + CO_3 + H_2O;$$
$$CaMg(CO_3)_2 + 4HCl = CaCl_2 + MgCl_2 + 2CO_2 + 2H_2O$$
$$SiO_2 + 4HF = SiF_4 + 2H_2O$$

При этом кислота вызывает свертывание (кислая среда) и осаждение глинистых частиц, а хлориды кальция и магния хорошо растворимы, поэтому все удаляется при циркуляции бурового раствора. Смесь соляной и плавиковой кислот (называется глинокислота) применяется потому, что соляная кислота слабо растворяет породы, содержащие кремнезем, а плавиковая кислота достаточно эффективно, с выделением газообразного фторида кремния и в связи с

повышением свертываемости глинистых частиц в 2-3 раза по сравнению с соляной кислотой. Практикой установлено, что сначала закачивается 25-30% расчетного объема кислоты с последующей подкачкой через 3-6 часов свежей порции из трубного пространства. В качестве ингибиторов коррозии можно использовать формалин (6 кг на 1 т кислоты), а также различные ПАВ, хотя 10%-ная соляная кислота почти безопасна для металла при непродолжительной стоянке. Кислотные ванны применяются также для очистки забоя и стенок от цементной и глинистой корок, смолистых веществ, парафина, продуктов коррозии и т.д. При этом наряду с обычной существует и термокислотная обработка скважин, основанная на подогреве HCl до 80-100°C, путем ввода в нее металлического магния. При этом скорость химической реакции возрастает в 4-5 раз. Так как HCl необходимо подогревать на забое, то магний доставляется на забой в специальном контейнере-наконечнике на трубах. Реакция между кислотой и магнием протекает по схеме:

$$Mg + 2HCl + H_2O = MgCl_2 + H_2 + 462.8 \text{ кДж}.$$

При растворении 1 кг магния в соляной кислоте выделяется 462.8 кДж тепла, что достаточно для нагрева 80 л HCl с 15 до 90°C при снижении HCl в исходной кислоте с 15 до 11.5%.

6.4.4 Щелочная ванна

Щелочная ванна прямого воздействия на породу не оказывает, а вызывает набухание и разрушение глинистой корки и глинистого материала в породе, при условии, что буровой раствор приготовлен из бентонитового глинопорошка. Если же основу раствора составляет каолинит-гидрослюдистые глины, то щелочные ванны недостаточно эффективны. При задавках фонтанов газа, содержащего H_2S, возможен прихват бурильных труб ввиду смятия обсадной колонны из-за снижения гидростатического давления, ликвидация которого возможна только путем установки водощелочной ванны с pH>13 или циркуляцией бурового раствора с таким pH. Повышение pH при температурах до 120°C можно производить каустичес-

кой и кальцинированной содой, силикатом натрия 20%-ной концентрации с добавкой 2% КМЦ, а выше только бурой (0.2-1.0%) в зависимости от температуры и минерализации раствора.

6.5. НЕФТЕГАЗОВОДОПРОЯВЛЕНИЯ

Нефтегазоводопроявления происходят при снижении гидростатического давления бурового раствора на пласт и аномально высоких пластовых давлениях, градиент которых иногда близок градиенту горного давления. Известно, что скорость перемещения пачки газа в системе циркуляции бурового раствора составляет от 0.036 до 0.765 м/с при суточном дебите от нескольких тысяч до 1 млн. $м^3$/сут и более, нефти от нескольких тонн до 2000 т/сут и более и воды (рапы) от 5 $м^3$ до 12.0 тыс.$м^3$/сут. Поэтому предупреждение таких осложнений является важнейшей проблемой, так как их ликвидация приводит к тяжелым материальным затратам.

Основными причинами этих осложнений являются:

— вскрытие продуктивных пластов с АВПД при пониженной плотности и высоком статическом напряжении сдвига бурового раствора;

— несвоевременный долив скважины при подъеме бурильных труб;

— поглощение бурового раствора;

— наличие сальников на долоте и замках бурильных труб, создающих эффект свабирования при подъеме.

К основным признакам проявлений относятся:

— снижение плотности и ухудшение других параметров бурового раствора, ввиду попадания пластового флюида;

— увеличение объема бурового раствора в приемных емкостях;

— диффузионные и осмотические процессы, явление контракции;

— движение раствора по желобам при отсутствии циркуляции;

— увеличение веса бурильных труб по индикатору веса, в результате уменьшения выталкивающей силы;

— уменьшение давления на выкиде насоса и увеличение числа ходов поршня;

— рост механической скорости (иногда в 2-4 раза) при вхождении в высокопроницаемые породы и неизменных параметрах режима бурения;

— увеличение размера шлама (при неизменном литологическом составе породы);

— изменение плотности пород и шлама;

— изменение разности температур бурового раствора на входе и выходе из скважины;

— изменение минерализации фильтрата бурового раствора (при неизменном литологическом составе породы)

Основными мероприятиями по предупреждению нефтегазоводопроявлений являются:

— увеличение давления на пласт путем повышения плотности бурового раствора за 50 м до его вскрытия, которая определяется по формуле

$$\rho = \frac{aP}{H},$$

где а — коэффициент повышения гидростатического давления над пластовым; Р — пластовое давление в кровле продуктивного или водоносного пласта, МПа; Н — глубина залегания продуктивного или водоносного пласта, м;

— контроль за всеми признаками проявлений перед вскрытием продуктивных или водоносных горизонтов;

— снижение до минимально допустимых значений вязкости и статического напряжения сдвига;

— контроль плотности и вязкости в течение первого и последнего цикла промывки через каждые 15 мин., а содержание газа в начале и в конце промывки не менее 2-х раз;

— промывка перед подъемом бурильных труб не менее одного цикла;

— установка двух клапанов вверху и внизу рабочей трубы;

— иметь на буровой пятидневный запас материалов и химреагентов.

Основными мероприятиями по ликвидации нефтегазопроявлений являются:

— обвязка приемных емкостей должна иметь последовательное и параллельное исполнение с независимой системой циркуляции;

— усиление промывки скважины и утяжеление бурового раствора с одновременным вращением и расхаживанием бурильных труб;

— дегазация раствора через дегазатор и ввод пеногасителя, при невозможности которой раствор заменяется;

— закрывается верхний плашечный превентер, продолжается промывка или цементирование, если проявление возникло вовремя тампонажных работ, с созданием максимально допустимого избыточного давления в межколонном пространстве;

— установка баритовой пробки (подробнее см. ниже), когда проявление сопровождается поглощением в вышележащих пластах с целью их разобщения, а также при водопроявлениях и установке цементных мостов в этих условиях, при этом расход материалов на 1м^3 суспензии составляет:

Плотность баритовой пробки	кг/м^3	1630	1860	2050	2240	2410	2550	2660
Барит	кг	820	1120	1360	1600	1810	1980	2130
Триполифосфат натрия	кг	2	2.74	3.34	3.92	4.43	4.9	5.26
Вода	м^3	0.82	0.74	0.69	0.64	0.60	0.57	0.53
Объем пробки	м^3	0.32	0.44	0.53	0.63	0.71	0.76	0.83

Плотность баритовой пробки должна быть выше плотности поступающей воды на 10-20% и гидродинамического давления на устье на 0.2 г/см^3. Уровень взвеси барита внутри колонны должен превышать уровень за колонной на высоту, которую создает взвесь объемом 0.3 м^3. Этим уменьшается передвижение баритовой взвеси при подъеме труб из интервала установки пробки. Баритовая пробка в обсаженном стволе имеет плотность 1.85-2.05 г/см^3 и образуется только вследствие осаждения частиц барита, а в открытом стволе

при плотности 2.06-2.65 г/см^3 также в результате обезвоживания (фильтрации). Для ускорения осаждения барита в воду добавляется 0.2% триполифосфата натрия или 1.5% КССБ и 0.1% NaOH к массе барита. Высота баритовой пробки определяется по формуле:

$$h = \Delta p/0.042, \text{ м},$$

где Δр — избыточное давление, МПа.

Продолжительность формирования баритовых пробок составляет 5-10 ч при ее оптимальной высоте до 30 м, реже 60 м. Баритовую пробку готовят обычной цементировочной техникой, очищенной от грязи, путем растворения в воде триполифосфата или КССБ и NaOH, ввода барита и при постоянном перемешивании закачивают в скважину с использованием нижней и верхней буферной жидкости по 0.5-2.0 м^3 После окончания продавки трубы поднимают в безопасную зону. При использовании ИБР для ликвидации поглощения или водогазопроявления баритовые пробки готовятся на основе дизельного топлива с добавкой гидрофобизующего ПАВ, увеличивающей смачивающую способность частиц барита. Во всех случаях пласт должен принимать, а не проявлять;

— установка силикатной ванны с вязкостью 20-30 с при поступлении пластовой воды, основанной на взаимодействии силиката натрия и поливалентных солей с образованием труднорастворимых гидросиликатов кальция, магния и других металлов, выпадающих в осадок и закупоривающих пласт; при этом обязательна закачка буферной жидкости сверху и снизу (пресная вода), а водоносный пласт должен принимать, а не проявлять, что достигается путем закрытия превентора; спустя 2-4 ч. после установления постоянного давления скважина опрессовывается путем постоянного снижения давления на пласт. Этот метод применять также при изоляции зон поглощения;

— использование синтетических полимеров при поступлении пластовой воды, в качестве которых применяется достаточно эффективный реагент Бустиран и многие другие. Бустиран представляет собой продукт сополимеризации стирола и малеинового ангидрида с последующей этерификацией бутанолом в среде кетоновых

растворителей, например, ацетона. Реагент выпускается в виде бесцветной или слегка желтоватой жидкости 25-30%-ной концентрации с вязкостью 80-120с. и плотностью 800кг/м^3 по ТУ 6-01-03-48-85 в г. Стерлитамаке. Применяется в качестве пленкообразующего полимера в производстве сухих пленочных фоторезисторов, для ликвидации притока пластовой воды при бурении и добыче, ликвидации поглощений и изоляции шламовых амбаров. Типовая рецептура выглядит так: 100 см^3 метанола с плотностью 0.843 г/см^3 + 1% ОП-10 + 101 см^3 бустирана, т.е. соотношение с растворителем 1:1. При добавке этой смеси к пластовой воде в соотношении 1:1.2 мгновенно образуется пастообразный сгусток с последующим образованием твердой полимерной пленки толщиной до 10 мм и с более высокими адгезионными свойствами, всплывающей из-за разности плотностей. Вместо метанола можно использовать различные отходы, например, кубовые остатки дихлорэтана (КОД). Механизм действия бустирана такой же, как и других полимеров акрилового ряда, но его большим преимуществом является то, что реакция полимеризации (коагуляция) происходит независимо от степени минерализации воды, позволяющая использовать бустиран для ликвидации всех видов обводнений. Бустиран относится к 4 классу опасности (малотоксичное вещество), но взрывоопасен, пожароопасен и обладает наркотическим действием. При закачке бустирана, снизу и сверху применяется буферная жидкость;

— использование кремнийорганической жидкости АКОР-Б100, выпускаемой по ТУ 39-1331-88 г.Новочебоксарск, которая применяется при ликвидации всех видов водопритоков и обводнений, укреплений грунта. Она хорошо фильтруется в пласт, селективна при проникновении и отверждении, имеет хорошую адгезию к породе; расход АКОР-Б100 на 1 операцию составляет 1.5-3.0 м^3 товарного продукта (6-15 м^3 водного раствора);

— использование водорастворимого тампонажного однокомпонентного кремнийорганического состава (ВТОКС), выпускаемого в виде жидкости марки А и Б по ТУ 02-1-045-94 г. Новочебоксарск. Является основным компонентом тампонажных жидкостей при ликвидации водопритоков, при этом отпадает необходимость в исполь-

зовании органических растворителей и катализаторов (кислот) при подготовке реагента к применению. Время гелеобразования марки А при 25°С — 20-50 мин., марки Б при 80°С — 30-180 мин.;

— аналогичное действие реагента 119-296Т (ТУ 6-00-05 763 441-45-92), выпускаемого в г . Новочебоксарске;

— использование гидроизолирующего, гидрофобного кремнийорганического соединения полифенилэтоксисилоксана под названием модификатор 113-63 или 113-65 в объеме 100-200 л или этилсиликат (ЭТС-40, ЭТС-16) также в объеме 100-200 л в присутствии катализатора ГКЖ-11Н. Добавка ГКЖ-11Н составляет 1-25% от объема модификатора 113-63 и 5-10% от объема ЭТС-40, при этом оба компонента закачиваются в затрубное пространство в объеме до 0.5м^3 на 1м^3 продуктивного пласта через буфер (нефть снизу и сверху). Важным свойством этих кремнийорганических соединений являются их высокая проникающая способность ввиду относительно небольшой длины молекулы, а также то, что они не токсичны, взрыво- и пожаробезопасны. При взаимодействии с пластовой водой они гидролизуются с образованием нерастворимого фенилсилоксанового полимера, обладающего высокой гидрофобной активностью, имея повышенную адгезию к металлу и породе. Реагенты выпускаются АО «Химпром» в г. Новочебоксарске;

— использование гипана, после закачки которого устанавливается цементный мост.

6.6 ПРОЯВЛЕНИЕ КИСЛЫХ ГАЗОВ

Общие сведения

На протяжении всей истории развития цивилизации человек всегда боролся почти безуспешно с проявлением ржавчины (атмосферная коррозия). Однако имеются отдельные исключения, например, индийское, до сих пор неразгаданное «чудо света» — металлическая колонна с возрастом около 4500 лет без малейших видов коррозии. На современном этапе потери от коррозии в промышленно

развитых странах составляют около десятой части национального дохода в год, а стали более 30% от ее ежегодного производства или более 100 млн.тн Так, в США убытки от коррозии металла составляют более 80 млрд. долл. в год, из которых лишь 10-45 % являются устранимыми потерями. Наиболее распространенными видами коррозии являются:

— *газовая коррозия* протекает при полном отсутствии влаги на поверхности металла при повышенных температурах;

— *атмосферная коррозия* — одна из самых распространенных, так как оборудование эксплуатируется на открытом воздухе при относительной влажности в течение даже одних суток от 30 до 100%;

— *жидкостная коррозия* протекает под действием электролитов (кислоты, щелочи, растворы солей) и неэлектролитов (нефть, нефтепродукты и другие органические соединения);

— *биокоррозия* протекает под действием микроорганизмов (аэробных или анаэробных бактерий) или продуктов их жизнедеятельности , рост которых может происходить при pH от 5 до 10, температуре от 2 до 80°С и минерализации по NaCl от 2 до 6 %, а общей до 4 %;

— *смешанная коррозия* протекает при наличии одновременно газовой, жидкостной, иногда атмосферной коррозии и является самым распространенным видом при бурении и эксплуатации скважин. Коррозионный процесс является гетерогенным (неоднородным) и протекает на границе раздела металл-агрессивная среда. При этом атомы металла окисляются (теряют валентные электроны), переходят через границу раздела во внешнюю среду и взаимодействуя с ее компонентами образуют продукты коррозии со снижением массы, механической прочности и пластичности металла. Коррозия бывает общая и местная. Общая коррозия подразделяется на равномерную, неравномерную и селективную (избирательную). В первом случае коррозия протекает с одинаковой скоростью по всей поверхности металла, во втором — с неодинаковой скоростью на различных участках металла и в третьем случае корродируют отдельные компоненты сплава. Но в любом случае общая коррозия протекает при низком и среднем давлении, ей сопутствует усиленное на-

водораживание стали, приводящее к охрупчиванию и сульфидному растрескиванию металла. Сульфидное растрескивание опасно тем, что визуально оно не обнаруживается, а разрушение происходит чаще всего внезапно. Общая коррозия наименее опасна при достаточной толщине металла и равномерно прикладываемых нагрузках, но при работе металла на кручение и изгиб достаточно опасна. Местная коррозия, которой подвергаются большинство металлов подразделяется на межкристаллитную, питтинг, растрескивание и усталость. При межкристаллитной коррозии разрушение сосредоточено по границе зерен металла или сплава с потерей прочности и пластичности металла. При питтинговой (точечной) коррозии разрушение металла происходит в отдельных точках на большую глубину в местах окалины, установки протекторов и др. Коррозионное растрескивание протекает при одновременном воздействии агрессивной среды и различных динамических нагрузок. Местная коррозия даже при ничтожных потерях металла вызывает катастрофическую потерю прочности. По характеру взаимодействия металла с агрессивной средой различают *химическую* и *электрохимическую* коррозию, которые могут протекать как раздельно, так и одновременно. При химической коррозии металл разрушается при взаимодействии с неэлектролитной средой (сухие газы, жидкости без электролитов). При электрохимической коррозии металл разрушается под воздействием электролитов при одновременном протекании анодного и катодного процессов. При этом бурильные трубы являются одновременно анодом и катодом, так как изготовлены из различных сплавов, а цепь между ними замыкается буровым раствором, содержащим электролит. При этом анодный процесс окислительный — металл разрушается, катодный процесс — восстановительный, обусловлен электрохимическим восстановлением железа. При электрохимической коррозии образуются промежуточные соединения металл-сероводород (гидросульфид и сульфид ионы), ускоряющий протекание электрохимических реакций:

$$Fe + H_2S \leftrightarrow (FeHS^-)_{адс} + H_3O^+;\ (FeHS^-)_{адс} \rightarrow FHS^+ + 2e^-;$$
$$FeHS^- + H_3O+ \rightarrow Fe^{2+} + H_2S + H_2O$$

Как видно из приведенной схемы, полученный анодный хемосорбированный катализатор $(FeHS^-)_{адс}$ впоследствии разлагается с образованием H_2S и восстановленного железа, делая процесс разрушения металла бесконечным, ввиду непрерывной регенерации H_2S. Установлено, что наименьшая скорость коррозии в водной фазе, насыщенной H_2S, наибольшая — во влажной газовой среде (для коррозионного процесса достаточен слой воды толщиной всего 20-30 молекул) и промежуточная — в двухфазной системе «вода-углеводород». Известно, что скорость коррозии стали в атмосфере паров H_2O, H_2S и углеводорода при интенсивной конденсации жидкости примерно в 10 раз выше скорости коррозии в потоке добываемой нефти. Поэтому определяющим фактором при сероводородной коррозии является парциальное давление H_2S (давление конкретного газа в газовой смеси), а не его содержание в газе, минимальная величина, не вызывающая сульфидного растрескивания стали составляет всего $0.1 \cdot 10^3$МПа. В России эта величина принята в пределах 0.05-0.9 МПа. Но при этом процесс наводораживания, определяющий охрупчивание, происходит значительно быстрее, чем образуется барьерная защитная пленка из продуктов коррозии. Скорость коррозии в присутствии H_2S и влага растет пропорционально давлению газа, что связано с повышением его концентрации в единице объема. Причем увеличение парциального давления H_2S в газовой среде приводит к увеличению его растворимости в водной среде. Снижение наводораживания с ростом давления связано с уплотнением осадка продуктов коррозии, обладающего повышенными защитными свойствами. При повышении температуры от 20 до 60°С скорость коррозии возрастает, а концентрация H_2S резко падает ввиду снижения его растворимости, при этом уменьшается и наводораживание стали, особенно при температуре до 80°С. При pH>10 сульфидное растрескивание и наводораживание незначительно, ввиду того, что ионы железа, встречая сульфид-ионы в непосредственной близости от поверхности металла, образуют на ней защитную пленку.

При наличии в среде H_2S и CO_2 в коррозионном процессе принимают участие ионы водорода, образующиеся при диссоциации угольной кислоты и сами недиссоциированные молекулы.

$$CO_2 + H_2O \rightarrow H_2CO_3;\ H_2CO_3 + Fe \rightarrow FeCO_3 + H_2$$

Образуемый карбонат железа шелушится, отслаивается и металл теряет прочность. При этом скорость углекислотной коррозии растет с увеличением парциального давления CO_2 до 2-3,5 МПа и температуры до 80°С, а выше этих значений снижается. На углекислотную коррозию влияет и карбонатно-бикарбонатное равновесие:

$$Ca(HCO_3)_2 \leftrightarrow CaCO_3 + H_2O + CO_2$$

При избытке CO_2 оно смещается в сторону образования растворимых бикарбонатов $Ca(HCO_3)$, не защищающих поверхность металла от коррозии. Коррозия от воздействия CO_2, содержащегося в природном газе значительно сильнее, так как коррозионный процесс не тормозится во времени. При поступлении пластовых вод с высокой минерализацией (иногда до 380 г/л), содержащих H_2S, коррозия усиливается, в связи с тем, что продукты коррозии не обладают защитным эффектом, а сами являются участниками коррозии. При этом основное влияние на коррозионный процесс оказывают ионы хлора. При содержании в воде 3-5% NaCl происходит торможение коррозии и наводораживания в связи с тем, что снижается растворимость H_2S, а также конкурирующей адсорбции хлоридов и H_2S. При этом адсорбция анионов возрастает в ряду $ClO_4^- < SO_4^{2-} < Cl^- < B^{2-} < J^- < HS^- < S^{2-}$. Активация стали различными ионами происходит при содержании сульфат-иона 0,01 г-экв/л (900-1000 мг/л), хлориона как более сильного активатора всего 4-6 мг/л (0.0035 г/л $CaCl_2$), а при наличии H_2S коррозионный процесс стали начинается при концентрации сульфид-ионов около 50 мг/л даже при pH>12.

Коррозионная стойкость металлов определяется по шкале:

группа стойкости	высокая	удовлетворительная	низкая
коррозия металла, мм/год	0.001-0.005	0.006-0.05	>0.05

Механизм коррозии легкосплавных бурильных труб (ЛБТ), изготовленных из сплава Д16Т отличается от коррозии стали тем, что в сероводородсодержащей среде коррозия в 5-10 раз меньше, ввиду

наличия на поверхности сплава пассивирующей пленки из оксида алюминия (Al_2O_3). При этом не подвергаются коррозии и стальные замки, так как алюминиевый сплав способствует их электрохимической защите. Скорость коррозии стали и сплава Д16Т в пресной воде, содержащей H_2S, составляет 0.3 и 0.009 мм/год соответственно, а в растворе NaCl 3%-ной концентрации, содержащем 2.5% H_2S 0.59 и 0.062 мм/год соответственно. ЛБТ, в отличии от СБТ, стойки к коррозионно-усталостному разрушению под напряжением, но для них опасно гидроабразивная коррозия и наличие хлоридов (3-5% NaCl или других солей). В растворе, особенно при pH=11 и более, в этих условиях стойкость ЛБТ ниже стали, из-за нарушения оксидной пленки, доступа к металлу ионов хлора и межкристаллитной коррозии. Это объясняется тем, что защитная пленка растворяется в щелочной среде, обнажая поверхность металла, который самопроизвольно корродирует с высокой скоростью. Скорость коррозии сплава Д16Т в слабощелочной среде в присутствии анионов Cl^- во много раз выше коррозии в тех же жидкостях, не содержащих анионы Cl^-, что связано с проявлением питтинговой коррозии из-за нарушения пассивного состояния поверхности трубы. Поэтому pH бурового раствора при использовании ЛБТ должен быть в пределах 7-10. В насыщенных растворах NaCl коррозия сначала увеличивается, а затем снижается (все равно остается достаточно высокой, особенно при наличии поливалентных солей и температуры до 80°С), что объясняется уменьшением растворимости кислорода — основного деполяризатора процесса коррозии. Например, хлорид кальция вызывает большую коррозию сплава Д16Т, чем эквивалентная добавка NaCl. Буровой раствор на основе гидрогеля, заготовленный из йодобромной воды, обладает очень высокой коррозией сплава Д16Т, так как вода содержит множество микроэлементов и соответственно гальванопар, а заготовленный из водорастворимых сульфатов ($MgSO_4$ и др.), значительно меньшей коррозией, чем при использовании хлоридов этих же металлов ($MgCl_2$ и др.). В глинистых растворах с высокой вязкостью и большим содержанием глины коррозия сплава Д16Т незначительно уменьшается из-за медленного доступа агрессивной среды и частичной ее нейтрализации глиной.

В среднем, бурильные трубы в среде бурового раствора находятся около 30% от общего времени бурения, а в остальное подвержены атмосферной коррозии (сплав Д16Т расслаивается). Скорость коррозии сплава Д16Т возрастает при температуре до 80°С, а затем увеличивается незначительно. Некоторые реагенты (хроматы, ССБ, жидкое стекло, гексаметафосфат и триполифосфат натрия) оказывают существенное ингибирующее действие на коррозию сплава Д16Т. Добавки хроматов не менее 5% являются достаточно эффективными ингибиторами коррозии в солевых растворах, а меньшие добавки, наоборот, усиливают процесс коррозии, особенно в присутствии депассивирующих ионов Cl^-. При этом недопустима обработка буровых растворов КССБ, так как она способствует ускорению коррозии сплава, ввиду наличия конкурирующей адсорбции с $Na_2Cr_2O_7$. Добавка других реагентов в количестве 0.25-0.35% при температуре 20-80°С замедляет скорость коррозии на 40-80%, причем ингибирующее действие этих реагентов с повышением температуры возрастает. При использовании ЛБТ недопустимо применение соляной кислоты ввиду растворения сплава Д16Т с обильным выделением водорода. Основными мероприятиями по предупреждению коррозии являются:

— применение ингибиторов (нейтрализаторов);
— использование коррозионостойких сплавов;
— нанесение покрытий;
— использование неметаллических материалов.

6.6.1 Характеристика кислых газов

Сероводород может поступать в скважину с пластовой водой, нефтью и газом, выбуренной породой частично или полностью растворенным, а также образовываться в буровом растворе при термоокислительной деструкции серосодержащих химреагентов (лигносульфонаты и др.) и за счет редуцирования сульфатвосстанавливающими бактериями (СВБ). Причем, H_2S в нефти и газе, в основном, биогенного происхождения, где 80% СВБ в процессе своей жизнедеятельности превращают сульфаты и сульфиты в H_2S,

окисляя молекулярный водород, всегда присутствующий в природных водах или выделяющийся в результате катодной реакции при коррозии стали. Этот процесс биогенной редукции происходит по схеме:

$$2H^+ + SO_4^{2-} + 4H_2 \xrightarrow{СВБ} H_2S + 4H_2O$$

Для предупреждения микробиологической коррозии используются хлорная известь, хлорид цинка, бура, каустическая сода, формалин, бихромат калия, СНПХ-1004, СНПХ-1004А (ТУ 39-12966038-001-92), соли четвертичных аммониевых кислот (АНП-2), соляная и серная кислоты, кислород, озон, АПЭ-11, СНПХ-4601 (одновременно ингибитор коррозии) и др. Добавка, например, АНП-2 используемого в качестве флотореагента — деэмульгатора и ингибитора коррозии, составляет 400 г/м^3 при защитном действии 90-95%, выпускается Днепродзержинским АО «Азот». Формалин подавляет жизнедеятельность СВБ на 70-80% с эффектом 2-3 месяца, СНПХ-4601 — полностью и кроме того защищает металл от коррозии на 85-96% при добавке 40-400 г/т.

Содержание сероводорода в природных газах колеблется от 0,5 до 30% масс. в России, в отдельных случаях до 98% (США). По химической агрессивности сероводород является уникальным веществом, не имеющим аналогов в природе. H_2S — это бесцветный, сильно ядовитый газ с запахом тухлых яиц, поражающий нервную систему. Попадая в легкие, растворяется в крови и соединяется с гемоглобином, предотвращая доступ кислорода. Явный запах сероводорода ощущается уже при концентрации 0.0014-0.0024 мг/л, а при 0.007 мг/л (в смеси с углеводородами даже при 0.003 мг/л), запах трудно переносится даже теми, кто привык к нему. При этом органы обоняния быстро адаптируются к запаху, человек теряет сознание и погибает. Температура самовоспламенения H_2S 290°С, с образованием при горении H_2O и SO_2, а нижний и верхний пределы взрывоопасной концентрации составляют 4.0 и 45.5% (по объему). H_2S тяжелее воздуха (табл.6.6.1), вследствие чего он может незаметно для окружающих скапливаться под буровой и приводить к взрыву и пожару.

Таблица 6.6.1

Плотность H_2S в зависимости от температуры

Температура, °С	Плотность, кг/м³		Примечание
	воздух	H_2S	
0	1000	1190	$\rho_1 = \rho/\rho_0$,
0	1293	1539	где ρ_1, ρ, ρ_0— плотность относительная,
20	1205	—	исследуемого вещества, стандартного
-25	1424	—	вещества (воздуха или воды), соответственно

Таблица 6.6.1.1

Растворимость газов в воде в зависимости от температуры, мг/л

газ	температура воды, °С							
	0	10	20	30	40	60	80	100
H_2S	7100	5160	3925	3090	2520	1810	1394	1230
CO_2	3371	2310	1723	1324	1055	719	552	—
O_2	69.8	54.3	44.3	37.2	32.9	27.8	25.1	24.2

Кислые газы хорошо растворяются в пресной воде, особенно при низких температурах, что наглядно показано в табл. 6.6.1.1

При этом один объем пресной воды растворяет 3 объема H_2S с образованием 0.1 м³ раствора слабой сероводородной кислоты с pH=4.1. Растворимость H_2S в воде при атмосферном давлении не превышает 3.4 г/л, а при давлении 20 МПа и температуре 104°С резко увеличивается и составляет 340 г/л. Такая же зависимость и для других кислых газов (CO_2, O_2). В минерализованной воде, особенно насыщенной, кислые газы имеют меньшую растворимость, ввиду снижения растворимости кислорода, но коррозия более активна из-за высокой электропроводности воды. Растворимость O_2 и H_2S в алифатических (жиры, жирные кислоты, спирты, простые и сложные амины, эфиры, кетоны, карбоновые кислоты и др.) и ароматических (бензол и его производные) углеводородах значительно выше, чем в воде и составляет, соответственно 5/20 г/л при 20-45°С и pH=5 и менее. Сероводород и диоксид углерода, растворяясь в воде, диссоциирует в два этапа с образованием гидросульфид и сульфид ионов, а также гидрокарбонат и карбонат ионов по схеме:

$H_2S \rightarrow H^+ + HS^-$ pH=8-8.3 $HCO_3 \rightarrow HCO_3^- + H^+$

$HS^- \rightarrow H^+ + S^{2-}$ pH=11.4 $HCO_3 \rightarrow CO_3^{2-} + H^+$

Причем при pH=4 и менее сероводород находится в виде молекулярного газа H_2S, при pH=4-11 в виде гидросульфид-ионов HS^- и при pH>11 в виде сульфид ионов S^{2-}.

Как видно из данных таблицы 6.6.1.2, чем больше pH водной среды, тем больше образуется и осаждается диссоциированных ионов HS^-, S^{2-}. Эта же закономерность справедлива и для HCO_3^-, CO_3^{2-}. Но так как pH>11 в системе почти не бывает, то относительно «безобидные» сульфиды практически отсутствуют, а водорастворимые гидросульфиды в скважине могут снова превратиться в H_2S по схеме:

$$H_2S_{газ} \leftrightarrow H_2S_{(раств.)} \leftrightarrow H+HS^-$$

При растворении в воде H_2S и CO_2 проявляют свойства слабых сероводородной (серной) и угольной кислот, активно корродирующие металл. Сухие (сухими считаются газы с влажностью не более 60%) или насыщенные их растворы в бензине или бензоле коррозионного растрескивания не вызывают ввиду отсутствия электропроводности. H_2S является групповым реактивом для катионов четвертой и пятой аналитических групп, осаждая их из кислых растворов в виде сульфидов и тиоангидридов, труднорастворимых в воде и разбавленных кислотах.

6.6.2 Определение содержание сероводорода и сульфидов в буровых растворах

Отбор и анализ проб бурового раствора начинается за 50 м до вскрытия сероводородосодержащего пласта один раз в течении 8 часов, а при вскрытии и его разбуривании в течении первого и последнего цикла циркуляции при каждом долблении. Проба отбирается из желоба сразу за фонарем вышки при минимальном времени контакта раствора с воздухом и хранится до анализа в герметичном сосуде (только не из металла). Если pH бурового раствора меньше 9,

Таблица 6.6.1.2

Содержание производных сероводородной кислоты в зависимости от величины pH

Формы производных сероводорода	Соотношение производных сероводородной кислоты при pH воды						
	4	5	6	7	8	9	10
H_2S	99.91	92.10	91.66	52.35	8.81	1.09	0.11
HS	0.09	0.90	8.34	47.65	90.19	98.91	99.89
S^{2}	—	—	—	—	—	—	0.002

то в пробу наливают 10-20 мл NaOH 10%-ной концентрации. При этом нельзя ограничиваться только анализом воздушной среды и газов, содержащихся в буровом растворе. Отсутствие следов сероводорода на поверхности не всегда свидетельствует об отсутствии его в скважине, ввиду того, что сероводород в процессе его подъема на поверхность может прореагировать с компонентами бурового раствора и металлом. Содержание сероводорода и сульфидов в буровом растворе определяется колориметрическим, химическим, сорбционным и электрохимическим методами, из которых наиболее распространены первых два.

Качественный метод определения содержания сероводорода

Сущность метода заключается в использовании реактивной фильтрационной бумаги, пропитанной 5%-ным раствором ацетата свинца $Pb(CH_3COO)_2$. Пробирка заполняется наполовину испытуемой пробой, вдоль внутренней стенки или сверху пробирки накладывается полоска бумаги, смоченная дистиллированной водой. Выделяющийся H_2S окрасит бумагу, по цвету которой судят о начале поступления сероводорода. Если цвет бумаги не меняется, то проба подогревается или смешивается с разбавленной водой HCl в соотношении 1:1 по 10-30 мм для нейтрализации щелочности и разложения водонерастворимых сульфидов после воздействия HCl на твердую фазу. При этом окрашивание бумаги происходит за счет образования нерастворимого сульфида свинца по схеме:

$$Pb(CH_3COO)_2 + H_2S \rightarrow PbS\downarrow + 2CH_3COOH$$

Концентрация H_2S определяется по шкале:

изменение цвета	наличие, мг/л
не изменяется	нет
следы желтизны	следы
желтый	до 0.25
коричневый	до 1.0
бурый	до 1.5
черный	> 2,0

При появление буро-черного окрашивания используется количественный метод определения H_2S. По другому экспресс-методу в колбу вместимостью 250 мл наливают 50-100 $см^3$ бурового раствора (если он очень темный, то разбавляют водой в соотношении 1:2 или 1:3), добавляют 10-15 капель водного раствора нитропруссида натрия $Na_2[Fe(CH)_5NO]_2H_2O$ и 5-10 капель 10%-ного раствора гидроксида натрия. Раствор перемешивают и при наличии H_2S он приобретает фиолетовый цвет, интенсивность окраски которого свидетельствует о содержании H_2S до 0.25 мг/л.

Количественный метод определения содержания сероводорода и сульфидов

Сущность метода основана на реакции окисления сероводорода и сульфидов металлов йодом до серы в кислой среде по схеме:

$$H_2S + J_2 \rightarrow 2HJ + S$$
$$Na_2S + J_2 \rightarrow 2NaJ + S$$
$$NaHS + J_2 \rightarrow NaJ + HJ + S$$

Йод, израсходованный на окисление сульфидов (определяют по разности между прибавленным количеством и избытком его), оттитровывается тиосульфатом натрия. Индикатором при титровании служит 0.5%-ный раствор крахмала. Минимальное избыточное количество йода дает с крахмалом синее окрашивание. При титровании сульфидов или сероводорода следует обязательно добавлять йодистый калий, так как иначе может произойти окисление ионов S^{2-} до SO_4^{2-} по реакции:

$$H_2S + 4J_2 + 4H_2O \rightarrow H_2SO_4 + 8HJ$$

Технология проведения метода заключается в следующем: отбирается 2-5 мл фильтрата бурового раствора (pH>9), переносится в коническую колбу и добавляется 0.1N соляной кислоты для нейтрализации щелочности. Содержимое колбы осторожно перемешивается, добавляется 10 мл 0.1N раствора йода, колба закрывается пробкой, смоченной KJ, взбалтывается и убедившись в избытке J_2, оставляется на 5 минут в темном месте. Избыток J_2 оттитровывается 0.1N раствором тиосульфата натрия до светло-желтой окраски, приливается 1 мл 0.5%-ного раствора крахмала и продолжается титрование до исчезновения синей окраски. Параллельно проводится контрольное титрование, как описано выше, без добавления пробы бурового раствора (холостая проба)

$$J_2 + 2Na_2S_2O_3 \rightarrow 2NaJ + Na_2S_4O_6$$

Содержание H_2S в растворе определяется по формуле:

$$X = \frac{(a-b)N \cdot 17.04 \cdot 1000}{V}, \text{ мг/л}$$

где a — объем раствора тиосульфата натрия, израсходованный на контрольное титрование, мл; b — объем раствора $Na_2S_2O_3$, израсходованный на титрование испытываемого раствора, мл; N — нормальность раствора $Na_2S_2O_3$; 17.04 — эквивалентный вес $Na_2S_2O_3$; V— объем пробы, взятый для анализа, мл.

Приготовление химреактивов

— Для приготовления приблизительно 0.1N раствора тиосульфата натрия необходимо растворить 0.1 грамм — эквивалент (25 г) в свежекипяченой дистиллированной воде в мерной колбе и довести объем до 1 л. Вода кипятится для удаления CO_2, чтобы предотвратить последующее изменение титра раствора тиосульфата натрия, разлагаемого угольной кислотой. Готовый раствор $Na_2S_2O_3$ для за-

щиты от CO_2 хранится в темной бутыли с пробкой. Перед установкой титра раствор должен постоять не менее 1-2 дней. Титр устанавливается по стандартному раствору бихромата калия.

— Для приготовления 0.1N раствора йода в 25-30 мл дистиллированной воды растворяется 40 г йодида калия и добавляется 12.7 г очищенного возгонкой йода (иод взвешивается в бюксе на технических весах), перемешивается до полного растворения и оставляется в темноте на 8-10 часов. Затем раствор переносят в мерную колбу и объем доводят до 1 л. Концентрация раствора йода может изменяться вследствие летучести йода, поэтому раствор должен храниться в сосудах с плотно пришлифованными стеклянными пробками. При концентрации KJ не менее 4%, раствор устойчив.

Для установки титра готового раствора йода применяется стандартный раствор 0.1N тиосульфата натрия, 20-25 мл которого переносится в коническую колбу, добавляется 1-2 мл 0.5%-ного раствора крахмала и титруется йодом до появления синей окраски:

$$N_{J(практ.)} = \frac{N_{Na_2S_2O_3} \cdot V_{Na_2S_2O_3}}{V_J};$$

Поправочный коэффициент рассчитывается по формуле

$$K = \frac{N_{(практ.)}}{N_{(теор.)}}$$

— Для приготовления 0.5%-ного раствора крахмала 0.5 г крахмала вводится в 20 мл холодной дистиллированной воды, перемешивается и постоянно вливается в кипящую дистиллированную воду. Раствор кипятится при перемешивании в течение 10 мин., охлаждается и доводится до 100 мл.

— Для приготовления 2.5%-ного раствора йодида калия 25 г KJ растворяется в 200 мл свежекипяченой и охлажденной дистиллированной воде и доводится до 1 л. Перед каждым определением готовится свежий раствор KJ.

— 0.1N раствор HCl готовится из фиксанала, как и другие химреактивы. Кроме аналитических методов определения сероводорода применяются приборы различных конструкций и газоанализаторы.

6.6.3 Влияние сероводорода на свойства буровых растворов

Как уже отмечалось ранее, сероводород может поступать в буровой раствор различными путями, в том числе с выбуренной породой продуктивного пласта. Но во всех случаях он оказывает отрицательное влияние на процесс бурения, в том числе и на свойства буровых растворов. Особый вред приносят водорастворимые сульфиды (Na_2S, $NaHS$), которые вызывают его порчу, водонерастворимые сульфиды (FeS, Fe_2S_3) не оказывают существенного влияния на параметры раствора. Основными признаками поступления сероводорода в буровой раствор являются:

— понижение pH;

— снижение показателя тиксотропных свойств (сближение значений СНС за 1 и 10 мин.);

— увеличение вязкости до пастообразного состояния и фильтрации;

— изменение цвета раствора от темно-зеленого до черного цвета;

— обнаружение сульфидов в буровом растворе за 50 м до вскрытия сероводородсодержащего пласта, вследствие возможной диффузии сероводорода в вышезалегающие пласты;

— высокая адгезия глинистой корки, сальникообразование, приводящее к прихвату;

— почернение бурильных труб, которое легко удаляется ветошью, смоченной дизтопливом.

При бурении и эксплуатации в скважине находится чаще всего двухфазная система типа «нефть в воде» или «вода в нефти», но во всех случаях коррозионной средой является вода. Углеводородная фаза не корродирует благодаря наличию в нефти нафтеновых кислот, азотистых оснований и др. свойств. Механизм действия ПАВ в нефти заключается в том, что они снижают поверхностное натяжение на границе раздела фаз, облегчая, тем самым, образование эмульсии типа «вода в нефти», где вода блокируется капельками

углеводородов и коррозия снижается. Поэтому наличие H_2S не оказывает существенного влияния на свойства эмульсионных растворов типа ГЭР, эмульжел, ИБР, за исключением роста вязкости в ИБР, которая снижается сокращением ввода извести и высокоокисленного битума в 1.5-3.0 раза или путем ввода 3-7 % высококачественного немодифицированного бентонита. Например, ИБР необратимо связывает 5-8 м^3 H_2S с образованием устойчивых сероорганических соединений, но при температуре 80 °С поглотительная способность ИБР резко снижается в отличии от растворов на водной основе. При взаимодействии H_2S с высокоокисленным битумом и известью получаются нестабильные продукты, которые при повышении температуры разрушаются и выделяют сероводород. При добавке в ИБР до 40 % утяжелителя — нейтрализатора при температуре 80°С поглощение H_2S в 10 раз больше, чем без добавки. Однако инвертный эмульсионный раствор типа ВИЭР теряет агрегативную устойчивость с появлением в фильтрате сероводородсодержащей воды, а при 80°С происходит ее разрушение. При этом также образуются термически неустойчивые и легко гидролизующиеся сульфиды, что может привести к отравлению персонала. Смачивающаяся способность металла нефтью снижается в присутствии кислых газов (H_2S, CO_2, O_2) и с ростом температуры и повышается при увеличении содержания нефти в воде, высокой жесткости воды, большей скорости коалесценции капель нефти и малой скорости движения среды. Коррозия стали в системе «углеводород-электролит» значительно выше, чем отдельно в каждой среде. Механизм этого явления в том, что под воздействием имеющейся на поверхности стали гидрофильной оксидной пленки, происходит ее селективное смачивание электролитом и образование вогнутого мениска с тонкой пленкой электролита между металлом и углеводородной фазой. Так как углеводороды имеют большую растворяющую способность газов, чем вода, поэтому коррозия резко возрастает. В буровых растворах на водной основе коррозия от H_2S протекает в два этапа. На первом этапе металл корродирует в минерализованной воде (3-5% NaCl или других солей), где H_2S активирует анодный и катодный процессы. Затем коррозия стали

несколько замедляется ввиду образования на металле пленки сульфида железа, после чего ее интенсивность возрастает, так как микропара «железо-сульфид» облегчает ход анодного процесса. В насыщенных хлоридами растворах коррозия меньше из-за снижения растворимости кислорода. Но коррозию ускоряют некоторые соли, способные гидролизоваться с образованием кислой среды ($AlCl_3$, $FeCl_3$, NaH_4Cl и др.). При этом ионы аммония (NaH_4Cl) могут появиться в растворе при гидролизе химреагентов акрилового ряда, аммиачной ССБ и др. В водных растворах $MgCl_2$ и NaCl, при наличии H_2S, коррозия примерно одинакова, а в растворе $CaCl_2$ значительно больше, особенно в процессе наводораживания металла, при этом с повышением температуры во всех случаях скорость коррозии резко увеличивается, что наглядно показано на примере бишофита. Причем в динамических условиях скорость коррозии так же выше, чем в статических.

Температура, °С	20	40	60	80	90
Скорость коррозии, г/см^{2}ч	0.12	0.25	0.31	0.51	0.57

Хлоркальциевый раствор неустойчив к H_2S из-зи потери структуры, а его глинистая корка имеет высокую адгезию, которая снижается вводом не менее 15% нефти с добавкой 0.5-2.0% ПАВ (эмульсол и др.). Наибольшую устойчивость к агрессии H_2S имеют пресные глинистые растворы, обработанные УЩР, свойства которых после обработки нейтрализаторами полностью восстанавливаются, а также гидрогели железа. В малоглинистых растворах кислородная коррозия значительно выше, чем в глинистых растворах общего назначения, так как последние содержат избыточное количество глины и химреагентов, способствующие частичному ее снижению. Меру кислородной коррозии можно оценить путем определения разницы в потере массы металлических колец, установленных под ведущую трубу и над УБТ. Кислородную коррозию можно уменьшить путем обработки раствора сульфидом натрия (Na_2SO_3), или гидрофобизацией поверхности труб или солями аминов. Амины вводятся в виде 10%-ной концентрации в дизельном топливе в количестве 15 л/м^3. Большое содержание CO_2 в виде H_2CO_3 приводит к образованию водорастворимых карбонатов (дополнительная твердая

фаза) и росту вязкости, а также питтинговой коррозии. Для нейтрализации CO_2 используется известь, а при небольшом его содержании и температуре <90°С — NaOH. При использовании аэрированных буровых растворов образуется питтинговая коррозия, нейтрализация которой производится добавками 0.5-1.0 г/л хроматов, поддержанием высокого pH и применением пленкообразующих ингибиторов. Если позволяют условия, для промывки скважины при наличии H_2S и CO_2 используются растворы солей $CaCl_2$, $CaBr_2$, $ZnBr_2$, где эти газы плохо растворяются. При поступлении H_2S нежелательно использование растворов кальциевого типа, так как на стенках труб образуется камнеобразный черный осадок толщиной более 20 мм, состоящий на 70% из карбонатов кальция и магния и 30% сульфидов железа, марганца, свинца и меди. Во всех случаях к сероводородной коррозии наиболее устойчивы буровые растворы, заготовленные из глин с низкой обменной емкостью (альметьевский и черногорский глинопорошки, палыгорскит), а барит снижает концентрацию H_2S за счет поступления кислорода, частично окисляющего H_2S до элементарной серы. Причем любой буровой раствор, насыщенный H_2S считается агрессивным, в котором образец разрушается менее чем за 24 ч, и малоагрессивным, в котором образец не разрушается в течении 100 ч. Следует также отметить, что при взаимодействии H_2S с катионами Na^+, K^+, Mg^{2+}, Ca^{2+}, Ba^{2+} в буровом растворе, образуются водорастворимые сульфиды и сульфаты, а при взаимодействии с катионами металлов Mn^{2+}, Fe^{2+}, Ni^{2+},Zn^{2+} образуются нерастворимые сульфиды и карбонаты. Поэтому при полном вскрытии продуктивного пласта, достигающего иногда по времени до трех месяцев, происходит снижение его проницаемости за счет образования зоны понижения фильтрации и кольматации. Первая может достигать от 2 до 8 диаметров скважины, а вторая от 10 до 60 мм. Наибольшая кольматация продуктивного пласта и снижение его проницаемости происходит при использовании всех типов буровых растворов, утяжеленных баритом или железистыми утяжелителями, которая дополнительно усугубляется наличием H_2S.

Основными мероприятиями по предупреждению поступления кислых газов являются:

— ввод химреагентов нейтрализаторов перед вскрытием сероводородосодержащих пластов;

— все мероприятия по предупреждению нефтегазоводопроявлений.

Основными мероприятиями по ликвидации поступающих кислых газов H_2S, CO_3 являются:

— усиление промывки с параллельным утяжелением бурового раствора;

— ввод химреагентов — нейтрализаторов и ингибиторов коррозии;

— заготовка свежего бурового раствора с использованием глинопорошка или местных глин с низкой обменной емкостью, различного типа гидрогелей, при температуре до 40°С, в крайнем случае, растворов на углеводородной основе. Количество сероводорода, поступающего в буровой раствор при разбуривании сероводородосодержащих пластов, определяется объемом выбуренной породы, пористостью и газонасыщенностью пласта, что наглядно показано в примере.

Пример. В скважине диаметром 190 мм в интервале 3100-3200 м в буровой раствор может поступать до 4% H_2S. Определить объем выбуренной породы и количество поступающего сероводорода.

Решение.

Объем выбуренной породы определяется по формуле:

$$V_n = V_1 K H, \text{ м}^3$$

где V_1 — объем п.м породы, $м^3$

K — коэффициент кавернозности (K=1.1);

H — интервал бурения, м.

$V_n = 0.0283 \cdot 1.1 \cdot 100 = 3.1\ м^3$

Количество сероводорода, поступающего с выбуренной породой, определяется по формуле:

$$Q_{H_2S} = \frac{V_n \cdot m \cdot J \cdot P \cdot z \cdot \rho_1 \cdot C_1}{100}, \text{ кг}$$

где m — пористость пласта (0.1);

J — нефтегазонасыщенность пласта (0.7);

P — пластовое давление, кгс/см^2;

z — поправка за отклонение реальных газов от закона Бойля-Мариотта (1.037);

ρ_1 — плотность сероводорода, кг/м^3;

C_1 — концентрация сероводорода, %

$$Q_{H_2S} = \frac{3.1 \cdot 0.1 \cdot 0.7 \cdot 556 \cdot 1.307 \cdot 1.53 \cdot 4.0}{100} = 9.7 \text{ кг}$$

Количество сероводорода, поступающего в буровой раствор с выбуренной породой за 1 м проходки, определяется по формуле:

$$Q_{H_2S} = \frac{V_п \cdot к \cdot m \cdot J \cdot p \cdot z \cdot Д}{100}, \text{ кг}$$

$$Q_{H_2S} = \frac{0.0283 \cdot 1.1 \cdot 0.1 \cdot 0.7 \cdot 556 \cdot 1.307 \cdot 1.9}{100} = 30 \text{ г/м}$$

6.6.4 Нейтрализация сероводорода в буровых растворах

Буровые растворы при поступлении H_2S должны его нейтрализовывать и сохранять необходимые параметры для эффективной промывки скважины. С этой целью применяются специальные нейтрализующие добавки для химической нейтрализации свободного H_2S и водорастворимых сульфидов (Na_2S и NaHS) с превращением их в водонерастворимые соединения. Такие добавки впервые начали применять в начале 60-х годов в России — гидроксид натрия и в США — карбонат меди. Механизм взаимодействия нейтрализатора и H_2S заключается в сорбции H_2S на поверхности нейтрализатора, поэтому важным фактором является его удельная поверхность. Поглощают сероводород материалы, в состав которых входят соли поливалентных металлов (диоксид марганца,

Таблица 6.6.4

Эффективность нейтрализаторов H_2S

Показатели	Ironite Sponge	СНУД	ЖС-7	Сидерит	Т-80	ВНИИТБ
Активность H_2S по нейтрализации, не менее 0.2-0.3 $м^3$/кгч	0.22	0.15	0.20	0.10	0.04	0.275
Максимальная концентрация в буровом растворе, кг/$м^3$	800	1200	300	1200	100	50
Продукты реакции реагента с H_2S	сульфиды железа				три-тианы	сульфид и сульфат марганца
Растворимость в воде продуктов реакции	нерастворимы					растворимы

хлорид цинка, соединения хрома, железа и др.), однако их поглотительная способность ограничена количеством реакционных катионов, и при дальнейшем поступлении H_2S из пласта будет его выделение на устье. Нейтрализатор считается хорошим, если он имеет химическую активность в реакции с H_2S не менее 0.2-0.3 $м^3$/кгч совместно с буровым раствором, при этом концентрация нейтрализатора должна быть не менее 500 кг/$м^3$ Кроме этого, продукты реакции не должны растворяться в воде и должна быть методика контроля за содержанием нейтрализатора в растворе. В табл. 6.6.4 приведены данные об эффективности некоторых нейтрализаторов H_2S.

Как видно из данных табл., наиболее полно перечисленным выше требованиям отвечает нейтрализатор Ironite Sponge (США). Для поглощения H_2S и предотвращения биметаллической коррозии необходимо использовать соли металлов, катион которых должен занимать в ряду напряжений место выше, чем железо (соли цинка и др.), или увеличивать удельную поверхность соединений железа. Полное удаление H_2S из буровых растворов можно производить с помощью твердых окислителей гипохлорита кальция $Ca(OCl)_2$, пербората натрия $NaBO_3$, перманганата калия $KMnO_4$ и пероксидсульфата калия $K_2S_2O_8$ при их добавке 4-5 частей на 1 часть H_2S. При реакции нейтрализаторов с H_2S образуются нерастворимые и раство-

римые в воде сульфиды. Первые в буровом растворе постепенно окисляются до элементарной серы за счет кислорода и гидроксидов (последние могут снова взаимодействовать с H_2S). Вторые, водорастворимые сульфиды, наиболее опасны, так как могут снова продуцировать H_2S в связи с обратимой реакцией нейтрализации. После нейтрализации H_2S на поверхности металла происходит резкий спад скорости реакции, так как доступ H_2S к металлу затруднен слоем образовавшихся сульфидов. Но при этом затрудняется диффузия CO_2 из зоны реакции, темп последней снижается, но она продолжается через рыхлый слой сульфида. Компоненты бурового раствора (защитные коллоиды, неорганические соли, глина), величина pH, низкая температура замедляют скорость реакции H_2S с нейтрализаторами по сравнению с той же реакцией в пресной воде. Например, сильные электролиты (NaCl 10%-ной концентрации) снижают скорость реакции магнетита с H_2S в 2-5 раза из-за уменьшения подвижности ионов водорода и гидросульфида. Аналогичное явление происходит в неполярной среде и в водном растворе некоторых химреагентов (КМЦ и др.), ввиду образования на поверхности утяжелителя-нейтрализатора углеводородной пленки и «квазитвердых» граничных слоев из полимера. Соединения железа наиболее эффективны при pH=5 и менее, а при pH=9 и более их поглотительная способность резко снижается, причем они обладают ферромагнитными свойствами. Реакция нейтрализации между оксидами железа и водорастворимыми сульфидами в щелочной среде при нормальных условиях термодинамически невозможна, а при 80°C и pH>10 протекает с образованием промежуточных соединений, необнаруживаемых стандартными методами анализа. Данные об эффективности некоторых нейтрализаторов в зависимости от величины pH приведены в табл. 6.6.4.1

Снижение поглотительной способности, например, Ironite Sponge объясняется блокированием внутренней поверхности их частиц образующимся малорастворимым оксидом железа, что в свою очередь, затрудняет доступ H_2S к активным поверхностям поглотителя. Поглощающая способность нейтрализатора определяется по формуле (см. с. 471)

Таблица 6.6.4.1

Эффективность нейтрализаторов в зависимости от величины pH

Наименование нейтрализатора	Поглотительная способность добавки, мг/г, при pH			
	4.0	7.0	8.0	9.0
Ironite Sponge	661	90	—	31
Гематит	—	—	—	29
ЖС-7	287	140	—	55
Оксид цинка	128	35	29	46
ВНИИТБ-1	523	—	—	313

$$M=(a-b)\cdot V/x,\ \%,$$

где a — исходная концентрация, кг/м^3;

b — конечная концентрация, кг/м^3;

V — объем раствора, м^3;

x — масса нейтрализатора, кг

Основными недостатками утяжелителей-нейтрализаторов являются:

— удаляются очистными системами;

— трудность применения в воде из-за быстрого осаждения;

— коагулируют буровые растворы;

— сульфиды, удаленные из раствора после сушки на воздухе, могут послужить причиной возникновения пожара или даже взрыва.

Краткая информация о способах нейтрализации и реагентах-нейтрализаторах приведена ниже.

Щелочной способ

Как указывалось ранее, сероводород при pH=10 практически полностью диссоциирует на ионы HS^-, а при pH 12, 12.5 и 13 возрастает количество ионов S^{2-} и составляет соответственно 9, 24 и 50%. Наиболее часто связывание H_2S в водорастворимые кислые сульфиды производится гидроксидами щелочных и щелочноземельных металлов и их солями. При pH=11.8 обеспечивается безопасная концентрация H_2S в количестве 1.4 кг/м^3. Причем нейтрализация H_2S происходит как щелочью (каустической содой), так и частично гли-

ной и другими компонентами раствора. Реакция нейтрализации протекает по следующей схеме:

$$H_2S + NaOH \Leftrightarrow NaHS + H_2O \text{ или } H_2S + 2NaOH \Leftrightarrow Na_2S + 2H_2O$$

Как видно из приведенной схемы, реакция нейтрализации в данном способе обратима и при снижении pH и повышенной температуре H_2S может высвобождаться и появляться на поверхности раствора, что не позволяет применять этот способ самостоятельно. Безопасная для персонала концентрация H_2S над поверхностью бурового раствора равна 20 мг/л, а содержание водорастворимых сульфидов при pH=12, не более 5000 мг/л, при pH=11, не более 1200 мг/л, при pH=10, не более 600 мг/л. Из материалов раствора наибольшая поглощающая способность у альметьевского глинопорошка — 7 мг/г, у палыгорскита — 0.9 мг/г, у черногорского глинопорошка — 0.75 мг/г. При этом следует учесть, что при pH>10 и температуре >90°C, глины в буровом растворе начинают разлагаться гидроксидионом $(OH)^-$, а при температуре 150°C и выше все гидроксиды усиливают разложение глин, что приводит к резкому повышению вязкости раствора.

Двухреагентный способ

Известно, что многие защитные коллоиды эффективно работают только при pH=9-10, но это не обеспечивает полную нейтрализацию H_2S и получение нерастворимых сульфидов. Поэтому совместно с каустической содой используются водорастворимые соли железа и цинка, образующие нерастворимые соединения. Для этих целей используются добавки 5-30% сидерита, 0.2-0.4% хлоридов железа и цинка, карбоната цинка и гидроксид железа. Реакция нейтрализации происходит по схеме:

$$N_2S + NaOH \rightarrow NaHS + H_2O;$$
$$ZnCO_3 + NaHS \rightarrow ZnS\downarrow + NaHCO_3;$$
$$FeCl_3 + 3H_2S \Leftrightarrow Fe_2S_3 + 6HCl;$$
$$ZnCl_2 + 2H_2S \Leftrightarrow ZnS + 2HCl;$$

$$3H_2S + 2Fe(OH)_3 \rightarrow Fe_2S_3 + 6H_2O + O;$$
$$3H_2S + 2Fe(OH)_3 \rightarrow 2FeS + S + 6H_2O.$$

Первая реакция протекает полностью при pH=9, при этом почти 100% сульфидов находятся в виде HS^-. Безопасное количество H_2S, которое может быть нейтрализовано щелочью теоретически, рассчитывается при помощи данных стандартных исследований бурового раствора по формулам:

$$V_{H_2S} = 2.66 \cdot P_m; \quad H_2S = 682 \cdot (P_m) \cdot 8.33 \cdot \rho,$$

где P_m — объем щелочи, содержащийся в растворе, определяется титрованием кислоты с применением фенолфталеина при pH=9; ρ — плотность бурового раствора.

Карбонат цинка реагирует с H_2S медленно, причем только при pH>10, поэтому лучше его совмещать с магнетитом. При этом с карбонатом цинка будут реагировать сульфиды щелочных металлов, а с оксидами железа — сероводород. За рубежом используется щелочной карбонат цинка $3Zn(OH)_2 \cdot 2ZnCO_3$, который реагирует с H_2S и сульфидами в широком диапазоне pH. Хлориды железа и цинка применяются для нейтрализации H_2S только в воде, так как они коагулируют буровые растворы с повышением фильтрации и снижением их стабильности. При этом содержание ионов кальция и магния увеличивается в фильтрате в 2-3 раза, а ионов натрия и калия уменьшается соответственно, за счет ионообменных процессов на поверхности глин. Образующиеся сульфиды металлов реагируют с кислотой, высвобождая сероводород. Чтобы предотвратить обратимость реакции, добавляется щелочь или мел для нейтрализации кислоты. Причем ввод этих солей производится под всасы буровых насосов, а щелочь у устья скважины, так как при их вводе в одну точку циркуляционной системы, они реагируют между собой, образуя гидроксид железа и NaCl до поступления H_2S из пласта. Следует отметить, что $FeCl_3$ и $ZnCl_2$ разрушают резинотехнические изделия и корродируют оборудование. Данные об этих реагентах приведены в главе 5 и приложениях. Поглотительная способность $FeCl_3$ до 200

мгH_2S/г. Использование гидроксида железа для очистки коксового газа от H_2S известно более 100 лет. Скорость реакции зависит от формы гидроксида железа, соотношения компонентов и наличия кислорода, присутствие которого способствует ускорению нейтрализации H_2S. При этом сульфиды железа окисляются до серы и вновь образуется гидроксид железа, способный реагировать с H_2S. Причем этот процесс может происходить и на поверхности бурового раствора, так как скорость окисления значительно выше скорости поглощения H_2S.

Характеристика нейтрализаторов

Ironite Sponge — «губчатое железо» (США) имеет формулу Fe_3O_4, представляет собой высокоактивный искусственный порошок с удельной поверхностью 5000-10000 м^2/кг, размером частиц 45-60 мкм, плотностью 4550 кг/м^3. Материал химически чистый, инертный к буровым растворам с различной плотностью (1040-2160кг/м^3), применяется при температуре до 200°С и выше, добавка от 50 до 500 кг/м^3 раствора и более. Реакция протекает по схеме:

$$Fe_3O_4 + 4H_2S \rightarrow 3FeS + 4H_2O + S;$$
$$FeS + S \rightarrow FeS_2;$$
$$Fe_3O_4 + 6H_2S \rightarrow 3FeS_2 + 4H_2O + 2H_2.$$

Первые две реакции идут медленно и преобладают в щелочной среде, последняя – в кислой среде, скорость ее значительно возрастает. Продукты реакции (пирит) безопасны, устойчивы в буровых растворах и удаляются вместе со шламом. Ironite Sponge является самым эффективным нейтрализатором H_2S, например, по сравнению с гематитом — в 4-8 раз.

ЖС-7 — Fe_2O_3, представляет собой тонкодисперсный порошок с удельной поверхностью 420-460 кг/м^3, плотностью 4200 кг/м^3, состоящий на 95% из оксида железа и до 5% водорастворимых солей железа, является продуктом утилизации отходов кислотного травления стали. Поглотительная способность H_2S — ЖС-7 1:1. Добавка ЖС-7 в пресные растворы не более 100 кг/м^3, ввиду коагуляции ра-

створа, а после удаления водорастворимых солей железа щелочью до 0.4 кг/50 кг ЖС-7 или известью до 0.8 кг/50 кг ЖС-7 составляет до 300 кг/м^3, в растворы на нефтяной основе до 1000 кг/м^3. Скорость реакции ЖС-7 с H_2S в глинистом растворе на 50% меньше, чем в воде, а в ИБР, чем выше температура, тем меньше поглощается H_2S. ЖС-7 хорошо растворяется в соляной кислоте, что очень важно при вскрытии продуктивных пластов, выпускается по ТУ 212321, нейтрализующая способность составляет 90%.

СНУД (Fe_3O_4)— сероводороднейтрализующая утяжеляющая добавка, представляющая собой размолотый магнетит до удельной поверхности 317м^2/кг, уступающая по эффективности нейтрализации реагентам ЖС-7, Ironite Sponge, диоксиду марганца (0,06 м^3H_2S/кг·г). Однако благодаря меньшим размерам частиц (в среднем 3 мкм) и большему их количеству происходит выравнивание скорости реакции реагентов СНУД и Ironite Sponge с H_2S. СНУД применяется только в щелочной среде при добавке до 5%, коагулирует буровые растворы.

Сидерит ($FeCO_3$) представляет собой железную руду с содержанием карбоната железа 66-69%, имеет удельную поверхность 150-250 м^2/кг, поглощает от 45 до 150 мг/г при добавке от 5 до 40% (об.). Сидерит не коагулирует буровые растворы, не обладает ферромагнитными свойствами, хорошо растворяется в кислотах и в воде, содержащей CO_2, образуя растворимый бикарбонат $Fe(HCO_3)_2$.

ВНИИТБ-1 представляет собой технический диоксид марганца, являющийся отходом производства аскорбиновой и никотиновой кислот. Выпускается в виде пасты по ТУ 64-5-15-77, содержащей не менее 65% MnO_2, не более 5% щелочи (в пересчете на КОН) и остальное — вода. При использовании в зимних условиях добавляется водный раствор $CaCl_2$ 20-30%-ной концентрации, при этом ВНИИТБ-1 не замерзает даже при -50°С. При содержании H_2S в буровом растворе от 1 до 45%, добавка ВНИИТБ-1 составляет от 0.045 до 2.0 кг/м^3, а полная нейтрализация H_2S происходит за 3-5 мин. При этом реакции нейтрализации могут протекать по схеме:

$$MnO_2 + 2KOH = K_2MnO_3 + H_2O;$$
$$K_2MnO_3 + 2H_2S + H_2O = MnS + S + 2H_2O + 2KOH;$$

$$2MnO_2 + 3H_2S \rightarrow MnS + MnO + 3S + 3H_2O;$$
$$2KOH + H_2S \Leftrightarrow K_2S + 2H_2O.$$

Щелочь выполняет в этом процессе роль катализатора. ВНИИТБ-1 лучше применять в буровых растворах, так как в воде он осаждается ввиду низкой растворимости, при этом полнота нейтрализации H_2S составляет 94%. Характерной особенностью ВНИИТБ-1 является рост pH после нейтрализаци H_2S, что способствует устойчивости продуктов реакции и предотвращает повторные выделения H_2S, а также то, что MnO_2 в составе ВНИИТБ-1 амфотерен, т.е. обладает основными и кислотными свойствами. Реагент улучшает технологические свойства хлоркальциевых буровых растворов после связывания H_2S, что исключает возможность прихвата бурильных труб. MnO_2 является сильным окислителем, поэтому он способен увеличивать термоокислительную деструкцию органических реагентов при температуре более 100°С. Контроль за содержанием MnO_2 в буровом растворе проводится титрованием навески реагента 0.1Н раствором тиосульфата натрия.

Бихромат калия (натрия) относится также к реагентам-окислителям, где реакция нейтрализации H_2S протекает по схеме:

$$K_2Cr_2O_7 + 3H_2S \rightarrow Cr_2O_3 + 3S + 2KOH + 2H_2O$$

При этом поглощающая способность реакции в воде составляет 500-700 мгH_2S/1г.

Т-80 — торговое название *флотореагент «Оксаль»*, является побочным продуктом производства синтетического каучука и выпускается в соответствии с ТУ 38-103429-83. Реагент представляет собой подвижную маслянистую жидкость от темно-желтого до светло-коричневого цвета с ароматическим запахом, плотностью 1050-1085 кг/м^3, температурой замерзания ниже 25°С. В воде практически нерастворим, образуя неустойчивую эмульсию, в минерализованной воде, содержащей различные соли, удаляет около 25% ионов хлора и натрия. При взаимодействии с H_2S, образуются замещенные тритианы, которые являются ингибиторами коррозии (степень

защиты 70-85%). В нормальных условиях 2-4 г Т-80 связывают 0.1 г H_2S в зависимости от pH и температуры. С повышением температуры и pH=6-7 процесс нейтрализации ускоряется, а при 200°С протекает почти мгновенно. Наибольшую пользу Т-80 проявляет при pH=5 и менее, а при pH>7 практически не пригоден. Оптимальная добавка Т-80 для нейтрализации H_2S в буровых растворах составляет 3% при первичной обработке и 1% при последующих, что связано с недостаточной его эффективностью (≈70%). Т-80 малотоксичное вещество, аллергически безопасен, ПДК в воздухе — 10 мг/л, имеет низкие поверхностно-активные свойства.

6.6.5 Ингибиторы коррозии

Ингибиторы коррозии тормозят процессы наводораживания и коррозионного механического разрушения металла, что в ряде случаев позволяет применять обычные сплавы вместо легированных. Этот способ защиты металла отличается простотой и дешевизной. Но не каждый ингибитор, уменьшающий коррозию, одновременно и снижает наводораживание. Механизм защиты заключается в том, что молекулы ингибитора как бы блокируют внутреннюю поверхность металла, либо обеспечивают ее защиту электрохимическим путем, либо сочетание обоих способов. Ингибиторы могут быть *неорганическими* и *органическими*. Первые применяются в нейтральных электролитах, они пассивируют анодные участки за счет нерастворимых отложений на металле. При этом неорганические ингибиторы могут быть *щелочными* (гидроксид натрия, бикарбонат и карбонат натрия, бура, фосфаты, силикаты) и *кислыми* (нитриты, нитраты, хроматы). Обе группы этих ингибиторов (нейтрализаторы) опасны при недостаточной их концентрации или наличии хлор-иона, ввиду возникновения питтинговой коррозии и выделения H_2S при низком pH и повышенной температуре. Для предупреждения кислородной коррозии используются также неорганические кислородпоглотители на основе бисульфита аммония, сульфита, гидросульфита и тиосульфита натрия, гидразина, гидразин гидрата и гидразин сульфата и др. Органические ингибиторы применяются, в ос-

новном в кислых средах, где они на поверхности металла образуют защитную пленку, возникающую в результате прямого химического взаимодействия с поверхностью металла и компонентами агрессивной среды. Ингибиторы не вступающие в химические реакции с H_2S, способны вытеснять молекулы и ионы H_2S с поверхности металла, предотвращая тем самым его коррозию. Многие смеси водорастворимых и углеводородрастворимых ингибиторов усиливают синергетический эффект и снижают скорость коррозии в 1000 раз и более, по сравнению с их применением порознь. Так как большинство ингибиторов являются производными аминов, то в электролите образуется формальдегид, который взаимодействуя с H_2S, образует тиоформальдегид, полимеризующийся на поверхности металла. При этом амины хорошо диспергируются в воде, имеют плотность 1080-1120 кг/м^3 и реагируют с H_2S, на примере моноэтаноламина, по схеме:

$$NH_2(C_2H_5O) + H_2S \leftrightarrow NH_3HS(C_2H_5O)$$

При 40-80°С реакция протекает слева направо с очисткой газа от H_2S, а при 110-140°С направлена обратно. Аналогичное действие диэтаноламина $NH(C_2H_5CO)_2$, триэтаноламина $N(C_2H_5O)_3$ и др. Следует отметить, что при обводненности продукции пласта до 30%, применяются водорастворимые ингибиторы, выше — углеводородрастворимые пленкообразующие. Причем появление пластовой воды в скважине ухудшает условия адсорбции на поверхности металла неводорастворимых ингибиторов, вследствие конкурирующей адсорбции анионов Cl^- и кроме того, приводит к выпадению смолообразных осадков и комплексных солей. Ингибиторы коррозии подразделяются также на анодные, катодные и смешанные. Анодные ингибиторы более эффективны, но при определенных обстоятельствах (недостаток ингибитора и др.) коррозия может даже возрасти. Катодные ингибиторы безопасны во всех случаях, но они менее эффективны. Поэтому лучше всего применять смеси этих ингибиторов. Наибольшее распространение в настоящее время получили высокомолекулярные ингибиторы коррозии, содержащие азот, серу или кислород. Из кислородосодержащих ингибиторов используют-

ся производные спиртов, кетоны, оксиды, эфиры, карбоновые кислоты и их соли. Из серосодержащих ингибиторов используются сульфонаты различных металлов и аминов, производные тиомочевины, алкил- или арилмеркаптаны. Из азотсодержащих ингибиторов, как наиболее эффективных, используются первичные, вторичные и третичные моноамины, диамины, амиды, полиэтоксилированные амины, соли указанных соединений, включающие производные уксусной, фосфорной, олеиновой, нафтеновой и других жирных кислот природного (кислоты кокосового, соевого и таллового масел) и синтетического происхождения, типа ИКБ, ДОН, АНПО, Виско, НОРУСТ, ИФХАНГаз, И-1-А, катапин и др; имидазолины, четвертичные аммониевые соединения, производные пиридина и пиримидина, аминоацетиленовые и др. На месторождениях газа с углекислотпой коррозией используются отечественные ингибиторы ИКСГ-1, КО и др., эффективность которых 70-90%. На месторождениях газа с содержанием H_2S до 5% используется АНПО, И-1-А, Виско-904 и др. Недостатками этих ингибиторов являются высокая температура застывания (КО -3°С; И-1-А — 7°С), вспенивание диэтиленгликоля (ИКСГ-1, Виско-904), осмоление, закоксовывание и коагуляция в присутствии воды (И-1-А). В США для защиты оборудования от коррозии кислых газов применяются продукты реакции водорастворимой алифатической моно- и дикарбоновой кислоты с замещенным имидазолином. Там же применяются безопасные ингибиторы универсального действия, содержащие в составе щелочно-металлическую соль ароматической карбонатной кислоты (бензоат натрия), алкилбензоат (бутилбензоат) и устойчивые соединения с триазольным радикалом (бензотриазол), а также носитель, например, пропиленгликоль. Они являются ПАВ анионоактивного типа, совместимы с буровым раствором и образуют на поверхности труб прочную пленку, стойкую к истиранию. Основными требованиями к ингибиторам являются:

— удовлетворительная защита металла не менее 80%, хорошая — не менее 90%, высокая — 100%;

— не ухудшать механические свойства металлов;

— не замерзать при температуре -30°С и ниже;

— иметь токсичность 4-го класса опасности и отсутствие стойкого резкого запаха;

— иметь полное биоразложение;

— не образовывать стойких эмульсий и не вызывать их вспенивания;

— иметь хорошую растворимость в нефти или в воде или в обоих фазах и устойчивость к коагуляции в высокоминерализованных пластовых водах;

— не способствовать развитию сульфатвосстанавливающих бактерий;

— не нарушать химическое равновесие водной фазы;

— обладать совместимостью с другими ингибиторами, катализаторами и деэмульгаторами, т.е. не вступать с ними в химическую реакцию;

— не ухудшать качество нефтепродуктов;

— не способствовать уменьшению проницаемости горных пород;

— не образовывать смолистых отложений;

— иметь минимальную пожароопасность;

— перед вводом ингибиторов необходимо удалять из среды кислород.

Ингибиторы коррозии и другого назначения деэмульгаторы, а также различные реагенты производятся, в основном, предприятиями химической промышленности Татарии, Чувашии, Башкортостана, Самары, Оренбурга, Днепродзержинска, Донецка (Украина) и др. Так, в г. Альметьевске выпускаются ингибиторы коррозии и новые реагенты; Казаньоргсинтез выпускает деэмульгаторы, ингибиторы коррозии СНПХ-6030 (маслорастворимый), СНПХ-6035 (водорастворимый) по ТУ39-05765670-ОП-247-98; ингибиторы солеотложений СНПХ-5311 с расходом 20-30 г/т, температурой застывания -50°С по ТУ39-05765670-ОП-233-97, СНПХ-5301М с расходом 30 г/т, температурой застывания -30°С по ТУ 39-05765670-141-92, СНПХ-5311К с расходом 10-30 г/т, температурой застывания -35°С по ТУ 39-05765670-ОП-233-97, а также СНПХ-5312Т, СНПХ-5312С, СНПХ-5314; бактерициды СНПХ-1060, СНПХ-1050 с рас-

ходом 50-100 мг/л по ТУ2458-257-05765670-99 и ТУ2458-256-05765670-99 соответственно; ингибиторы парафиноотложений СНПХ-7920М (комплексного действия) по ТУ39-05765670-ОП-240-97, СНПХ-7963 (комплексного действия) по ТУ39-05765670-ОП-238-97, СНПХ-7941 (комплексного действия) по ТУ39-05765670-ОП-237-97, СНПХ-7870Б по ТУ39-05765670-ОП-239-97, СНПХ-7801 по ТУ39-05765670-ОП-232-97; Нижнекамскнефтехим — ПАВ, деэмульгаторы (все под шифром СНПХ. В г.Новочебоксарске (АО»Химпром») производятся ингибиторы солеотложений для нефтедобывающей промышленности ПАФ-13А (летний) — ТУ6-02-1318-85. ПАФ-13А (зимний)-ТУ6-02-1346-87, СНПХ-5301, инкредол (ТУ6-09-5363-87), ОЭДФК МА (ТУ6-09-5372-87), ДН-9010 (ТУ38-40127-95); для электро- и теплоэнергетики ПАФ-13А, СНПХ-5301,ИОМС-1, дифалон (ТУ6-02-12-134-87), ОЭДФК МА, дифонат (ТУ6-09-20-235-93); ингибиторы коррозии кислых газов «Альпан» (ТУ39-12970212-ОП-001-94), СНПХ-1004 (33%-ная концентрация), СНПХ-1004А (50%-ная концентрация) — ТУ 39-1296603 8-001-92 (одновременно бактерицид), АМ-7 (в т.ч. деэмульгатор)-ТУЗ 9-12970212-ОП-001-94, Амфикор-ТУЗ 9-1296603 8-044-95.

В Самаре на заводе синтетического спирта выпускаются ингибиторы коррозии и бактерициды. В Уфе выпускается ингибитор коррозии Нефтехим-1, 2, 3, 3В и др. Краткая характеристика некоторых ингибиторов приведена ниже.

Амфикор представляет собой аммонийную соль алкилфосфористой кислоты в растворителе, выпускается в виде жидкости светло-коричневого цвета, хорошо растворимую в воде и ограниченно в нефти. Предназначен для защиты от коррозии кислых газов в водных средах с различной минерализацией при добавке 25-50 г/м^3, при этом проявляет эффект синергизма с деэмультагорами. Способствует снижению вязкости водонефтяных эмульсий и предотвращает отложение парафинов, переводя их в мелкодисперсное состояние. Температура замерзания -55°С, относится к 3 классу токсичности, ПДК в водоемах питьевого назначения — 0.22мг/л, рыбохозяйственного — 0.11 мг/л, в воздухе рабочей зоны — 5 мг/л, пожароопасен.

СНПХ-1004 представляет собой катионоактивное азот-фосфорсодержащее ПАВ в смеси растворителей, в виде жидкости от желтого до светло-коричневого цвета, хорошо диспергируется в воде, растворим в метаноле и углеводородах. Предназначен одновременно для защиты от сероводородной и углекислотной коррозии, наводораживания металла и подавления роста сульфатвосстанавливающих бактерий (100%) в процессах добычи и транспорта нефти, добычи газа и утилизации сточных вод при добавке 20-200 г/м^3. Может применяться в качестве добавки к растворам при консервации и глушении скважин при их капитальном ремонте с целью защиты от коррозии и снижения негативного влияния рассолов на коллекторские свойства продуктивного пласта. Температура замерзания -35°С, относится к 3 классу токсичности, ПДК в водоемах питьевого назначения — 0.14 мг/л, рыбохозяйственного — 0.05 мг/л, в воздухе рабочей зоны — 5 мг/л, пожароопасен.

Реапон-ИФ представляет собой композиционную смесь неионогенного и катионоактивного ПАВ и растворителей, выпускается в виде жидкости от светло-желтого до коричневого цвета, хорошо растворимую в воде и ограниченно в нефти по ТУ 39-1296603 5-003-93. Предназначен для разрушения обычных и сернистых водонефтяных эмульсий (деэмульгатор) с одновременной защитой от коррозии и проявления роста СВБ при добавке от 5 до 50 мг/м^3 2 раза через 10 суток. При обводненности эмульсии более 80% рекомендуется применять Реапон-ИФ совместно с Амфикором в соотношении 2:1. Температура замерзания -45°С, относится к 3 классу токсичности, ПДК в водоемах питьевого назначения — 0.22 мг/л, рыбохозяйственного — 0.11 мг/л, в воздухе рабочей зоны — 5 мг/л, пожароопасен. Выпускается также **РеапонИФД**, разновидность Реапон-ИФ.

Нефтехим выпускается Нефтехим-1 (зимний), Нефтехим-2 (летний), Нефтехим-3 (всесезонный), Нефтехим-3В, в виде однородной темно-коричневой жидкости с ρ=810-830 кг/м^3 по ТУ 2415-001-00151816-94 (г. Уфа). Растворим в углеводородах, диспергируется в воде. Является ингибитором коррозии пластовых и сточных вод в системе нефтесбора с защитным эффектом 95-99% при до-

Таблица 6.6.5

Показатели	ВНПП-1А	ВНПП-1Б	ВНПП-2	ВНПП-1Н
Номер ТУ	ТУ6-00-5744286-74-92		ТУ6-00-5744286-76-92	ТУ2499-001-24211-256-94
Назначение	Ингибиторы коррозии сталей и наводораживания		Ингибитор коррозии в минерализованных сточных водах	Ингибитор кислых газов и наводораживания и в нейтральных минерализованных растворах
Защитный эффект при добавке: 50 г/м^3	—	—	—	80
100 г/м^3	80	80	80	85
150 г/м^3	85	85	85	—
Класс опасности	4	4	4	4

Примечание: Ингибиторы типа ВНПП раздражают слизистую оболочку глаз и являются аллергеном для кожи.

бавке 20-100 мг/л. Кроме того, выполняет функции эмульгатора обратных эмульсий при бурении и глушении скважин при добавке 50-100 мг/л. Температура замерзания -40°С (зимний), -15°С (летний).

Олазол выпускается в виде жидкости темно-коричневого цвета с ρ=690 кг/м^3 5 марок по ТУ 6-25-00203 312-13 5-92 (г.Стерлитамак). Защитный эффект Олазол-1 и Олазол-М — 90%, Олазол-$Т_1$, $Т_2$, $Т_3$ — 86% при добавке 50 г/м^3. Температура замерзания -45°С.

ВНПП выпускается в виде темно-коричневой жидкости, 4-х марок в г.Ростов, остальные данные показаны в табл. 6.6.5

АНПО представляет собой смесь алифатических аминов, выпускается в виде темно-коричневой жидкости с ρ=846 кг/м^3, растворим в спиртах и углеводородах (бензин, нефть), плохо диспергируется в метаноле. Применяется в виде 10-30%-ной концентрации при добавке 0.2-0.4 кг/м^3. Защитный эффект от сероводородной и углекислой коррозии 95-98%. Одновременно выполняет функции бактерицида СВБ. Температура замерзания -70°С, горюч.

АНП-2 представляет собой смесь солянокислых солей алифатических аминов, похоже по внешнему виду и некоторым физичес-

ким свойствам на АНПО. Выпускается в виде темно-коричневой жидкости с ρ=940 кг/м^3, частично растворим в воде с увеличением кислотности среды. Защитный эффект от сероводородной коррозии 85-95% при добавке 0.1-0.2 кг/м^3. АНП-2 выполняет одновременно функцию флотореагента-деэмульгатора и имеет торговое название «Коллектор-АНП-2».

И-1-А представляет собой смесь полиалкилпиридинов и пиридина со специфическим запахом, выпускается в виде вязкой жидкости с ρ=1010-1030 кг/м^3 по ТУ 38-103-246-74. Хорошо растворим в углеводородах ароматического ряда (бензол и др.), спиртах, кетонах, кислотах, частично растворим в нефти и бензине, плохо диспергируется в метаноле. При разбавлении спиртового раствора водой образуется эмульсия. Применяется в виде 10-30%-ной концентрации при добавке 0.05-0.1 кг/м^3 с защитным эффектом 95-99%. К недостаткам относятся высокая температура замерзания (-7°С), осмоление и закоксовывание, горюч. Более эффективен по сравнению с зарубежными ингибиторами ВИСКО-914, Серво, Додиген-214. Периодичность обработок 3-6 месяцев.

КХО представляет собой пиридиновые основания являющиеся жидкими коксохимическими отходами с высокой летучестью. Является ингибитором сероводородной коррозии и недостаточно защищает от наводораживания. Выпускаются модификации КХО-1, 2, 3, 4, хорошо растворимые в воде. Температура замерзания -50°С. Вязкость КХО в 8 раз меньше, чем Виско-914 и в 245 меньше, чем И-1-А, а эффективность выше, чем И-1-А.

И-55-Д представляет собой темно-коричневую жидкость с ρ=880-915 кг/м^3, выпускаемую в г. Ярославле АО «Ярсинтез» по ТУ 38-503-270-91 в качестве ингибитора коррозии для газопроводов. Растворим в метаноле, этаноле, бензоле, нефти. Защитный эффект 85%, температура замерзания -35°С, горюч, ПДК в воздухе — 2 мг/м^3, 3 класс опасности.

ИКТ-1 представляет собой продукты коксования пиридинового, фенольного и бензольного рядов, выпускаемый в г. Донецке в виде жидкости темно-коричневого цвета с ρ = 1000-1030 кг/м^3 по ТУ 3322-00190443-56-94 в качестве ингибитора коррозии для газо-

проводов. Растворим в бензоле, спирте, толуоле. Защитный эффект 75%, температура замерзания -25°С, горюч, ПДК в воздухе — 5 мг/м^3, 3 класс опасности.

Д-4-3 (парофазный) представляет собой светло-желтую жидкость с ρ=900-1000 кг/м^3, состоящую из широкой фракции пиридина и его метилпроизводных. Выпускается в г. Донецке АО «Инкор» по ТУ 322-00190443-53-94. Растворим в ароматических углеводородах, спиртах, пиридиновых и хинолиновых основаниях. Защитный эффект в жидкой фазе — 80%, в паровой фазе — 75%, температура замерзания -40°С, горюч, ПДК в воздухе — 5 мг/м^3, 3 класс опасности (частично пенит амины). Расход ингибиторов для газопроводов составляет 45-50 г/1000м^3 газа, парофазных ингибиторов коррозии — 16 г/1000м^3 газа, ингибиторов солеотложений — 0.35 г/1000м^3 газа.

Ингибиторы коррозии сплава Д16Т

ЩОД представляет собой щелочные отходы дизельного топлива, наиболее эффективны при добавке 2-3% в растворы с минерализацией до 8% NaCl и до 0,5% $CaCl_2$. При более высокой минерализации и содержании $MgCl_2$ до 3% реагент частично коагулирует.

СГ представляет собой кубовые остатки масложировых отходов, в виде вязкой жидкости с ρ=905-930 кг/м^3 Добавка в буровые растворы составляет 1.5-2%, при этом отмечены ее очень высокие смазочные свойства, особенно в щелочной среде.

ДС представляет собой маслянистую жидкость темно-коричневого цвета, загустевающую при температуре -30°С. При эксплуатации ЛБТ в сульфомагниевых или алюмонатриевых растворах первичная добавка ДС составляет 0.6-1.5%, а через 20-25 сут. еще 0.5-0.8%. В кислой среде защитный эффект — 82-87%, в щелочной — 95-97%. В неутяжеленных растворах, насыщенных NaCl и $CaCl_2$, ДС вводится 2.0-2.5%, а через 20-25 сут. еще 0.6-1.0%. Утяжеленные растворы, насыщенные NaCl и $MgCl{\cdot}6H_2O$, или растворы с pH>9 обрабатываются смесью ДС 2.0-2.5% и АНПО или АНП-2 0.1-0.2% через 18-20 сут.

Смесь молибдената натрия с моноэтаноламином в соотношении 1:1 при добавке 10 г/м^3 раствора с повышенным pH и наличии H_2S защищает поверхность ЛБТ на 97.9-99.4%.

Нафтеновые кислоты, нейтрализованные моноэтаноламином при добавке 2.0 г/м^3 раствора защищают поверхность ЛБТ на 96.8-99.6%.

Диаммонийфосфат $(NH_4)_2HPO_4$, катапин (КН-4) — снижают коррозию поверхности ЛБТ до 0.3 г/м^{2}ч, которая без ингибитора составляет 3,07 г/м^2·ч. Обработка через 6-7 суток только в пресных растворах.

Хорошая защита ЛБТ ингибиторами серии «А» (А-2; А-3; А-7), КОМ-1 (смесь кубовых остатков моноэтаноламина с фенолоспиртом в соотношении 3:1). КОМ-1 применяется при минерализации по NaCl — до 10%, $CaCl_2$ — до 5%, температуре — до 80°С, pH=7-10. **Добавка — 3-5%.**

Производство всегда опережает науку в выявлении недостатков оборудования

Автор

ГЛАВА 7

ОБОРУДОВАНИЕ ПО ПРИГОТОВЛЕНИЮ, ОЧИСТКЕ, ПЕРЕМЕШИВАНИЮ И ДЕГАЗАЦИИ БУРОВЫХ РАСТВОРОВ

7.1 ПРИГОТОВЛЕНИЕ БУРОВЫХ РАСТВОРОВ

7.1.1 Глиномешалка МГ2-4Х

Глиномешалка состоит из резервуара с загрузочным и разгрузочными люками, двух валов с лопастями, зубчатого или ременного привода. Принцип работы заключается в многократном механическом диспергировании частиц глины лопастями, вращающимися навстречу друг другу. Такие мешалки в настоящее время применяются в геологоразведочном бурении, а в глубоком бурении только для приготовления полимерных химреагентов.

Преимущества: высокое качество приготовляемых растворов, простота конструкции.

Недостатки: низкая производительность, отсутствие механизированной загрузки химических реагентов.

Таблица 7.1.1

Техническая характеристика глиномешалки МГ2-4Х

Вместимость резервуара, $м^3$	4
Производительность, $м^3$/час: — по комовой глине — по глинопорошку	 2-4 6

7.1.2 Фрезерно-струйная мельница

ФСМ предназначена для приготовления, обработки и утяжеления буровых растворов из порошкообразных и комовых материалов. ФСМ состоит из рамы, неразъемного корпуса, приемного бункера, лопастного сварного ротора, диспергирующих плит, выходной решетки, ловушки для сбора каменистых и других примесей с крышкой и механизмом открывания (закрывания), подводящего и отводящего устройств, привода. ФСМ является машиной непрерывного действия, и при ее установке на 0.5 м выше циркуляционной системы можно обойтись без насосной установки.

Таблица 7.1.2

Техническая характеристика ФСМ

Тип ФСМ	ФСМ-13	ФСМ-15
Пропускная способность (при плотности раствора 1200 кг/м^3, м^3/ч	40	50
Размер частиц загружаемых материалов, мм	—	до 250
Ротор: — диаметр, мм — частота вращения, об/мин.	 500 490	 500 550
Количество лопастей, шт.	6	6
Мощность электродвигателя, кВт	30	30
Габаритные размеры (длина, ширина, высота), мм	1950×1540×1430	2150×1250×1550
Масса, кг	1710	1740

Преимущества: высокая производительность приготовления исходной суспензии, обработке и утяжелении растворов, частичная механизация загрузки материалов (по транспортеру), который загружается погрузчиком через дозатор и потребление в 3-5 раз меньше электроэнергии, чем гидромешалкой.

Недостатки: низкое качество суспензии после одного цикла циркуляции (ФСМ-резервуар) из-за неполного диспергирования частиц глины, для повышения которого в схему циркуляции необходимо включать диспергатор, трудность равномерной дозировки материалов и химреагентов, снижение производительности при высокой плотности растворов.

7.1.3 Агрегат приготовления промывочных жидкостей

АППЖ-4 предназначен для приготовления, обработки и утяжеления буровых растворов из порошкообразных и комовых материалов. АППЖ-4 состоит из опорной рамы, ФСМ, насоса и приемного резервуара с подводящими и отводящими патрубками. Агрегат является машиной непрерывного действия.

Преимущества: более высокое качество готовой суспензии после одного цикла циркуляции (АПТЖ-4 — резервуар) по сравнению

Таблица 7.1.3

Техническая характеристика АППЖ-4

Производительность по готовой суспензии, м^3/ч	до 15
Размер частиц загружаемых материалов, мм	до 250
Частота вращения ротора ФСМ, об/мин.	550
Скорость струи в струйной камере, м/с	20
Диаметр насадки струйной камеры, мм	23.4
Мощность электродвигателя ФСМ, кВт	30
Тип насоса	ВШН-150
Мощность электродвигателя насоса, кВт	30
Вместимость резервуара, м^3	4
Габаритные размеры, мм	3300×1670×1800
Масса, кг	2000

с ФСМ-15, так как частицы глины дополнительно диспергируются в струйной камере любое кратное число раз для получения исходной суспензии максимальной готовности, в схему циркуляции необходимо включить диспергатор; высокая производительность при обработке и утяжелении растворов и частичная механизация загрузки материалов.

Недостатки: трудность в равномерной дозировке материалов и химреагентов и недостаточная мощность электродвигателя.

7.1.4 Гидромониторные смесители

Гидромониторные смесители предназначены для приготовления, обработки и утяжеления буровых растворов из порошкообразных и комовых материалов, а также жидких химреагентов, где для разрушения частиц твердой фазы используется кинетическая энергия струи жидкости из насадок гидромониторов.

Гидромониторные смесители состоят из сварного резервуара вместимостью от 6 до 60 м^3 с двумя отсеками, люками для очистки от шлама и патрубка для набора и слива жидкостей, трубопроводов высокого давления, гидравлических или механических перемешивателей.

Таблица 7.1.4

Техническая характеристика гидромониторных смесителей

Производительность, $м^3/ч$	40
Объем резервуара, $м^3$	14
Рабочее давление, МПа: при работе двух буровых насосов при работе одного бурового насоса	 7.5-9.5 4.0-5.0
Количество гидравлических перемешивателей, шт.	6
Угол наклона загрузочного трапа, град.	14
Диаметр сменных насадок, мм	20, 30, 40
Габаритные размеры, мм	11770×3700×2900
Масса (с загрузочным трапом), кг	8390

Наиболее эффективно использование гидромониторных смесителей для приготовления буровых растворов в запас или для пополнения объема рабочих резервуаров, а также жидких химреагентов.

Преимущества: возможность механизированной загрузки с помощью бульдозера или поворотного крана типа КПБ-3М для переноски контейнеров и поддонов: простота конструкции; высокая производительность по приготовлению исходной суспензии.

Недостатки: низкое качество суспензии после одного цикла циркуляции (гидромониторный смеситель — буровой насос) из-за неполностью диспергированных частиц глины, для улучшения которой в схему циркуляции необходимо включить диспергатор; трудность в равномерной дозировке материалов и химреагентов.

7.1.5 Гидравлические смесители эжекторного типа ГДМ-1

ГДМ-1 предназначена для приготовления и утяжеления буровых растворов, тампонажных смесей. ГДМ-1 состоит из воронки, камеры смешения с соплом и насадками, сварной рамы, входных и отводных патрубков.

Механизм работы гидравлической мешалки заключается в подаче в камеру смешения через сопло бурового раствора или воды под давлением, где за счет высокой скорости истечения образуется

Таблица 7.1.5

Техническая характеристика ГДМ-1

Производительность готовой суспензии, $м^3/ч$	70-90
Объем воронки, $м^3$	0.175
Объем бака, $м^3$	1.0
Рабочее давление, МПа	4.0
Диаметр сменных насадок, мм	20, 30, 40
Диаметр корпуса, смесительной камеры, переходника, мм	125

вакуум, благодаря которому из воронки засасывается порошкообразный материал.

В настоящее время гидравлические смесители отдельно не изготовляются, а входят в комплект цементно-смесительных машин: блоков приготовления растворов типа БПР, блоков гидросмесителей типа БГС.

Примечание. Эжекторы для смешивания порошкообразных материалов с водой впервые созданы в 1920 г. (США).

Преимущества: высокая производительность; простота конструкции.

Недостатки: невысокое качество суспензии; трудность в использовании влажных материалов.

7.1.6 Блок приготовления буровых растворов

БПР предназначены для приготовления и утяжеления бурового раствора, а также для хранения порошкообразных материалов на буровой.

БПР состоит из двух вертикальных металлических силосов, каждый из которых состоит из верхней и нижней части, соединенных между собой резинотканевым уплотнением. Верхняя подвижная часть каждого силоса оборудована воздушным фильтром, предохранительным клапаном, загрузочной трубой и манометром, в рабочем положении закрепляется фиксатором. Нижняя неподвижная часть каждого силоса оборудована тарельчатым питателем, пневматическим эжектором и гидравлическим смесителем. Последний ус-

Таблица 7.1.6

Техническая характеристика БПР

Тип БПР	БПР-70	БПР-40
Количество силосов, шт.	2	2
Вместимость каждого силоса, м^3	35	20
Внутреннее давление в силосе, МПа	0.05	0.05
Способ загрузки силоса, кг/мин.	пневматический	
Скорость загрузки силоса, кг/мин.	1000	
Смесительное устройство	гидравлическое эжекторного типа	
Количество тарельчатых питателей, шт.	2	2
Производительность тарельчатого питателя при одновременной подаче из 2-х силосов не более, кг/с		
по глинопорошку	10	7.7
по бариту	14	10.8
Мощность электродвигателя питателя	1.5	1.5
Габариты, мм	6200×3300×8000	7500×2750×7250
Масса, кг	10000	12000

танавливается на емкости циркуляционной системы с установкой шиберного затвора с аэратором вместо тарельчатого питателя. Привод тарельчатого питателя вращается с постоянной частотой, поэтому порошкообразный материал дозируется равномерно. Не допускается установка гидросмесителя под разгрузочным узлом силоса ввиду частичного обратного стока раствора в воронку после прекращения подачи насоса и смачивания шланга, что может снизить подачу глинопорошка в 3-4 раза.

В рабочее положение телескопические силосы приводят при помощи сжатого воздуха под давлением 0.05 МПа, который подается в верхнюю подвижную часть бункера через загрузочную трубу. Схема приготовления раствора по замкнутому циклу с использованием БПР выглядит так: эжекторный смеситель БПР — емкость-насос-диспергатор-эжекторный смеситель. В случае утяжеления раствора с помощью БПР, диспергатор из схемы циркуляции исключается в целях предупреждения диспергирования частиц барита. Эжектор, предназначенный для качественного сме-

шения вводимого из силоса глинопорошка с водой, имеет существенные конструктивные недоработки (отсутствие циклонов после камеры смешения). Он выполняет фактическую роль пневмотранспортера глинопорошка в свою приемную камеру. Но так как глинопорошок находится в приемной камере доли секунды, то компоненты суспензии смешиваются абсолютно неудовлетворительно и твердая фаза оседает на дно емкости. Но при правильном монтаже оборудования данная технология приготовления раствора позволяет все-таки экономить глинопорошок и химреагенты.

Преимущества: полная механизация погрузо-разгрузочных работ; предотвращение потерь материалов; ускорение процесса приготовления и утяжеления буровых растворов; возможность закрытого хранения материалов.

Недостатки: невозможность использования влажных материалов; низкое качество эжекторного устройства, невозможность использования диспергаторов существующего типа при вводе наполнителей из-за быстрого засорения сопел.

Примечание. При использовании любого оборудования для приготовления буровых растворов, технической характеристикой предусмотрена его удельная производительность, например, гидромешалки, 30 $м^3$/час. Фактически с этим согласиться нельзя, так как в процессе приготовления производится целый ряд сопутствующих и других работ.

— продолжительность набора воды 30$м^3$	2-6 ч
— продолжительность ввода кальцинированной соды	0.05 ч
— продолжительность ввода глинопорошка из БПР	0.4 ч
— продолжительность ввода глинопорошка вручную	1.0 ч
— перемешивание	2.25 ч
— подготовительно-заключительные работы	0.3 ч

Тогда реальная производительность только с учетом перемешивания будет всего:

30:2.25 = 13.3 $м^3$/час

7.2 ОЧИСТКА БУРОВЫХ РАСТВОРОВ

Очистка буровых растворов от шлама является одной из самых актуальных задач при бурении скважины, так как излишняя твердая фаза снижает технические показатели работы долот и соответственно технико-экономические показатели бурения. Так при содержании общей твердой фазы выше нормы только на 1% механическая скорость снижается от добавки барита на 2.6%, глинопорошка на 4.8%, а при вязкости раствора около 50с — на 6.7%. Снижение содержания общей твердой фазы только на 1% позволяет повысить механическую скорость на 8-10%, снизить расход долот на 7-10%, а если же снижение произвести на 50%, то механическая скорость и проходка на долото повышаются вдвое, а расход долот и химреагентов уменьшается.

В буровом растворе содержание фракций размером более 1мм в среднем составляет 15%, 1.0-0.074мм — 12%, 0.074-0.04 и менее — 70-80%. Наибольшее влияние на механическую скорость бурения оказывают глинистые частицы, в меньшей степени — шлам и незначительно барит, а также избыточный перепад давления 1÷3.5 МПа и вязкость бурового раствора. Объем нарабатываемого бурового раствора из разбуриваемых пород определяется по формуле

$$V_p = V_т \frac{1.6}{\rho_p - 1} \left(1 - \frac{E}{100}\right),$$

где: $V_т$ — объем выбуренной породы, м^3;

ρ_p — плотность нарабатываемого раствора, кг/м^3;

E — степень очистки бурового раствора, %.

Следует учесть, что при современном состоянии уровня техники очистки буровых растворов в России, повторно на забой попадает до 50-80% выбуренной породы. Для очистки бурового раствора от шлама используются желобная система, отстойники, вибрационные сита, песко-илоотделители, глиноотделители (гидроциклоны, работающие по обратному циклу), центрифуги. При этом пропускная способность всех механизмов очистки должна быть равна

максимальной подаче буровых насосов при любых параметрах буровых растворов или превышать ее на 10%. Расположение механизмов очистки наиболее эффективно в такой последовательности: скважина — газовый сепаратор — вибросито — дегазатор — пескоотделитель — илоотделитель — глиноотделитель — центрифуга. Эффективность удаления частиц в некоторых случаях можно резко повысить путем комбинирования механических и химических (флокуляция) способов очистки.

Оценка эффективности работы оборудования по очистке раствора определяется формулой:

$$Э = \frac{C_1 - C}{C},$$

где C_1 — содержание твердой фазы в неочищенном растворе, кг/м^3 (г/л);

С — содержание твердой фазы в очищенном растворе, кг/м^3 (г/л).

При этом эффективность очистки должна находиться в пределах 0.1-1.0.

7.2.1 Вибросита

Принцип работы любого вибросита (выпускается с 1929 г., США) прост и заключается в подаче бурового раствора из потока циркуляции на вибрирующую с определенной частотой сетку, где крупные и средние частицы (0.08 мм и более) шлама удаляются по желобу в отвал, а более мелкие поступают с раствором в поток циркуляции для дальнейшей очистки.

К вибрационному ситу любого типа должны быть подведены водяная и воздушная линии для обязательной очистки поверхностей сеток, особенно размером ячеек менее 1×1 мм, от остатков раствора, шлама, соли, нефти и др., при этом расход воды должен быть не более 1.0% от подачи буровых насосов. Воздух для очистки сеток применяется при использовании утяжеленных растворов и растворов на углеводородной основе. Недопустимо для очистки сеток ис-

Таблица 7.2.1

Технические характеристики вибросит

Тип вибросита	ЛВС-1	ЛВС-2
Пропускная способность при различных размерах верхнего яруса сеток, $м^3/с$		
0.16×0.16 мм (техническая вода)	0.045	0.036
(утяжеленный и неутяжеленный буровой раствор)	0.012/0.020	0,019/0.022
0.2×0.2 мм (утяжеленный и неутяжеленный буровой раствор)	0.013/0.021	0.020/0.023
0.4×0.4 мм (утяжеленный и неутяжеленный буровой раствор)	0.026/0.036	0.028/0.034
0.9×0.9 мм (техническая вода)	0.070	—
Размеры ячеек нижнего яруса, мм	—	0.08; 0.16; 0.2; 0.4
Минимальный размер удаляемых частиц раствора с Т=35-45 с; r = 1100-1200 $кг/м^3$, мм	0.16	0.08
Рабочая поверхность сеток каждого яруса при различной их ширине, $м^2$	2.7	2.3/2.7
Амплитуда колебаний рамы, мм	2.0	2.3
Угол наклона сеток к горизонту, град	от -2 до +5	от -2 до +5
Мощность электродвигателя, кВт	3.0	3.0
Габаритные размеры, мм	3100×1730×1450	3100×1730×1650
Масса, кг	1700	1900

пользование металлических лопат и др. При разбуривании монтмориллонитовых глин на виброситах устанавливаются сетки с максимальными размерами ячеек, предусмотренных комплектом, а при бурении сланцевых глин и карбонатных пород устанавливается сетки с средними и минимальными размерами ячеек.

При повышении вязкости раствора (>45 с), а также использовании утяжеленных растворов пропускная способность вибросит и количество удаляемой ими породы резко падает.

Линейное одноярусное вибросито ЛВС-1 устанавливается на первом резервуаре блока очистки и состоит из станины, вибрирующей рамы с двумя гибкими типовыми трехслойными кассетами, на

которой установлен электродвигатель, четырех пружинных амортизаторов, дисбалансов, установленных на валу в корпусе вибратора и контргрузов, уравновешивающих массу привода. Передача вращения от электродвигателя к вибратору осуществляется двумя клиновыми ремнями.

Для обеспечения максимальной пропускной способности ЛВС-1 устанавливается так, чтобы его основание было ниже врезки манифольда или дна желоба не менее чем на 1.3 м. При правильной эксплуатации срок службы кассет при различных размерах ячейки сетки 0.9×0.9; 0.4×0.4; 0.2×0.2; 0.16×0.16 составляет соответственно 1000; 500; 350; 100 часов. Сетка считается изношенной, когда ее разрыв достигает 100 мм, чему способствуют агрессивные компоненты раствора, механические повреждения, недостаточная подача раствора буровыми насосами (на 25% ниже максимальной пропускной способности вибросита для установленных сеток, частичная закупорка ячеек и др.).

Количество удаляемых частиц на ЛВС-1 размером 0.8 мм и более составляет 100% при всех размерах ячеек сеток в комплекте, а частиц размером 0.4-0.65 мм на 75-85% при ячейках сеток 0.4 мм и менее. Из бурового раствора всегда удаляются также частицы меньшего размера, чем размер ячейки. Например, при ячейках сетки 0.4×0.4 мм удаляется до 15% частиц размером менее 0.4 мм, в основном, за счет агрегирования мелких частиц.

Максимальные потери раствора при очистке составляют до 1% при всех размерах ячеек сеток, кроме 0.16 мм, где они равны 1.5-2.0 %.

Преимущества:

1) простота конструкции;

2) более высокая очистная способность (>40%) по сравнению с виброситом ВС-1.

Недостатки:

1) установка электродвигателя на вибрирующей раме, что приводит к его преждевременному износу;

2) неточность изготовления (по массе) дисбалансов, обеспечивающих заданную амплитуду колебаний;

3) низкое качество кассет, сеток.

Линейное двухярусное вибросито ЛВС-2 состоит из тех же конструктивных элементов, что и вибросито ЛВС-1, за исключением того, что в ЛВС-2 устанавливаются двухярусные сетки, что способствует более эффективной очистке раствора по сравнению с ЛВС-1. При этом верхняя сетка должна иметь более крупные размеры ячеек по сравнению с нижней, причем наиболее эффективная разница между ними около 0.4 мм. Например, вверху устанавливается сетка с размером ячейки 0.4×0.4 мм, а внизу 0.16×0.16 мм и т.д.

ЛВС-2 повышает пропускную способность против ЛВС-1 при отрицательном угле сетки (-5°). В настоящее время выпускается усиленная кассета для вибросит, моторесурс которой в 4-5 раз выше, чем у серийных кассет, а также освоен выпуск вращающихся вибросит со шнеком внутри.

За рубежом (США) выпускаются двухярусные вибросита, где обе вибрирующие рамы с сетками совершают горизонтальные и вертикальные движения, что позволяет очищать растворы с вязкостью до 80 с. Другая конструкция вибросита предусматривает использование верхней сетки размером 0.59 мм, нижней продолговатой формы 0.177 мм, которые кроме колебательных совершают быстрые спирально-вращательные движения. При этом удаляется большая часть частиц размером 50 мкм и полностью 177 мкм из утяжеленных и высоковязких растворов с Т = 70-100 с. За счет того, что частицы выбрасываются вверх и вперед, до минимума снижается закупорка ячеек сетки. В Японии выпускается вибросито, верхняя рама которого имеет сетку с различным размером ячеек от 0.8 мм с краев до 0.56 мм в середине, а нижняя от 0.32 до 0.2 мм, что связано со скапливанием твердых частиц при вибрации большей частью в центральной части сетки. Данное новшество позволяет при вязкости раствора 80 с иметь пропускную способность 55 л/с. Это вибросито рекомендуется использовать с илоотделителем, тогда степень удаления частиц размером более 30 мкм превышает 90%. В Швеции выпускается вибросито, где нижняя сетка устанавливается под углом 15-20° к верхней, причем обе совершают также горизонтальные и вертикальные колебательные движения. При этом в лучших конструкциях вибросит при размере ячеек сеток 0.32×0.32мм и

0.18×0.18мм пропускная способность составляет 70 л/с при вязкости бурового раствора более 80 с. Во всех конструкциях вибросит предусмотрено равномерное распределение поступающего раствора на сетку за счет использования рифленых алюминиевых штор, к которым внизу прикреплен слой щетины. Кроме того используется принудительная смазка узлов, автоматическое натягивание сеток, антикоррозионное покрытие корпуса, повышение износостойкости и ремонтопригодности отдельных узлов (замена изношенной сетки за 30 с).

7.2.2. Гидроциклонные пескоотделители

Любой пескоотделитель (выпускается с начала 30-х годов XX века, США) представляет собой один или несколько блоков гидроциклонов, связанных общим коллектором, и состоит из цилиндрической части, конуса, тангенциального напорного патрубка, сливного патрубка и разгрузочной насадки.

Механизм работы гидроциклонов основан на значительном превышении центробежной силы над силой тяжести, действующей на частицу. При этом более крупные и тяжелые частицы отбрасываются к стенкам и двигаются вниз к вершине конуса, а мелкие и легкие вместе с жидкостью двигаются во внутреннем потоке циклона, направленном вверх к сливному патрубку. При тангенциальном подводе жидкости с запасом энергии происходит ее интенсивное вращательное и поступательное движение по винтообразной траектории в полости гидроциклона в сторону разгрузочного пескового отверстия с образованием внешнего потока. Скорость частиц в каждой точке внешнего потока является равнодействующей трех скоростей: тангенциальной ω_t, радиальной и вертикальней V. В результате вращения потока с большой окружной скоростью согласно закону Бернулли, давление снижается от стенок к оси аппарата, вдоль которой образуется столб пониженного давления (вакуум), размеры которого определяются отношениями диаметров разгрузочного и сливного отверстий, равном $d_p/d_c = (0.15\text{-}0.8)$. Это отношение на практике служит основным методом регулировки гидроциклона, а

при неизменном сечении сливного отверстия изменяется диаметр сменной насадки, откуда частицы должны выгружаться в виде веера, а не в виде жгута. Пренебрегая весом, на частицы в гидроциклоне действуют три основные силы:

а) центробежная сила

$$E = mV^2/2$$

где m — масса частицы, кг;

V — окружная скорость движения частицы, м/с;

б) динамическое сопротивление, определяемое по формуле Ньютона

$$P = \frac{\pi d^2}{12} \rho u^2$$

где d — диаметр частицы, м;

ρ — плотность жидкости, кг/м^3;

u — радиальная скорость движения частицы, м/с;

в) вязкостное сопротивление, определяемое по формуле Стокса

$$\rho = 3\pi\mu d u,$$

где μ — вязкость среды.

С увеличением радиуса вращения частицы центробежная сила уменьшается и ухудшается разделение частиц. Но очистная способность гидроциклона зависит также от времени нахождения бурового раствора в нем, чем оно меньше, тем ниже эффективность очистки и наоборот.

Время пребывания частиц в центральном потоке обратно пропорционально пропускной способности аппарата. Это говорит о том, что повышение последней приведет к ухудшению очистки. Тонкость и точность разделения частиц по размерам зависит от турбулентности потока, которая вызывает радиальное перемещение частиц жидкости под действием вихрей, постоянно зарождающихся на стенке и отбрасываемых в гущу потока. В турбулентном потоке сопротивление движению определяется не реологическими свойства-

ми жидкости, а в основном ее плотностью, при этом размер удаляемых частиц зависит от диаметра гидроциклона.

Утяжелитель и глина в гидроциклоне перемещаются с разной скоростью в поле центробежных сил, что связано с большей плотностью первого, а также с размером частиц. Например, если удаляются частицы барита размером 8 мкм, то одновременно будут удаляться частицы глины размером 12 мкм, т.е. в 1.5 раза больше. Во всех зонах гидроциклона плотность частиц увеличивается от центра к периферии и сверху вниз к разгрузочной насадке.

С увеличением впускного давления до 0.4 МПа и диаметра сливного отверстия до 40 мм общая эффективность удаления утяжелителя и глины самая лучшая, а для максимального удаления утяжелителя диаметр сливного отверстия должен быть больше диаметра разгрузочной насадки в 1.2-1.6 раза. Наиболее простой способ повышения извлечения частиц барита — это увеличение противодавления на сливе до 0.05 МПа путем частичного закрытия задвижки, но при этом снижается пропускная способность аппарата. При высокой вязкости и плотности раствора с помощью гидроциклона удаляется больше крупных частиц, а для удаления тонкодисперсных частиц в этом случае необходимо повысить давление на входе в гидроциклон. Но так как при этом снижается пропускная способность механизмов, то растворы, имеющие вязкость более 45 с перед подачей в гидроциклонный аппарат, разбавляются водой до 35-40 с, что не всегда допустимо, особенно в утяжеленных растворах, где произойдет выпадание утяжелителя. Работа пескоотделителей предусмотрена в режиме погружения песковых насадок в шлам при закрытой заслонке, если плотность удаляемых частиц менее 1700 кг/м^3 (применяется только в теплое время года), и без их погружения при открытой заслонке (последний более продуктивен). Для очистки буровых растворов от частиц размером более 74 мкм применяются гидроциклоны диаметром 150 мм и более, илистых частиц размером менее 74 мкм — 50-100 мм и частиц размером 5-10 мкм — центрифуги. Использование пескоотделителей и илоотделителей способствует увеличению механической скорости проходки, экономии материалов и повышению технико-экономических показате-

лей бурения за счет снижения плотности и вязкости очищенного бурового раствора. При этом двухступенчатая очистка (вибросито-пескоотделитель) позволяет удалить до 35-40% твердой фазы, а трехступенчатая (вибросито-пескоотделитель-илоотделитель) более 50%. Следует отметить, что при поступлении раствора в илоотделитель, минуя пескоотделитель, первый будет работать только в режиме пескоотделителя и быстро выйдет из строя. Если наблюдается большая потеря раствора через песковую насадку, а плотность пульпы менее 1700 кг/м^3, то основными причинами являются износ песковой насадки до 20 мм и более, низкое содержание шлама в растворе и недостаточное давление перед гидроциклонами. Преимуществами современных пескоотделителей и илоотделителей являются:

Преимущества:

1) простота и более высокое качество конструкции;

2) более высокая эффективность при удалении мелких частиц;

3) низкая масса аппарата;

4) подача центробежных насосов пескоотделителя и илоотделителя на 20 и 50% соответственно выше подачи буровых насосов, что позволяет в емкости блока очистки производить частично круговую циркуляцию.

Недостатки:

1) разбавление водой высоковязких и утяжеленных буровых растворов в соотношении 1:4÷5 приводит к потерям материалов, химреагентов и частичной порче раствора;

2) недостаточное извлечение тонкодисперсных частиц утяжелителя, что приводит к накоплению избыточной твердой фазы;

3) неразрешимая пока проблема в системе «качество очистки — пропускная способность»;

4) неизбежные потери частиц бурового раствора.

В настоящее время промышленностью освоено производство ситогидроциклонных сепараторов на более высоком техническом уровне, представляющих собой комбинацию вибросит с гидроциклонами различного назначения. Принцип работы этих установок состоит в том, что раствор после вибросита подается насосом в блок

гидроциклонов, где из него выделяют утяжеленную пульпу, обогащенную шламом. При этом основной объем раствора через верхний слив поступает в циркуляционную систему, а пульпа с шламом через песковые насадки гидроциклонов попадает на дополнительное вибросито, оснащенное мелкоячеистой сеткой. Буровой раствор с утяжелителем и мелкодисперсным шламом просеивается через сито и поступает в циркуляционную систему, а грубодисперсный шлам удаляется в отвал. Размеры удаляемых частиц в таких аппаратах составляют от 250 до 75 мкм.

7.2.3 Центрифуги

Для эффективного удаления мелких частиц утяжелителя (регенерации) применяются центрифуги (впервые в 1953г.,США) и сепараторы. Центрифугирование разбавленной суспензии производится путем действия объемных сил дисперсной фазы в роторах со сплошной стенкой и объемных сил дисперсионной среды и частично дисперсной фазы в роторах с перфорированной стенкой. При работе центрифуг со сплошными стенками ротора происходит осветление и осаждение частиц бурового раствора, а с перфорированной стенкой ротора происходит фильтрование с образованием осадка, отжим жидкости из него и удаление последней. Процессы центрифугирования делятся на периодические, непрерывные и комбинированные. Центрифуга состоит из неподвижного корпуса с двумя отверстиями в нем в противоположных направлениях, в котором вращается перфорированный или сплошной цилиндр (ротор), привода и насосов. При этом угловая скорость цилиндра и бурового раствора будут одинаковы, а центробежная сила отбрасывает взвешенные в растворе частицы большой плотности с определенной скоростью. Наличие двух отверстий позволяет прокачивать через центрифугу раствор с постоянной скоростью, где часть суспензии, содержащая глину, выходит через полый вал вращающегося цилиндра. Для регенерации утяжелителя используется также шнековая осадительная центрифуга типа ОГШ 502к-4 с горизонтальным расположением барабана (ротора),

Таблица 7.2.3

Техническая характеристика центрифуги

Тип	ОГШ 502к-4
Пропускная способность раствора л/с	2.3
Частота вращения, об/мин. ротора шнека	 2300, 2600 15.5-17.9
Масса с приводом, кг	4000

Таблица 7.2.3.1

Техническая характеристика пескоотделителей

Тип установки	СГС65/ 300	СГС45/ 150	ПГ60/ 300	ГУР-2	ИГ45М	ИГ45/ 75
Пропускная способность, $м^3/с$	0.065	0.045	0.06	0.003-0.016	0.045	0.045
Наименьший размер удаляемых частиц, мм	0.09	0.09	—	—	менее 0.8	0.03
Наибольший размер уд. частиц,мм	—	—	1.5	—	—	—
Диаметр гидроциклона, мм	300	150	300	150	150	75
Количество гидроциклонов, шт.	2	6	2	2	6	16
Рабочее давление перед гидроциклонами, МПа	0.3	0.30	0.28	0.4	0.3	0.3
Площадь ситовой поверхности, $м^2$	1.5	1.5	—	—	—	—
Мощность эл.дв., кВт	55	40	55	—	—	—
Габаритные размеры, мм	1855× 1310× 2050	1855× 1310× 1575	1730× 1200× 1170	1290× 750× 1160	1730× 520× 1200	1600× 630× 1200
Масса, кг	1055	930	405/1835	112	200	369

диаметром 400 мм, частота вращения которого 1600-2000 об/мин. Внутри барабана в том же направлении вращается шнек с частотой вращения на 25-40 об/мин., меньше, чем ротор. Осадительная центрифуга удаляет до 98% барита, а гидроциклон до 75-80%. Режим работы центрифуг зависит от условий бурения. При высоких скоростях проходки и небольшой плотности раствора рационально более полно удалять глину (особенно агрегированную флокулянтами), а при средних скоростях проходки и утяжеленном растворе необходимо удалять частицы барита. Основной характеристикой центрифуг является индекс производительности, который различается для разных конструкций центрифуг. Но в любой центрифуге есть предел центрифугирования, когда частицы меньше определенного размера не могут быть удалены, сколько бы не работала центрифуга. Регулирование эффективности работы центрифуги возможно за счет изменения частоты вращения, вязкости подаваемого раствора и его расхода через центрифугу. В настоящее время освоено производство новых центрифуг улучшенного типа УОБР1-07-96, АО «Кировский завод и НГ-350Е, АООТ «СвердНИИхиммаш».

Преимущества: более полное возвращение барита в систему циркуляции.

Недостатки:

1) недостаточное разделение твердой фазы;

2) необходимость разбавления бурового раствора водой.

Технические данные об очистном оборудовании приведены в таблицах 7.2.3 и 7.2.3.1.

Назначение оборудования в таблице 7.2.3.1:

Ситогидроциклонный сепаратор СГС65/300	предназначен для очистки утяжеленного и неутяжеленного бурового раствора от частиц выбуренной породы
Ситогидроциклонный сепаратор СГС45/150	то же

Пескоотделитель грубой очистки ПГ60/300	предназначен для очистки неутяжеленного бурового раствора от частиц выбуренной породы
Глиноотделитель гидроциклонный ГУР-2	предназначен для удаления избыточного содержания глины из утяжеленного бурового раствора и регенерации утяжелителя
Илоотделитель ИГ45М	предназначен для очистки неутяжеленного бурового раствора
Илоотделитель тонкой очистки ИГ45/75	то же

7.3 ПЕРЕМЕШИВАТЕЛИ БУРОВЫХ РАСТВОРОВ

7.3.1 Гидравлические перемешиватели

Перемешиватели предназначены для перемешивания, в первую очередь утяжеленных буровых растворов, с целью поддержания их однородности, а также для ускорения приготовления исходных суспензий и разрушения гелеобразного состояния раствора после длительных перерывов в циркуляции.

Принцип работы гидравлических перемешивателей основан на использовании высокой кинетической энергии струи жидкости, сообщаемой грязевыми насосами. Выпускаемые перемешиватели типа 4УПГ и ПГ двухшарнирного типа состоят из корпуса с вращающимся тройником внутри, монитора с рукояткой и сменных насадок. Основные преимущества перемешивателя ПГ по сравнению с 4 УПГ состоят в том, что первый укомплектован двумя кольцами, которыми можно фиксировать положение монитора, а также наличие шариковых опор в шарнирах и литая конструкция перемешивателя, обеспечивающая меньшую его массу в 1.5 раза. Перемешиватель гидравлический самовращающийся ПГС состоит из приемного патрубка, ствола, крестовины, двух колец с резьбовыми ниппелями и сменных насадок.

Таблица 7.3.1

Техническая характеристика гидравлических перемешивателей

Тип перемешивателя	4УПГ	ПГ	ПГС
Рабочее давление, МПа	4,0	6,0	6,0
Диаметр сменных насадок,мм	16, 20, 30, 40	20, 25, 30, 40	—
Диаметр окружности, описываемой вращающейся крестовиной, мм	—	—	480
Расход жидкости, л/с	15-90	—	—
Габариты, мм	335×170×2200	273×160×2000	1777(высота)
Масса, кг	33.5	23.8	38

При эксплуатации перемешивателя ПГС не требуется вмешательство оператора, так как высокая скорость истечения бурового раствора из насадок в противоположных направлениях способствует созданию реактивной пары сил и вращению крестовины с некоторой постоянной скоростью, зависящей от давления и реологических свойств буровых растворов.

Недостаток — направление действия струи изменяется только в одной плоскости. Гидравлические перемешиватели устанавливаются по 2 шт. в каждый резервуар.

7.3.2 Механические перемешиватели

Механический перемешиватель ПМ состоит из опоры, мотор-редуктора, промежуточного вала закрепленного на валу мотор-редуктора, лопастного вала и перемешивающего органа. Зазор между лопастями и дном емкости составляет 90 мм. Основной недостаток ПМ узкая область перемешивания и трудности в запуске ПМ, находящемся в вязком растворе. Механические перемешиватели $ПЛ_1$ и $ПЛ_2$ более совершенны, чем перемешиватель ПМ, ввиду наличия у них турбинно-пропеллерного перемешивателя, улучшающего эффективность перемешивания, имеют более простую конструкцию и серийно выпускаемый мотор-редуктор.

Таблица 7.3.2

Технические характеристики механических перемешивателей

Тип перемешивателя	ПМ	$ПЛ_1$	$ПЛ_2$
Частота вращения вала с лопастями, об/мин.	45.5	1320	450
Диаметр крыльчатки, мм	950	700	1240
Число лопастей, шт.	6	3×4	6×6
Привод перемешивателя	мотор-редуктор		
Тип мешалки	лопастная	турбинно-пропеллерная	
Мощность привода, квт	5.5	5,5	3,0
Габариты, мм	1430×950×3262	700×1320×2700	1240×1320×2700
Масса, кг	477	—	—

Таблица 7.3.3

Техническая характеристика ДГ-1

Тип диспергатора	ДГ-1
Рабочее давление, МПа	12-15
Подача по готовому буровому раствору, $м^3/ч$	15-20
Диаметр насадок, мм	9, 11, 13, 16
Масса, кг	76

7.3.3 Гидравлический диспергатор

Гидравлический диспергатор ДГ-1 предназначен для ускорения гидратации порошкообразных материалов в воде с частичным увеличением их удельной поверхности и дополнительного эмульгирования масла (или воды) в дисперсионной среде, что позволяет значительно уменьшить расход материалов для получения удовлетворительных показателей суспензий.

Принцип действия ДГ-1 заключается в том, что при соударении высокоскоростных струй в камере ограниченного объема возникают кавитационные явления, ультразвук и другие эффекты, интенсифицирующие процессы диспергирования.

ДГ-1 состоит из корпуса с камерой, внутри которой помещены соосно керамические (металлокерамические, твердосплавные) на-

садки, а снаружи приварены патрубки для подачи и слива раствора. Диспергатором можно улучшать качество уже подготовленной суспензии или эмульсии, а также готовить их заново. Конструктивно диспергаторы могут быть выполнены по-разному: «струя в струю», «струя в экран» и т.д., но все они оказывают значительную пользу при приготовлении растворов, позволяя получать стабильные суспензии с меньшими затратами. Гидравлические диспергаторы могут устанавливаться на линии к БПР или ФСМ, просты в изготовлении и не требуют квалифицированного обслуживания.

7.4 ДЕГАЗАЦИЯ БУРОВЫХ РАСТВОРОВ

Насыщение бурового раствора газом может произойти при поступлении его из продуктивного пласта, ввиду недостаточного гидростатического давления, неожиданного поглощения, недолива вовремя подъема бурильных труб, эффекта поршневания (наличие сальника на долоте), а также из атмосферы (негерметичные трубопроводы) и от добавок вспенивающих химических реагентов. Газ в буровом растворе может находиться в растворенном (не снижает плотность раствора) или свободном состоянии, а также поступать с нефтью имеющей газовый фактор в виде конденсата углеводородов, который может частично или полностью переходить в газообразное состояние, особенно при снижении гидростатического давления ближе к устью. Способствует пенообразованию и пластовые воды, содержащие соли органических кислот, после вибросита содержание газа (воздуха) в растворе увеличивается от 2 до 10%. С понижением поверхностного натяжения и увеличением перепада давления между пластовым и гидростатическим давлением размеры пузырьков газа снижаются. При этом чем меньше размер газового пузырька, тем он прочнее и дольше удерживается в растворе и наоборот. Чем выше вязкость и статическое напряжение сдвига и меньше плотность, тем хуже дегазируется буровой раствор и наоборот. При равномерном распределении газа в буровом растворе в размере 10-20% плотность его снижается соответственно на 150-300 кг/м^3, давление

на забой всего на 0.3-2%, на устье уже в 15 раз, и во всех случаях увеличиваются реологические показатели. Зависимость коэффициента наполнения бурового насоса от объемного содержания газа определяется по формуле:

$$a = 1 - K_м \frac{V_г}{100},$$

где $V_г$ — содержание газа в растворе, %; $K_м$ — коэффициент мертвого пространства (0.1÷ 4).

Например, при $K_м = 4$ и содержании газа 25% коэффициент наполнения насоса будет равен 0. Для удаления газа из бурового раствора используются механические, физико-химические, вакуумные и комбинированные (химический совместно с вакуумным) способы, из которых наиболее эффективны два последних. Механический способ дегазации может применяться только при гашении пены, полученной механическим способом. Он заключается в интенсивном перемешивании или разбрызгивании раствора в различных устройствах (ФСМ, глиномешалки, гидроциклоны, сепараторы, трапы) при отсутствии дальнейшего вспенивания, иначе пенообразование усилится.

При этом максимальнее удаление пены из вязкого раствора, например глиномешалкой, составляет всего 15-20%. Использование механического способа гашения пены, полученной химическим способом, практически неэффективно. Следует учесть, что после вибросит, особенно старых конструкций, содержание пены в растворе увеличивается от 2.0 до 10%.

Вакуумный способ дегазации предусматривает непрерывный (прямоточные аппараты) или периодический (аппараты периодического действия) режим работы, основу которого составляет ввод газированного раствора в вакуумную камеру, где с помошью вакуумного насоса создается разрежение, под действием которого из раствора извлекается газ. Механизм пеногашения при вакууме заключается в увеличении объема пузырька, что приводит к нарушению внутренних и внешних сил и разрушению пленки, покрывающей пузырек. Процессу дегазации способствует также высокая ки-

нетическая энергия падающей с камеры струи раствора. Эффективность работы любых дегазаторов зависит от свойств бурового раствора, их производительности, степени разряжения и конструктивных особенностей. При поступлении газа в раствор до 8%, темп роста вязкости в 2 раза выше, чем при дальнейшем поступлении газа, а при удалении газа, вязкость снижается и приближается к исходной. При содержанки газа в растворе от 16 до 24% и вакууме 700 мм рт.ст., удаляется только 70% газа. При повторном пропуске частично дегазированного раствора через дегазатор, содержание газа в растворе не уменьшается, что говорит о том, что процесс дегазации должен быть непрерывным. При использовании вакуумного дегазатора любой конструкции необходимо, чтобы длительность цикла слива была меньше длительности цикла дегазации, а подача вакуумного насоса была бы выше скорости газоотделения при максимальном содержании газа в жидкости. При отсутствии дегазатора или недостаточной его эффективности удаление пены из бурового раствора можно производить с помощью пескоотделителя, заглушив предварительно насадки.

Основные данные по дегазаторам приведены в таблице 7.4.

Дегазатор ДВС 2к представляет собой автоматическую самовсасывающую установку циклического действия, состоящую из 2-х цилиндрических камер, каждая из которых разделена пополам и оборудована вертикальными дегазационными (вакуумными) камерами, подключенными к водокольцевому вакуумному насосу. В систему управления входят клапаны-разрядники, золотниковый механизм с поплавковым регулятором, установленный на газоотводящей трубе, приемный и выкидной клапаны. Все механизмы дегазатора управляются автоматически вакуумным насосом через ресивер, где постоянно поддерживается вакуум, а выделенный газ удаляется через газоотводящую трубу, соединяющую вакуумный насос с клапаном разрядником. Величина вакуума регулируется затяжкой пружины золотникового механизма, а пропускная способность болтом, регулирующим высоту подъема приемного клапана. Преимуществами дегазатора являются наличие заслонки для перепуска части дегазированной жидкости, чтобы предотвратить оголение приемных

Таблица 7.4

Техническая характеристика дегазаторов

Тип дегазатора	ДВС2к	ДВМ-2	Д-55
Пропускная способность, л/с интенсивно вспененных растворов	40	33/23	62/27
с нестойкой пеной	≤60	—	—
Остаточное содержание газа, %	≤2	≤2	≤2
Тип вакуумного насоса	ВВН-12	ВВН-6/ВВН-3	ВВН-12
Мощность электродвигателя, кВт	22	14/7	30
Габаритные размены, мм	2420×2300×3170	2200×1100×1400	2350×2050×3400
Масса, кг	2240	1400	1720

клапанов при большей производительности дегазатора, чем буровые насосы и наличие труб в дегазационных камерах, предотвращающих вылив раствора при переключении с одной дегазационной камеры на другую. Основными недостатками являются неустойчивая работа клапанно-золотникового механизма, особенно в зимнее время, и замерзание воды в вакуумном насосе (при стоянке), падение вакуума из-за недостаточной подачи воды в вакуумный насос, засасывания воздуха из атмосферы в дегазационные камеры и нагрева воды в вакуумном насосе больше 40°С и др.

Вакуумный дегазатор ДВМ-2 предназначен для работы в условиях низких температур и по принципу работы не отличается от дегазатора ДВС2к, но имеет конструктивные изменения. ДВМ-2 также является автоматической установкой циклического действия и состоит из двух поочередно работающих вертикальных цилиндрических камер. Внутри камеры имеется всасывающая труба, где укреплен решетчатый конус (вместо конусов и тарелок в дегазаторе ДБС2к) и подпружиненный приемный клапан в верхней части внутри этой трубы (исключен корпус выкидного клапана). Данная реконструкция обеспечивает полное опорожнение всасывающей трубы при остановках и исключает замерзание жидкости. Недостатками ДВМ-2 являются пониженная подача вакуумного насоса при большом содержании газа и отсутствие сборной емкости, затрудня-

ющие настройку дегазатора при изменение расхода газированной жидкости. Дегазатор Д-55 представляет собой автоматическую установку циклического действия, состоящую из двух одинаковых вертикально расположенных дегазационных камер, работающих поочередно от распределительного механизма вакуумного насоса. Нижняя часть камер служит сборниками жидкости, а вверху установлены отбойники и специальные конусы, на которых происходит дегазация раствора. Распределитель выполнен ввиде полого ротора с частотой вращения 3.5 об/мин. с дросселирующим отверстием и диаметрально противоположными окнами для сообщения дегазационных камер с атмосферой. Привод двигателя вакуумного насоса производится через клиноременную передачу, редуктор и зубчатую пару.

Преимущества: отсутствие мембранных клапанов, золотниковых устройств и поплавковых регуляторов. Разработаны дегазаторы Д-70, имеющие большую дегазационную и пропускную способность и «Каскад-40», один из лучших в мире.

Недостатки: центробежные дегазаторы малоэффективны по причине турбулизации раствора и малой продолжительности его пребывания в дегазаторе.

Мы не можем ждать милостей от природы, взять их у нее наша задача

И.В. Мичурин

Пользу воды мы понимаем тогда, когда пересыхает колодец

Бенджамин Франклин

Выход из экологического кризиса возможен только через экологическое образование всего населения Земли

Автор

ГЛАВА 8

ОСНОВЫ ЭКОЛОГИИ

ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ

До недавнего прошлого, когда человечество фактически вело непримиримую борьбу с окружающей средой, вся мощь науки, техники, материальные и энергетические ресурсы были направлены на достижение победы над природой. В XX веке технологическая цивилизация пришла в угрожающий конфликт с биосферой, которая миллиарды лет формировалась как система, обеспечивающая непрерывность жизни и оптимальность окружающей среды. Человек понял, что утратил веру в свое бессмертие и что его господство над Природой небеспредельно и чревато гибелью его самого. В этом уникальном многолетнем эксперименте над человеком принимали участие все развитые страны, в том числе и Россия. Конечно, нельзя считать И.В.Мичурина губителем Природы, своей крылатой фразой он предусматривал расширение ореала произрастания теплолюбивой флоры (растения, фруктовые деревья) и выведение их морозоустойчивых и высокоурожайных аналогов. Учитывая это, в большинстве цивилизованных стран в последние годы ведется интенсивная фундаментальная научная работа и практическая деятельность по изучению среды обитания человека и реализация множества проектов по предотвращению экологической катастрофы с помощью науки экологии и инженерной экологии.

Экология (от греч. oinos — дом, жилище, местопребывание) — наука о взаимоотношениях растительного и животного мира с окружающей средой.

Инженерная экология изучает взаимодействие общества с природной средой в процессе общественного производства.

Основными объектами окружающей среды, подвергающимися различным видам загрязнений, являются *литосфера* (земная поверхность до 5 км), *гидросфера* (водная поверхность до 11034 км) и атмосфера (до 7 км), объединенные общим понятием *биосфера*. Любая экосистема, существующая в непосредственной близости к земной поверхности, представляет собой *биогеоценоз* — явление, состо-

ящее из биоценоза и экотипа (условий среды), где происходят непрерывные процессы построения и разрушения органики, обмен веществ и энергии. Биогеоценоз — это сообщество живых организмов, развивающееся на неорганическом субстрате, называемом биотоном, в относительно однородных условиях, оказывая при этом постоянное влияние друг на друга. По формам питания любая экосистема делится на четыре группы.

1. Неживая (абиотическая) среда — это вода, минеральные вещества, газы, а также неживые органические вещества и гумус.

2. Продуценты (производители) — живые существа, строящие из неорганических материалов вещества, идущие в пищу животным и человеку, к ним относятся зеленые растения, осуществляющие фотосинтез.

3. Консументы 1 порядка (фитофаги), питающиеся только растительной продукцией и консументы II и III порядка (животные), питающиеся, в основном, мясом.

4. Редуценты (деструкторы, разлагатели), т.е. микроорганизмы и многоклеточные растения (бактерии и грибки).

Земля состоит из различных веществ, в которых сосредоточены 95 известных химических элементов (остальные получены в лабораториях). Они представлены в виде соединений твердыми металлами (исключение ртуть) и неметаллами, которые при обычной температуре встречаются в твердом и газообразном состоянии (исключение бром). Основную массу составляют 9 элементов (99.79%): кислород — 49.4% имеется в большинстве металлов, в атмосфере воздуха — 20.95% и в воде (H_2O), где его доля по весу составляет около 90%; кремний — 25.7%; алюминий — 7.5%; железо — 4.7%; кальций — 3.4%; натрий — 2.6%; калий — 2.4%; магний — 1.9% и водород. И лишь 0.21% приходится на долю остальных 86 элементов. При этом запасы полезных ископаемых распределены крайне неравномерно как по территории, так и по видам, причем 80% ресурсов, многие из которых на грани исчезновения, потребляет только 1/3 населения Земли. Так, развитые страны, в которых проживает всего 16% населения Земли, потребляют более половины добываемого минерального сырья (55% нефти; 50% газа; 23-25% угля; 80% урана и т.д.), а

удельное потребление нефти на душу населения, например, в США и Японии составляет 2.8 и 2.3 тонн в год, газа около 2.5 тыс. $м^3$ (примерно столько же в России) и 3 тонны угля. Всего 14 стран имеют 85% мировых запасов нефти (Россия — 13%), при населении 33% от мирового, в 6 странах сосредоточено 67% мировых запасов газа (Россия — 45%) и в 7 странах с населением 46% от мирового сосредоточено более 78% запасов угля. Развитые страны потребляют в 10 раз больше электроэнергии на душу населения, чем страны СНГ.

Воздушная оболочка Земли состоит из азота — 78.09, кислорода — 20.95%, аргона — 0.93%, углекислого газа от 0.02 до 0.32%, а на долю остальных веществ (в основном инертные газы) приходится 0.01%. Около 4% объема атмосферы занимают пары воды и пыль. В нижней части атмосферы на высоте 7-8 км на полюсах и 17-18 км над экватором содержится переменное количество трехатомного кислорода (озона), наибольшая концентрация которого находится на высоте 20-26 км и падающая на высоте 50-60 км. Озон почти полностью препятствует прохождению коротковолнового ультрафиолетового излучения (солнечная радиация), губительного для всего живого на Земле. Обнаруженные в последние годы над отдельными территориями так называемые озоновые дыры связаны с затрудненной отдачей тепла с поверхности (парниковый эффект). При этом средняя температура на поверхности Земли увеличилась за последние 100 лет на 0.5-0.6°С, зимняя еще больше из-за большого поступления углекислого газа в атмосферу 0.4%, метана 1%, оксида азота 0.2% в год, а также других составляющих фреон,фтор и т.д. Источниками таких газов служит сжигание природного топлива и антропогенное (созданное человеком) нарушение работы микробных сообществ. Основным регулятором состава (качества) воздушного бассейна являются продуценты, т.е. зеленные деревья и растения, которые за счет фотосинтеза поглощают углекислый газ и выделяют кислород. На долю лесов (без растений, которых 500 тыс. видов) приходится всего 4.1 млрд. га, или только 8% поверхности Земли при общей ее поверхности 51 млрд. га. При этом 1 га самого лучшего древостоя поглощает ежегодно 4.6-6.5 тонн CO_2, выделяя 3.5-5.0 тонн кислорода, а участки менее качественного леса потреб-

ляют лишь 2.9-4.1 тонны CO_2 и выделяют 2.2-3.2 тонны кислорода. Причем 1 га сосны в возрасте 20 лет потребляет 9 тонн CO_2 в год, а в возрасте 60 лет — 13 тонн, затем эта способность падает. Если 1 га леса ели по способности поглощать CO_2 принять за 100%, то производительность лиственичных лесов оценится в 120%, сосновых — 160%, липовых — 250%, дубовых — 450%, а лесных посадок из тополя — 700%. 1 га зеленых насаждений в среднем за 1 час очищает воздух от 8 кг CO_2, которое выделяют за это время 200 человек. Взрослое дерево за сутки выделяет 180л кислорода, а за пять месяцев (май-сентябрь) оно поглощает около 44 кг CO_2. До последнего времени считалось, что легкими планеты служат тропические леса. Но исследования, проведенные учеными России, привели к сенсационному выводу, в соответствие с которым, дыхание Земли дает в 8 раз больше выбросов CO_2, чем все индустриальные источники в стране, вместе взятые (автотранспорт, ТЭЦ, промышленные предприятия и т.д.). При этом уникальная сибирская тайга полностью нейтрализует весь парниковый газ, поглощая его больше на 0.24-0.5 млрд. тонн, чем в стране выделяется. Механизм заключается в том, что в холодном и сыром климате органический углерод не разлагается, а связывается в торфе и древесине. А в тропических лесах из-за жары и влажности происходит столь интенсивное выделение CO_2, что они едва в состоянии его поглощать, обеспечивая нулевой баланс. Тем не менее влажные тропические леса, занимая только 6% суши, являются местом обитания почти 1/2 всех биологических видов на Земле. Из 80 тыс. съедобных растений в мире подавляющее большинство произрастает в этих лесах. Если учесть, что 90% продовольствия растительного происхождения дают всего 12 видов растений, то нетрудно оценить его резервы в тропических лесах.

Всего на Земле насчитывается около 500 тыс. видов растений, 62 класса животных (без насекомых), которые представлены в биосфере примерно 1.5 млн.видов. За последние 300 лет из-за хищнической рубки лесов, браконьерства, строительства городов и распашки сельхозугодий, использования различных ядохимикатов исчезло 120 видов животных, а в ближайшие годы такая же участь может постигнуть еще около 100 видов.

При этом фитомасса суши поглощает вдвое больше углекислого газа, чем фитопланктон озер, морей и океанов. В настоящее время на одного жителя Земли приходится в среднем менее одного дерева, в России — около 5.0 (более половины мировых запасов хвойных деревьев), Северная Америка — 2.76, Европа — 1.24, Япония, Австралия и Новая Зеландия — 0.35.

В настоящее время люди создали примерно 50 мертвых зон в мире с низким содержанием кислорода и изменили почти половину поверхности планеты. Сегодня разновидности животного и растительного мира исчезают в 1000 раз быстрее относительно естественного процесса эволюции. А в XXI веке этот коэффициент может вырасти до 10000, т.е. исчезнет примерно 1/3 всех видов растений, животных и других организмов.

Поэтому трудно представить размеры глобальной катастрофы на Земле в случае исчезновения лесов, репродукция (прирост) которых, например, в предтундровой зоне в два раза ниже, чем южнее. Планомерное и экономное расходование древесины с использованием отходов и других современных заменителей являются важнейшим мероприятием по сохранности лесов. Например, использование макулатуры при производстве 1 тонны бумаги и картона экономит 4.5 $м^3$ древесины (15-16 взрослых деревьев), 200 $м^3$ воды, и в 2 раза снижаются расходы электроэнергии при себестоимости ниже в 2-3 раза. Утилизация 50 тыс. тонн макулатуры экономит 120 тыс. складских кубометров древесины и тем самым 500 га леса.

Водный бассейн, составляющий 71% поверхности Земли, содержит около 1400 млн. $км^3$ общей воды. На долю морей и океанов приходится 1362 млн. $м^3$ (97.3%) воды, соленость которой составляет 3.5%. Причем этого содержания солей достаточно для покрытия поверхности Земли слоем толщиной 45 м. В морской воде содержится более 80 элементов периодической системы Д.И.Менделеева, из которой извлекается более 80% брома, более 75% магния и около 35% поваренной соли, в меньшей степени ряд других элементов из-за отсутствия рентабельной технологии.

Пресная вода составляет всего лишь 2.7% общего объема воды на Земле, причем только 0.31% имеется в легко доступных для

добычи местах. Так, ледники содержат 24 млн. км^3 (69% всех пресных вод), реки — 2120 км^3, озера 176.4 тыс. км^3, подземные воды — 23.4 млн. м^3, живые организмы — 1120 км^3 (ориентировочно). По континентам ресурсы речных и озерных вод распределены крайне неравномерно: в Европе и Азии, где проживает 70% населения мира, сосредоточено лишь 39% мировых запасов речных вод, а в бассейне Амазонки — 23%. В России 86% речного стока приходится на районы Севера, Сибири и Дальнего Востока и только 14% в обжитых и развитых районах западной и южной частей страны, где проживает подавляющая часть населения. При этом только озеро Байкал содержит 80% пресной воды в странах СНГ. Площадь орошаемых земель в мире составляет 230 млн. га (1/6 всей площади посевов), но они дают половину сельскохозяйственной продукции. При этом для выращивания 1 тонны пшеницы требуется 1500 тонн, 1 тонна риса — 7000 тонн, 1 тонна хлопка — около 10000 т воды. На одну банку консервов из овощей и фруктов тратится 40 л воды, а для производства суточной нормы пищевых продуктов на одного человека требуется не менее 6 м^3 воды.

8.1 АНТРОПОГЕННОЕ РАЗРУШЕНИЕ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

Антропогенная «нагрузка» на окружающую среду может быть природной (ураганы, засухи, опустынивание, землетрясения, наводнения, оползни, сели, лавины, карст, цунами, вулканизм, частые ливни, особенно с градом и эрозия почвы) и связанные с человеческой деятельностью (строительство городов, избыточная вырубка лесов, осушение болот, промышленное производство, радиация, шум, электромагнитные излучения и сброс неочищенных сточных вод на сушу и в водоемы). При этом некоторые природные катаклизмы ускоряет деятельность человека. Например, засухи дополнительно возникают при недостатке лесов и воды, карсты при добыче полезных ископаемых, в результате чего в ряде регионов отмечена усадка грунта от 150 мм до 9.0 метров, что приводит к нарушению водного и теплового режима, заболачиванию терри-

тории за счет подтока грунтовых вод, изменению микроклимата и разрушению построек. Территория пустыни занимает 9115000 км^2 или 6.7% всей поверхности суши. Процесс опустынивания идет со скоростью 7 км^2/г и под угрозой находится еще около 30 млн.км^2 (19% от общей суши). В Калмыкии опустыниванию подвержены 4.9 млн.га, из которых 1.8 млн.га находятся в стадии очень сильного опустынивания. В Астраханской области площадь деградированных пастбищ составляет 1.3 млн.га, из них 250 тыс.га подвижных песков. То же самое происходит в предтундровой и тундровой зоне в результате выгорания, нарушения почвенного и растительного покровов при освоении месторождений полезных ископаемых, при этом площадь оленьих пастбищ за это время сократилась на 20 млн.га. Но несмотря на жесткие условия в пустынной местности проживает 384 млн.человек. Не меньший вред приносит ветровая и водная эрозия. Так, снос поверхностными водами 20 см почвы под пологом леса происходит за 174 тыс.лет, под лугом — за 29 тыс.лет, при правильном севообороте — за 100 лет, а при сеянии монокультуры кукурузы всего за 15 лет. Эрозия почвы привела к полной потере плодородия более половины всей пашни мира. Ежегодно из-за эрозии выбывает из сельскохозяйственного оборота от 50 до 70 тыс.км^2 земель (более 3% эксплуатируемой пашни в год). В России площадь эрозионноопасных и подверженных эрозии сельхозугодий составляет 124 млн.га (56%), из них 87.3 млн.га пашни.

Антропогенная «нагрузка», связанная с деятельностью человека, многогранна, так как современный период развития мировой экономики предусматривает интенсификацию производства, увеличение объемов использования природных ресурсов и, как следствие, поступление во все возрастающих масштабах вредных веществ в окружающую среду. В мире ежегодно добывается более 1000 млрд. тонн горных пород, из которых в среднем 50% превращаются в отходы.

При этом основная доля загрязнения окружающей среды принадлежит следующим отраслям промышленности.

8.1.1 Энергетическая промышленность

Является одной из «передовых» отраслей по выбросу в атмосферу загрязняющих веществ, что связано в первую очередь с работой тепловых электростанций (в 1993 г. 5.9 млн. тонн или около 27%). Сброс сточных вод в водоемы составил 1.32 млрд.м^3, из которых очищено только 12%. Кроме этого многочисленные золошлакоотвалы становятся источником загрязнения подземных вод.

КПД стандартных энергетических установок составляет всего 30%, поэтому из каждой тонны топлива почти 700 кг тратится на нагрев воды, воздуха, аппаратуры. На отдельных станциях КПД достигнут около 40%, но это предел (по законам термодинамики 44%), поэтому необходимо искать другие пути получения энергии, например, использование магнитогидрогенераторов, где КПД составляет около 65%.

8.1.2 Металлургический комплекс

На долю металлургии приходится около 40% выбросов вредных веществ, в том числе по твердым веществам около 26% и по газообразным около 34%. При этом предприятия горной металлургии выбросили в атмосферу 3.23 млн. тонн вредных веществ, из которых очищено только 60%. Причем в городах, где расположены крупные предприятия отрасли, загрязнение воздуха достигает 10-15 ПДК, сброс большого объема неочищенных сточных вод сильно загрязняет подземные воды, а почвенный покров загрязняется на расстоянии 60 км от источника загрязнения. Предприятия цветной металлургии в 1993г. выбросили в атмосферу 1.45 млн. тонн вредных веществ, а концерн «Норильский Никель» — 2.34 млн. тонн. Объем сброса сточных вод составил 537.6 млн. м^3, а по «Норильскому Никелю» — 132 млн. м^3. В городах, где расположены предприятия цветной металлургии, загрязнение почвенного покрова превышает ПДК от 2 до 300 раз, при этом на расстоянии 20-30 км от источника загрязнения параметры экосистемы ухудшаются на два порядка (с 80% до 0), т.е. практически мертвая биосфера. При этом для выработки 1 тонны стали необхо-

димо добыть, вывезти и переплавить 2 тонны руды и 1.5 тонны кокса, а при выработке 1 тонны стали из металлолома достаточно 1.2 тонны шихты, содержащей в среднем 0.5 тонн металлолома. Для получения 1 тонны меди из руды необходимо переработать 500-800 тонн рудоносных пород (выход 0.15-0.18%), а на получение 1 тонны алюминия расходуется 18-20 тыс. кВт.ч электроэнергии.

8.1.3 Топливно-энергетический комплекс

В 1993 г. нефтедобывающая промышленность выбросила в атмосферу около 2 млн. тонн вредных веществ. Утилизация попутного газа составила только 80%, а в факелах ежегодно сжигается 10-13 млрд.м^3 попутного газа, полная переработка которого была бы эквивалентна 70 млн. тонн дополнительно добытой нефти. При сжигании газа в радиусе 50-100 м от факела происходит нарушение фонового растительного покрова, а на расстоянии до 4 км угнетение растительности из-за теплового загрязнения атмосферы. При этом углеводороды, аммиак и оксид углерода мигрируют от источника загрязнения на 15 км, сероводород на 5-10 км, оксид азота и диоксид серы на 1-3 км. Потери углеводородного сырья при добыче, транспортировке, хранении и использовании составляют 8-12% его мировой добычи, причем только в океан при эксплуатации морского транспорта ежегодно поступает 2.5 млн. тонн нефти и из других источников — 7.5 млн. тонн. В поверхностные водоемы сброшено 25.3 млн.м^3 сточных вод, ежегодно добывается более 1.0 млрд.м^3 попутной минерализованной воды, содержащей токсичные вещества, 60-90% которой идет на заводнение с целью поддержания пластового давления. Важнейшим моментом является то, что прирост добычи 1 млн. тонн нефти при интенсификации ее добычи путем заводнения пресными или пластовыми водами, физико-химическими, гидродинамическими, тепловыми, микробиологическими методами, а также с помощью ультразвука и вибрации в несколько раз дешевле, чем прирост того же количества нефти при разведке месторождений. При этом повышение нефтеотдачи только на 1% равносильно открытию нескольких крупных нефтяных месторождений.

Суммарное потребление пресных вод при разведке и эксплуатации в 1985 г. составило 1.7 млрд. $м^3$, в том числе на бурение — 0.07, заводнение — 1.2, хозяйственно-бытовые нужды — 0.2 и прочие — 0.2. При этом пресная вода проходит систему очистки, включающую коагуляцию, отстаивание и фильтрование и перед закачкой в скважину должна удовлетворять определенным требованиям: содержание твердых частиц не более 2-5 мг/л; растворенного кислорода не более 0.1 мг/л; коррозионная активность не более 0.15 мм/год; полное отсутствие сульфатвосстанавливающих бактерий, являющихся источником образования сероводорода. При этом от взаимодействия пресной и подземных вод происходит нарушение химического (солевого) равновесия и активизация окислительных процессов с образованием в пласте и трубах осадка карбонатов и сульфатов кальция и магния, снижающих эффективность добычи нефти. Для предупреждения этого явления в скважину должна закачиваться вода, совместимая по химическому составу с пластовой водой, а также использоваться ингибиторы солеотложений в комплексе с полимерами, бактерицидами и другими активными веществами. Ежегодное отчуждение земель составляет около 40 тыс.га, причем рекультивируется только около 10 тыс.га. Загрязнение почв нефтью превышает фоновое в десятки раз (в местах, связанных с ее добычей, переработкой, траспортированием и распределением), и, например, на расстоянии 10 км от крупного города превышение составляет до 33 раз и более. Для наглядности расчетным путем показан расход воздуха для сгорания попутного природного газа.

Пример. Природный газ содержит в среднем 85% метана, 6% кислорода, 3% оксида углерода, 1.5% азота, 4.5% диоксида углерода.

Какой объем воздуха необходим для сгорания 1$м^3$ этого газа (содержание кислорода в воздухе около 21 %)?

Решение. В 1$м^3$ (1000л) природного газа содержится 850 л (37.95 моля) метана, 60 л (2.68 моля) этана и 30 л (1.34 моля) оксида углерода. Остальные составляющие (азот, диоксид углерода, инертные газы) не принимают участия в горении.

$$CH_4 + 2O_2 = CO_2 + 2H_2O,$$

т.е. на сгорание 1 моля метана требуется 2 моля кислорода, на 37.95 моля потребуется $37.95 \cdot 2 = 75.90$ моля O_2.

$$C_2H_6 + 3.5O_2 = 2CO_2 + 3H_2O,$$

т.е. (для сгорания 1 моля этана требуется 3.5 моля O_2, а для сгорания 2.68 моля этана потребуется $3.5 \cdot 2.68 = 9.35$ моля O_2.

$$CO + 0.5O_2 = CO_2.$$

т.е. для сгорания 1 моля оксида углерода требуется 0.5 моля O_2, а для сгорания 1.34 моля CO потребуется $0.5 \cdot 1.34 = 0.67$ моля O_2.

Всего потребуется $75.90 + 9.38 + 0.67 = 85.95$ моля O_2.

В $1м^3$ воздуха содержится 210 л (9.38 моля) O_2, поэтому для сгорания 1 $м^3$ природного газа потребуется воздуха

$$V = \frac{85.95}{9.38} = 9.17\ м^3!!!$$

Умножьте эту цифру на 13 млрд.$м^3$ газа сжигаемого ежегодно только в факелах и представьте масштабы экологической катастрофы. При фонтанах ликвидируемых в течение 3-360 суток и более, а также при испытании скважин в атмосферу выпускается значительное количество природных газов, содержащих сероводород, при сжигании которых образуется сернистый ангидрид по схеме

$$2H_2S + 3O_2 \rightarrow 2SO_2 + 2H_2O$$

В условиях высоких температур возможно образование серного ангидрида вследствие окисления серы до шестивалентного состояния. При этом сернистый и серный ангидрид (газы) могут вечно взаимодействовать с парами воды с образованием сернистой и серной кислот, выпадение которых приводит к отравлению всей биосреды. Количество сернистого ангидрида, образующегося при сжигании природного газа в течение 1 суток, можно определить по формуле $Q = nMCД$, где $n = 0.44$ — количество молей сероводорода в 1 $м^3$

газа, содержащего 1% сероводорода; С = 6.5 — концентрация сероводорода, %; М = 64 — молекулярная масса сернистого ангидрида; Д = 2.0 млн. — дебит скважины, $м^3$/сут. Тогда в воздух выделится сернистого ангидрида

$$Q = 0.44 \cdot 64 \cdot 6.5 \cdot 2000000 = 366 \text{ т/сут.}$$

Нефтеперерабатывающая промышленность (28 НПЗ России) выбрасывает в атмосферу ежегодно в среднем 1190 тыс. тонн вредных веществ. Выбросы перерабатываемой нефти составляют около 4 кг/т, технологические потери нефти и газа около 2%, а безвозвратные около 1%. Серьезную проблему представляют тяжелые остатки переработки нефти (кислые гудроны), которых ежегодно скапливается сотни тысяч тонн и которые, попадая в водоемы, образуют тонкую пленку, снижающую интенсивность фотосинтеза, и как следствие, гибель части низших организмов. На нужды производства ежегодно расходуется в среднем около 290 млн. $м^3$ воды при ее удельном расходе от 0.025 до 2.2 тонн на 1 тонну перерабатываемой нефти. При этом ежегодный средний сброс сточных вод составляет 16.5 млн.$м^3$, из которых 3 млн.$м^3$ без очистки.

Газовая промышленность ежегодно выбрасывает в атмосферу более 2.0 млн. тонн вредных веществ, из которых только 18.9% улавливается и обезвреживается, в связи с чем жителей ряда населенных пунктов приходится даже отселять. Из использованных в 1999г. 56 млн. $м^3$ воды сброшено неочищенных сточных вод 21.3 млн.$м^3$ (38%).

Угольная промышленность в 1993 г. выбросила в атмосферу около 384 тыс. тонн вредных веществ, а в поверхностные водоемы сброшено 664 млн.$м^3$ неочищенных сточных вод. В 1992 г. нарушено 135 тыс.га земель, из которых рекультивировано только 2.0 тыс.га. Ежегодно образуются сотни миллионов тонн золошлакоотвалов (терриконов), которые занимая плодородные земли, загрязняют дополнительно подземные воды и почвенный покров. Для наглядности расчетным путем показано, какой объем воздуха требуется для сжигания каменного угля и объем образующихся продуктов сгорания.

Пример. Каменный уголь, имеющий состав (по массе):

84.0% C, 3.5%S, 7.0%H, 4.0%H_2O и 1.5% несгораемых примесей сожгли в воздухе, взятом с 20%-ным избытком (содержание кислорода в воздухе около 21%). Определить объем воздуха на сжигание 1 кг угля и объем образующихся продуктов сгорания при 227°C и давлении 700 мм.рт.ст. (атомные массы учитываются с точностью до одной десятой)?

Решение.

Состав каменного угля можно представить в виде таблицы

Элемент	Содержание в каменном угле		
	%	г/кг	моль/кг
C	84	840	70
S	3.5	35	1.09
H	7	70	35
H_2O	4	40	2.2
зола	1.5	15	—

При сгорании каменного угля происходят реакции

$C+O_2 = CO_2$ $\quad n_c = n_{O_2} = n_{CO_2}$

$S+O_2 = SO_2$ $\quad n_S = n_{O_2} = n_{SO_2}$

$H_2O+0.5O_2 = H_2O$ $\quad n_{H_2} = 0.5n_{O_2} = n_{H_2O}$

На основании приведенных реакций и указанного (в молях) содержания элементов в каменном угле определяется расход кислорода и объем газообразных продуктов сгорания при 227°C, данные которых представлены в таблице

Содержание элемента в угле, моль/кг	Количество израсходованного кислорода, моль	Количество полученного газообразного вещества, моль
C 70	70	70
S 1.09	1.09	1.09
H_2 35	17.5	35
H_2O 2.2	—	2.2
Всего:	88.59	108.29

Для газов объемные отношения совпадают с мольными, т.е. 21% кислорода по объему соответствует наличию в 100 молях смеси 21 моля кислорода и 79 молей других газов (N_2, Ar, CO_2). Для сгорания 1 кг угля необходимо 88.59 молей O_2, которые содержатся в x молях воздуха, при этом остается y молей негорючих газов

$$21 — 100 — 79$$
$$88.59 — x — y$$

$$x = \frac{85.59 \cdot 100}{21} = 422.9 \text{ моля}; \quad y = \frac{88.59 \cdot 79}{21} 343.3 \text{ моля}$$

1 моль газа занимает объем 22.4 л или 0.0224 $м^3$, тогда объем воздуха для сгорания 1 кг угля составит:

$$422.9 \cdot 0.0224 = 9.43 \text{ } м^3 \text{ !!!}$$

При сгорании 1 кг угля образуется 108.29 моля газов и остается 343.3 моля негорючих газов, кроме того, по условию задачи воздух берется с 20%-ным избытком (для лучшего сгорания), т.е. на $422.9 \cdot 0.2 = 84.58$ моля больше. Таким образом, общая смесь топочных газов будет содержать $108.29+334.3+84.58 = 527$ молей.

Объем этой газовой смеси определяем по формуле:

$$V = \frac{nRT}{P} = \frac{527 \cdot 0.082 \cdot 500 \cdot 760}{700} = 23485.9 \text{ л} = 23.49 м^3 \text{ !!!}$$

(при подстановке величин взято значение R = 0.082 л·атм/К, поэтому давление, которое в этом случае следует выражать в атм., будет равно:

$$P = \frac{700 \text{ мм.рт.ст}}{760 \text{ мм рт.ст.}}, \text{ атм.}).$$

Нетрудно представить масштабы экологического бедствия при ежегодном сжигании сотен миллионов тонн каменного угля.

8.1.4 Химический и нефтехимический комплекс

В 1992 г. предприятия отрасли выбросили в атмосферу 1.6 млн. тонн вредных веществ, что составляет около 6% всех выбросов в России, при этом отмечено загрязнение почвенного покрова выше норм ПДК вокруг городов в радиусе до 5 км. Из 2.9 км^3 сточных вод, сброшенных в поверхностные воды, очищено только 20%. Предприятия комплекса являются источниками загрязнения подземных вод металлами, метанолом, фенолом в концентрациях, доходящих до сотен тысяч ПДК на площадях в десятки квадратных километров, что делает невозможным использование водоносных горизонтов для питьевого водоснабжения.

8.1.5 Транспортно-дорожный комплекс

На начало XXI века на Земле эксплуатируется более 500 млн. автомобилей, на долю которых приходится больше половины всех вредных выбросов в окружающую среду. В России из 43.8 млн. тонн ежегодных выбросов в атмосферу, на долю автотранспорта приходится 22.0 млн. тонн. При среднем пробеге 15 тыс.км за год каждый автомобиль сжигает 2 тонны топлива и около 26-30 тонн воздуха, в том числе 4.5 тонны кислорода, что в 50 раз больше потребности человека. При этом автомобиль выбрасывает в атмосферу около 200 вредных веществ, в том числе: диоксида углерода — 700, диоксида азота — 40, несгоревших углеводородов — 230 и твердых веществ — 2-5 кг/год. Суммарная мощность двигателей автомобилей в мире и России значительно превышает установленную мощность всех тепловых элекростанций. Соответственно и горючего автомобили «съедают» больше, чем тепловые электростанции.

Железнодорожный транспорт в 1992 г. выбросил в атмосферу 465 тыс. тонн вредных веществ, из которых только 28.6% уловлено и обезврежено, а от передвижных источников выбросы составили более 2 млн.т.

Воздушный транспорт в 1992 г. выбросил в атмосферу 280 тыс. тонн, от стационарных источников 42 тыс. тонн вредных веществ,

из которых обезврежено больше 18%. На подвижных дорожных объектах, занимающихся строительством и эксплуатацией дорог, ежегодно выбрасывается в атмосферу 450 тыс. тонн вредных веществ, от стационарных — 180 тыс. тонн и от асфальтосмесительных установок от 70 до 300 тонн. Кроме того, многие виды транспорта создают недопустимо высокий шум в городах, создающий дискомфортные условия проживания человеку (вот почему многие из нас хотят покоя и тишины и едут в лес, на дачу и т.д.). Ультразвук, инфразвук и гиперзвук не воспринимаются ухом человека, но они также могут оказывать неблагоприятное воздействие, что зависит от продолжительности и характера шума и состоянии человека. При этом шумовое загрязнение снижает продолжительность жизни на 10-12 лет. Так при норме шума 40 дБ (шепотная речь на расстоянии 1м), шелест листвы и шум морского прибоя составляют — 40 дБ, машбюро — 60 дБ, телевизор, работающий с умеренной громкостью — 70 дБ, городской транспорт — 70-90 дБ, мотоцикл — 110 дБ, отбойный молоток — 110 дБ, реактивный двигатель самолета на расстоянии 30 м от земли — 130 дБ, а на расстоянии 100 м — 119 дБ.

8.1.6 Город и человек

В 1992 г. подано потребителям 21.6 км^3 воды, в том числе на коммунально-бытовые нужды 13.8 км^3, а в поверхностные воды отведено 13.4 км^3, из которых очищено до установленных норм только 7%, 1.4 км^3 без очистки и остальная вода недостаточно очищенная. Выброс в атмосферу вредных веществ от 15.0 тысяч котельных составил 560 тыс. тонн, из которых уловлено и обезврежено только 33%.

В среднем в России вода в 1.5 раза грязнее, чем в Западной Европе и Америке, где воду обеззараживают ультрафиолетом с последующей дегазацией без применения химических веществ. В России же воду чистят по старинке с применением коагулянтов, флокулянтов и хлора. При этом в 1999 г. каждая пятая проба воды из-под крана не соответствовала санитарно-химическим нормам (хуже всего в Калмыкии, Карелии, Томской, Воронежской и других областях), а

по микробиологическим показателям не проходит каждая десятая проба (Ленинградская область, Дагестан, Калмыкия и др.).

Среднесуточное потребление воды в России составляет 344 л на человека в год, а в Калмыкии, Тверской, Читинской и Амурской областях менее 200 л, при норме 550 л в городах и 125 л/сутки в сельских населенных пунктах. Следует отметить, что принимая душ в течение 15 мин., человек расходует 100 л воды, наполовину наполненная ванна – это 150 л, разовый смыв в туалете 6-8 л, а за всю жизнь человек пропускает через себя 75 тонн воды, 17 тонн углеводов и 2.5 тонны белков. Средний водозабор составляет около 3% в год, а по некоторым территориям 50% и более существующих водных ресурсов. При этом из почти 6 млрд. человек на Земле, около 4 млрд. пьют загрязненную воду. Вблизи городов России скопилось 200 млн. тонн осадка при очистке воды, содержащего соли тяжелых металлов и другие ядовитые вещества. Ежегодно в городах и поселках городского типа образуются более 130 млн. твердых бытовых отходов, из которых утилизируются только 4%. Промышленных твердых отходов накоплено около 80 млрд. тонн, из которых токсичные составляют 1.1 млрд. тонн, а занимаемая ими площадь составляет около 250 тыс. га. В 1993 г. жители 86 городов России (около 40 млн. человек) испытывали воздействие вредных веществ, превышающих нормы ПДК в 10 раз и более. Вклад экологического фактора в заболеваемость населения очень высок и оценивается на уровне 20-30%.

Почти все источники загрязнения воздуха выделяют сероводород, диоксиды азота, серы, углерода и многие другие, а нефтяная промышленность дополнительно различные углеводороды и их соединения.

Сероводород ежегодно поступает в атмосферу в количестве 150 млн. тонн, из них 60% в результате техногенных выбросов, вызывающих интоксикацию дыхательных путей и нарушение сердечной деятельности. Для наглядности расчетным путем показано содержание сероводорода в воздухе рабочей зоны и его опасность для работающих.

Пример. Проба объемом 110 л загрязненного сероводородом воздуха при 17°С и давлении 1 кгс/см^2 пропущена через раствор перманганата калия, подкисленный серной кислотой, в результате чего

восстановлено 0.346 г $KMnO_4$. Определить процентное (по объему) содержание сероводорода в воздухе и его опасность для работающих (ПДК сероводорода для предприятий 0.01мл/л)?

Решение. Окислительно-восстановительная реакция происходит по уравнению:

$$5H_2S + 2KMnO_4 + 3H_2SO_4 = 5S + K_2SO_4 + 2MnSO_4 + 8H_2O$$

Количество восстановленного $KMnO_4$ в молях составляет:

$$\frac{m}{M} = \frac{0.346\ г}{158\ г/моль} = 0.002\ моля$$

где M — молекулярная масса $KMnO_4$

Количество окисленного H_2S:

$$m_1 = \frac{5\ молей \cdot 0.002моля}{2\ моля} = 0.005\ моля$$

Объем окисленного H_2S рассчитывается по уравнению:

$$V_o = \frac{nRT}{p} = \frac{0.005\ моля \cdot 0.082\ л \cdot атм. \cdot моль^{-1} \cdot K^{-1} \cdot 290K}{1\ атм} = 0.11889\ л$$

Процентное содержание H_2S в воздухе составит:

$$X = \frac{119\ мл \cdot 100}{110 \cdot 10^3\ мл} = 0.108\% \approx 0.11\%$$

На 1 л воздуха приходится 1.1 мл сероводорода, т.е. его концентрация более чем в 100 раз превышает допустимую норму. Диоксид серы, который оказывает общее токсичное воздействие, нарушает углеводородный и белковый обмен, ежегодно поступает в атмосферу в количестве 300 млн. тонн, причем около 40% дают предприятия нефтяной и нефтеперерабатывающей промышленности.

Диоксид азота ежегодно поступает в атмосферу от техногенеза в количестве 60 млн. тонн. Оказывает общее токсическое действие и поражает нервную систему.

Диоксида углерода ежегодно поступает в атмосферу около 250 млрд. тонн, из которых техногенного происхождения — 30 млрд.

тонн, что значительно влияет на температурный режим атмосферы. В России эти цифры составляют 800 млн. тонн углерода или около 3 млрд. тонн диоксида углерода в год (1 тонна углерода равна 3.7 тонны диоксида углерода), диоксид углерода может образовываться также при катагенном преобразовании или бактериальном разложении органического вещества, нефти, бикарбонатов и частично карбонатов и миграции газов с больших глубин. Кроме диоксида углерода в атмосферу выбрасывается и оксид углерода (угарный газ) с сильным токсическим действием, который в чистом виде практически не содержится и при соединении с кислородом образует слабую угольную кислоту. Человек за сутки вдыхает около 20 тыс. л воздуха, при этом важным обстоятельством, ухудшающим проблему, является то, что он сразу не ощущает вредного влияния загрязненного воздуха.

Например, оксид углерода — газ без запаха, цвета и вкуса, как и пары ртути, оксид азота и др. В организм человека с воздухом поступает 20% вредных веществ, с водой — 10 и с пищей — 70. Механизм вредного воздействия оксида углерода заключается в том, что он тяжелее воздуха и скапливается у поверхности земли, соединяется с гемоглобином крови при дыхании и мешает ему нести кислород в ткани организма (вот почему при плохом самочувствии человека его часто выносят на свежий воздух).

При сжигании твердых и жидких топлив выделяются полициклические углеводороды (бенз(а)пирен и 3,4-бензпирен, обладающие канцерогенными и мутагенными свойствами. Пары жидких углеводородов тяжелее воздуха, и при соединении с ним образуются взрывоопасные смеси, нижний предел воспламенения которых около 1%. При этом следует учесть, что в атмосфере присутствуют одновременно несколько вредных веществ, сумма концентраций которых не должна превышать 1.0

$$\frac{C_1}{ПДК_1} + \frac{C_2}{ПДК_2} + ... + \frac{C_n}{ПДК_n} \le 1.$$

где $C_1, C_2 ... C_n$ — фактическая концентрация вредных веществ в воздухе;

Таблица 8.1.6

Классификация токсичности и опасности веществ

Показатель	Классы токсичности и опасности			
	1	2	3	4
ПДК вредных веществ в воздухе рабочей зоны, мг/м^3	<0.1	0.1-1.0	1.0-10.0	>10.0
Средняя смертельная доза при введений в желудок, мг/кг	< 15	15-150	151-5000	> 5000
Средняя смертельная доза при нанесении на кожу, мг/кг	< 100	100-500	501-2500	>2500
Средняя смертельная концентрация в воздухе, мг/м^3	<500	500-5000	5001-50000	>50000
Коэффициент возможного ингаляционного отравления	> 300	300-30	29-3.0	< 3.0
Зона острого действия	< 6.0	6.0-18.0	18.1-54.0	>54.0
Зона хронического действия	>10.0	10.0-5.0	4.9-2.5	< 2.5

1 — вещества чрезвычайно опасные и токсичные
2 — вещества высокоопасные к высокотоксичные
3 — вещества умеренно опасные и токсичные
4 — вещества малоопасные и малотоксичные

$ПДК_1$, $ПДК_2$ ... $ПДК_n$ — предельно допустимые концентрации вредных веществ в воздухе.

Например, при взаимодействии диоксидов серы и азота с составляющими воздуха образуются вторичные продукты загрязнения (серная и азотная кислоты), которые более токсичны, чем первичные загрязнители, и выпадают на землю в виде кислотных дождей. Учитывая, что большинство промышленных предприятий продолжает выбрасывать вредные вещества, были установлены классы их токсичности (табл.8.1.6) и предельно допустимые концентрации (ПДК), табл.8.1.6.1 введенные впервые в мире в СССР еще в 20-е годы XX века и в настоящее время действующие для более 1300 вредных веществ. По токсичности и степени воздействия на организм человека вредные вещества подразделяются на четыре класса опасности, табл. 8.1.6.

Вещества, относящиеся к 4 классу опасности, допускаются к применению неограниченно, в том числе при бурении и эксплуатации

Таблица 8.1.6.1

Предельно допустимая концентрация вредных веществ в почве

Наименование вещества	ПДК мг/кг почвы с учетом фона (Кларка)	Наименование вещества	ПДК мг/кг почвы с учетом фона (Кларка)
Подвижная форма		Валовое содержание	
кобальт	5.0	ртуть	2.1
медь	3.0	свинец	32.0
фтор	2.8	свинец+ртуть	20.0+10.0
фтор водорастворимый	10.0	сера элементарная	160.0
хром	6.0	сероводород	0.4
Валовое содержание			
Ацетальдегид	10.0	Стирол	0.1
Бенз(а)пирен	0.02	Суперфосфат (P_2O_5)	200
Ванадий	150	Формальдегид	7.0
Ксилол (орто-, мета-, пара-)	3.0	Хлорид калия	560.0
Мышьяк	2.0	Хром	0.05
Отходы флотации угля	3000	Изопропилбензол	0.5
Полихлорбифенилы	0.06		

Таблица 8.1.6.2

Показатель биологической продуктивности почв

Потенциальная биологическая продуктивность, ц/га	Активность	Баллы
20	Очень низкая	1
21-60	низкая	2
61-100	средняя	3
101-150	высокая	4
>150	очень высокая	5

скважин, а вещества 1 и 2 класса допускаются к применению в технологическом процессе бурения ограниченно.

Очень вредное влияние на жизнедеятельность микроорганизмов оказывают ксенобиотики (пестициды, гербициды), которые применяются в количестве 66 наименований.

Таблица 8.1.6.3

Число микроорганизмов на 1г почвогрунтов, млн.	Эффективность самоочистки	Баллы
300-600	очень низкая	1
601-1000	низкая	2
1001-2000	средняя	3
2001-3000	высокая	4
> 3000	очень высокая	5

Таблица 8.1.6.4

Значение РИС в зависимости от влажности почв

Тип увлажненности почв	РИС	Баллы
Влажные	1.0	1
Умеренно влажные	1.01-1.5	2
Недостаточно влажные	1.51-2.0	3
Сухие	> 2.0	4

Оценка устойчивости природной среды к антропогенному техногенезу производится по биологической продуктивности растительности, которая характеризует способность природных комплексов к саморегуляции, данные которой показаны в табл. 8.1.6.2.

Другой характеристикой самоочищающей способности природной среды является показатель микробиологической активности почв, зависящий от численного содержания микроорганизмов, данные которой показаны в табл.8.1.6.3.

Степень самоочистки зависит также от литологии почвогрунтов, влияющих на миграцию загрязнителей, и влажности. Степень увлажнения почв оценивается показателем «радиационный индекс сухости» (РИС), данные о котором показаны в табл. 8.1.6.4.

Косвенным экологическим фактором самоочистки является рельеф местности, основная роль которого заключается в перераспределении осадков и естественной солнечной радиации, а основными его характеристиками являются расчлененность территории и ее дренируемость. Важным фактором функционирования природных экосистем служит их теплообеспеченность, необходимая для существования биотической составляющей биогеосистемы и регулирования

Таблица 8.1.6.5

Предельно допустимая концентрация вредных веществ в воздухе, мг/м³

Наименование вещества	Населенные пункты		Производственные помещения	Класс опасности
	разовая	среднесуточная		
1	2	3	4	5
Азот:				
диоксид азота	0.085	0.04	2	3
оксид азота	0.4	0.06	5	3
кислота азотная	–	–	2	3
Аммиак	0.2	0.04	20	4
Ацетон	0.35	0.35	200	4
Анилин	0.05	0.05	0.1*	2
Атилацетат	0.1	0.1	100	4
Бенз(а)пирен	–	0.0001**	–	1
Бензол	1.5	0.1	5*	2
Бензин (в пересчете на С)	5	1.5	100т	4
Дихлорэтан	3	1	10	2
Диметилфталат	–	–	0.3	2
Дифторхлорметан (фреон 22)	–	–	3000	4
п-Дихлордифенилтрихлорэтан (ДДТ)	–	–	0.1	1
Капролактам	0.06	0.06	10	3
Капроновая кислота	0.01	0.005	5	3
Кадмий:	–	0.001	0.01	1
неорганические соединения кадмия	–	–	0.1	3
оксид кадмия	–	0.001	0.1	3
Мышьяк	–	0.003	–	1
Марганец и его соединения	0.01	0.001	–	2
Медь, оксид меди	–	0.002	0.5	2
Сульфат, сульфид, хлорид меди	–	0.001	0.5	2
Метанол	1	0.5	–	–
Метилмеркаптан	$9 \cdot 10^{-6}$	–	–	–
Никель	–	0.001	0.005	1
Нитробензол	0.008	0.008	–	–
Олова хлорид	–	0.005	0.5	–

Продолжение таблицы 8.1.6.5

1	2	3	4	5
Озон	0.16	0.03	0.1	1
Пыль общая:	0.5	0.15	6	4
а)стекловолокно, стекловата, асбестовая	–	–	2	3
б)цементная, каменноугольная	0.3	0.01	6	4
Полихлорбифенил	–	0.001	–	2
Ртуть металлическая:	–	0.0003	0.005	1
Соли ртути	–	0.0003	0.05	1
Свинец и его соединения кроме тетраэтилсвинца $Pb(C_2H_5)_4$	–	0.0003	0.005	1
Свинца сульфид	–	0.0017	–	–
Свинцово-оловянные припои	–	–	0.01	–
Сера диоксид	0.5	0.05	10	3
Сероводород	0.008	0.008	10*	2
Сероводород в смеси с углеводородами*	–	–	3	3
Сероуглерод	0.03	0.005	10*	3
Серная кислота	0.3	0.1	1*	2
Стирол	0.003	0.003	10	3
Сажа черная	–	–	4	3
Табак	–	–	3	3
Углерода оксид	3	1	20***	4
Улеводороды	0.03	0.005	–	3
Фенол	0.01	0.003	0.3*	2
Формальдегид	0.035	0.003	0.5	2
Фторид водорода	0.02	0.005	0.1	1
Хлор	0.1	0.03	1.0*	2
Хлорбензол	0.1	0.1	50	3
Хлорофос	0.04	0.02	0.5*	2
Хром (в пересчете на C_2O_3)	0.0015	0.0015	–	2
Цинка оксид	–	0.05	0.5	2
Этилбензол	0.02	0.02	–	–
Этилен	3	3	100	4

* требуется специальная защита кожи и глаз

** мг/100м^3

*** при работе менее 1ч, ПДК оксида углерода может быть повышена до 50

Таблица 8.1.6.6

Предельно допустимая концентрация вредных веществ в водоемах питьевого и другого назначения, мг/л

Наименование вещества	ПДК	Наименование вещества	ПДК
Анилин	0.1	Капролактам	1.0
Бензол	0.5	Кадмий	0.001
Бенз(а)пирен	0.000005	Марганец	0.1
Бериллий	0.0002	Медь	1.0
Барий	0.1	Метанол	3.0
Бензин	0,1	Метилпирролидон	0.5
Бутилацетат	0.1	Нитраты	4.5
Бутилбензол	0.1	Нитриты	3.3
Бутиловый спирт	0.1	Полиакриламид	2
Винилхлорид	0.05	Ртуть	0.005
Гексахлоран	0.02	Свинец	0.03
Диоксин	отсут.	Стронций	2
Дифенил	0.001	Стрептоцид	0.5
Дихлорбромметан	0.03	Тринитротолуол	0.5
ДДТ	0.1	Тетраэтилсвинец	отсут.
Динитротолуол	0.5	Формальдегид	0.05
Дибутилфталат	0.2	Фенол	0.001
Диметилфенол	0.25	Флокулянты	0.5
Динитробензол	0.5	Хлорбензол	0.02
Динитрохлорбензол	0.5	Цинк	1.0
Дихлорметан	0.5		

скорости разложения органических веществ различного происхождения. При этом, чем больше уровень солнечной радиации, тем быстрее идет самоочистка природной среды, особенно по направлению с севера на юг. По стойкости разложения вещества подразделяются на:

— очень стойкие — время разложения на нетоксичные компоненты более 2-х лет;

— стойкие — время разложения 0.5-2 года;

— умеренно стойкие — время разложения 1-6 мес.;

— малостойкие — время разложения до 1 мес.

В рыбохозяйственных водоемах выделяют три группы рыб с разной чувствительностью к токсическим веществам:

Таблица 8.1.6.7

Предельно допустимая концентрация вредных веществ в водоемах рыбохозяйственного назначения, мг/л

Наименование вещества	пдк	Наименование вещества	ПДК
Аммиачная селитра	2.0	ПАВ (анионоактивные)	0.5
Аммиак	0.39	Ртуть	0.0005
Анилин	0.1	Свинец	0.03
Бенз(а)пирен	0.000005	Сульфаты	500
Дихлорфенол	0002	Селитряный азот	0.02
Дихлорэтан	2	Сероуглерод	1.0
ДДТ	0.1	Сера	0.001
Керосин	0.1	Скипидар	0.2
Кадмий	0.01	Толуол	0.5
Лигнин	1.6	Фенол	0.001
Медь (Cu^{2+})	1.0	Фурфурол	1.0
Марганец	0.01	Хлорофос	0.05
Никель	0.1	Хром(шестивалентный)	0.05
Нитраты	10.0	Цинк	0.01
Нитриты	1.0	Циклогексан (C_6H_{12})	0.1

Таблица 8.1.6.8

Предельно допустимая концентрация нитратов в овощных культурах, мг/кг

Наименование		Россия	Другие страны, в среднем
Картофель		250	150
Капуста белокочанная	ранняя	900	200-600
	поздняя	500	200-600
Морковь	ранняя	460	370
	поздняя	250	370
Томаты, огурцы		150	145
Свекла		1400	2200
Лук репчатый		80	70
Лук перо		600	700
Зелень (салат, шпинат, щавель, петрушка,сельдерей,укроп)		2000	700-4000
Дыни		90	145
Арбузы		60	145
Кабачки		400	145

— высокочувствительные — лососевые (форель, пелядь), плотва, пескарь, голец, верховка, судак;

— среднечувствительные — окунь, голавль (возраст 1 год), красноперка, лещ, гольян;

— слабочувствительные — голавль (возраст 2 года и старше), карась, карп.

Во всех случаях при установлении ПДК вредных веществ опыты и анализы производятся для наиболее слабого (высокочувствительного) звена.

8.1.7 Радиоактивное загрязнение

Получение атомной энергии при расщеплении (распаде) некоторых радиоактивных элементов приводит к радиоактивному ионизирующему излучению в дозах, превышающих естественную радиоактивность (от нескольких до сотен раз) и оказывающих губительнее воздействие на весь животный мир. При этом основными источниками радиационного загрязнения являются:

— испытание ядерного оружия;

— взрыв на Чернобыльской АЭС, где подверглись загрязнению 14 областей России;

— плановые и аварийные выбросы от предприятий атомной промышленности;

— использование атомных подводных лодок, ледоколов, производственно-бытовых и медицинских приборов, содержащих в своей конструкции радиоактивные элементы;

— радиоактивные отходы.

По воздействию на окружающую природную среду Чернобыльская авария рассматривается как малая атомная война, от которой практически навсегда выведены из строя сотни тысяч гектаров сельскохозяйственных и лесных угодий в радиусе 2000 км.

В России действует 11 АЭС, где установлены 31 реактор и 6 реакторов строится, 62 атомных подводных лодки, семь атомных ледоколов, 15 полигонов для захоронения радиоактивных отходов. АЭС при такой же мощности как и ГЭС расходуют в 1.5 раза больше

Таблица 8.1.7

Степень облучения человека радиоактивными излучениями

Перечень облучения	Время облучения	Количество радиации,бэр
Естественные условия	год	100 мбэр
Просмотр одного хоккейного матча по ТВ	2.5 часа	1мкбэр
Перед экраном телевизора	год	100мбэр
Полет в самолете	год	1мбэр
Нахождение в рентгенкабинете	год	370мбэр
Допустимое облучение в нормальных условиях	год	500мбэр
Облучение при рентгенографии зубов	год	3
Допустимое облучение персонала в нормальных условиях	год	5
Допустимое аварийное облучение населения	разовое	10
Допустимое аварийное облучение персонала	разовое	25
Облучение при рентгеноскопии желудка	местное	30
Кратковременные незначительные изменения состава крови	—	75
Нижний уровень развития легкой степени лучевой болезни	—	100
Тяжелая степень лучевой болезни (погибают 50% облученных)	—	450

Примечание. 1. 1 мкбэр=$1 \cdot 10^{-6}$ бэр; 1 мбэр=$1 \cdot 10^{-3}$ бэр
2. Бэр — биологический эквивалент рентгена

воды для охлаждения, но при этом 1 кг урана-235 выделяет при расщеплении 24 млн.кВт энергии, что соответствует теплотворной способности 3 тыс. тонн каменного угля. Иными словами, при расщеплении 1 кг урана дает почти в 3 млн.раз больше энергии, чем 1 кг каменного угля, и в 7 млн.раз больше, чем 1 кг бурого угля. На большей части территории России мощность дозы гамма-излучения колеблется в пределах фона и составляет 10-20 мкр/ч. Для того, чтобы обезопасить себя от радиации, приведены дозы облучения в различных условиях, табл.8.1.7

Таблица 8.1.7.1

Доза облучения в зависимости от времени пребывания в поле излучений

Мощность дозы, мбэр/час	Время пребывания			
	1сутки	1неделя	1 месяц	1 год
0.01	0.24	1.7	7.2	88
0.02	0.48	3.4	14.4	176
0.03	0.72	5.0	21.6	263
0.04	0.96	6.7	28.8	360
0.05	1.20	8.4	36.0	438
0.06	1.44	10.1	43.2	526
0.07	1.68	11.8	50.4	613
0.08	1.92	13.4	57.6	701
0.09	2.16	15.1	64.8	788
0.1	2.4	16.8	72	876
0.2	4.8	33.6	144.0	1750
0.3	7.2	50.4	216.0	2630
0.4	9.6	67.2	288.0	3500
0.5	12.0	84.0	380.0	4380
0.6	14.4	101.0	432.0	5260
0.7	16.8	118.0	504.0	6130
0.8	19.2	134.0	576.0	7010
0.9	21.6	151.0	648.0	7880
1.0	24.0	168.0	720.0	8760

8.1.8 Электромагнитное поле и человек

К естественным электромагнитным полям (ЭМП) относится магнитное поле Земли, которое характеризуется напряженностью, измеряемой в кВ/м, изменяющейся с широтой. Характеристики магнитного поля могут иметь различные изменения и аномалии, связанные с солнечной активностью, которые используются в поиске полезных ископаемых. Геомагнитное поле (ГМП), как и гравитационное, — всепроникающий и всеохватывающий физический фактор, оказывающий неизбежное влияние на все живое на Земле и в окружающем ее пространстве. В периоды магнитных аномалии

Таблица 8.1.8

Предельно допустимые величины электромагнитной энергии на территории жилой застройки

Наименование диапазонов радиоволн	Границы диапазона (частота, длина волны)	Предельно допустимые величины электромагнитной энергии
Длинные волны	30-300 кГц (10-1км)	20 В/м
Средние волны	0.3-3 МГц (1-0.1км)	10 В/м
Короткие волны	3-30 МГц (100-10м)	4 В/м
Ультракороткие волны	30-300 МГц (10-1м)	2 В/м
Микроволны (круглосуточное облучение)	300 Мгц-300 ГГц (1м-1мм)	5 мкВт/см^2

(бурь) увеличивается количество сердечно-сосудистых заболеваний, ухудшается состояние больных, страдающих гипертонией и т.д. Кроме естественных ГМП человек создал искусственные магнитные поля (линии электропередач, бытовая техника, радиотелевидение и др.), которые в отдельных районах в сотни раз превышают уровень естественных ГМП. Электромагнитные поля (ЭМП) низкой и средней интенсивности сразу не могут вызвать серьезных изменений в организме, однако впоследствии установлено их отрицательное влияние на функциональную деятельность сердечно-сосудистой и эндокринной систем. При увеличении интенсивности сверхвысокочастотных полей в организме развиваются приспособительные и компенсаторно-приспособительные реакции, проявляющиеся в изменении окислительно-восстановительных процессов и кислородном режиме тканей. В пятиметровой зоне ЛЭП 500 кВ электрическое поле промышленной частоты (ЭППЧ) составляет 8 кВ/м, для ЛЭП 750 кВ — более 15 кВ/м. В результате интенсивного поглощения электрической энергии почвой напряженность поля снижается до 100 кВ/м по мере удаления от ЛЭП 500 кВ на расстоянии 40-45 м. Предельно допустимая концентрация напряженности электрического поля внутри жилого помещения равна 0.5 кВ/м, на территории жилой застройки и санитарно-защищенной зоне ЛЭП — 1 кВ/м, в необжитой местности — 10 кВ/м. Длительное воздействие ЭМП радиочастот оказывает неблагоприятное влияние на вегетативную не-

рвную и сердечно-сосудистую систему, обмен веществ, зрение и слух. Так постоянный просмотр телепередач на близком расстоянии, приводит к постепенному снижению остроты зрения (особенно у детей), а при повышенной громкости — слуха. Негативное влияние оказывает постоянная работа с компьютером, трубка сотового телефона. Современные технологии позволяют превратить в зомби любого человека, сидящего перед монитором. Даже обычная электрическая розетка, установленная на стене у изголовья кровати может вносить определенный дискомфорт во время сна в состояние человека. Сегодня наличие различной аппаратуры во многих квартирах и офисах таково, что концентрация электромагнитных полей достигает настоящего электрического смога. Поэтому установлены предельно допустимые нормы электромагнитной энергии, данные которых показаны в табл. 8.1.8.

8.2 СТРОИТЕЛЬСТВО СКВАЖИН

Человечеством уже построены миллионы скважин, число которых ежегодно увеличивается, поэтому надежная и долговечная изоляция после окончания работ имеет актуальнейшую задачу для предотвращения экологической катастрофы. При этом почти треть добываемой нефти на планете поступает из скважин, пробуренных на морском дне, а свыше 70% объемов работ ведется в экологически уязвимых регионах с крайне неблагоприятными природно-климатическими и почвенно-ландшафтными условиями, характеризующимися ограниченной самоочищающейся способностью и слабыми защитными функциями. Общая площадь нарушенных земель в России в результате геологоразведочных работ и добычи полезных ископаемых в 1991 г. составила 1.1 млн. га, причем более 50% из них занимали сельхозугодья, а загрязнение нефтью и нефтепродуктами на 01.01.2001 г. составило 1.2 млн. га. Только в Западной Сибири с начала освоения месторождений Обского бассейна (1964 г.) и по настоящее время исчезло 26 видов рыб (было 47), так как токсичными для молоди рыб являются барит, известь, бихромат натрия и ка-

лия и некоторые другие органические химреагенты синтетического происхождения.

Решение проблем охраны недр и окружающей среды и рационального использования природных ресурсов при проведении геологоразведочных работ подразделяются на несколько этапов.

8.2.1 Проектирование скважин

На первом этапе при составлении проектно-сметной документации учитывается состояние природно-ландшафтного комплекса (наличие рек, озер, болот, лесов, вечной мерзлоты, полей и т.д.), метеорологических данных (осадки, температура, направление ветров и т.д.), наличие дорог, строительных характеристик грунтов и уровень грунтовых вод, проектируется первичный учет водопотребления и водоотделения с возможностью использования полного или частичного замкнутого технологического цикла.

На втором этапе при строительстве вышки и привышечных сооружений выбирается площадка, имеющая естественные стоки поверхностных вод и безопасная от затопления, производится планировка территории с максимальным сохранением почвенно-растительного слоя и отсыпается по периметру обваловка. Для сбора и хранения шлама, сточных вод и нефтепродуктов выкапываются земляные амбары, стенки которых покрываются гидроизоляцией (глиняные или бетонные покрытия, или укладка полиэтиленовой пленки). Перспективным методом является напыление и разбрызгивание на дно и стенки амбара быстроотвердеющих составов на основе высокомолекулярных соединений и тампонажного цемента с активной минеральной добавкой, которые с предварительно увлажненным грунтом дают влагонепроницаемую пленку.

Другим прогрессивным составом гидроизоляции шламовых амбаров методом распыления является использование отвердителей типа «Хайсел-ОН» (Япония) и др., представляющего собой гидрофильный уретановый форполимер с полиизоцианатной структурой на конце молекулы. При перемешивании с водой или с водосодержащими составами он превращается в высокомолекулярное соеди-

Таблица 8.2.1

Краткая характеристика полиизоцианатов

Наименование реагента	Внешний вид	Плотность, кг/м^3	Условная вязкость, с	Минимальная температура затвердевания, °С	Рабочая концентрация реагента, %
«Хайсел-822»	Жидкость светло-желтого цвета	1070	18	-6	10-15
«Хайсел-ОН-1»	То же	1140	34	-5	10-15
«Хайсел-ОН-1А»	-»-	1080	19	-5	10-15
«Хайсел-ОН-7В»	-»-	1030	19	-3	10-15
«Буретан»	Жидкость светло-коричневого цвета	1090	20-22	-2	25
Кубовые остатки полиизоцианатов: ТДИ-50	Жидкость темного цвета	1120	20-24	-2	45
ТДА-65	То же	1130	22-26	-6	45

Примечание.

1. Под рабочей концентрацией понимается добавка например к 10-15% жидкого реагента 90-85% воды.

2. При использовании в качестве гидроизоляционного материала минеральных добавок их расход в смеси составит, %:

а)	Цемент	80-88	б)	Цемент	5
	Бентонит	4-8		Песок	70
	Жидкое стекло	8-12		Жидкое стекло	25

нение сетчатой структуры, образуя гель. «Хайсел-ОН» широко используется в строительстве для модификации грунта, предотвращении утечек воды, превращая грунт, содержащий нефть, в упругое твердое тело. В табл.8.2.1 приведены краткие сведения о полиизоцианатах и расход материалов при гидроизоляции шламовых амбаров различными составами.

Таблица 8.2.1.1

Расход материалов при гидроизоляции шламовых амбаров

Наименование реагента	Расход на 1м^2 поверхности, кг	Наименование материала	Расход на 1м^2 поверхности, кг
«Хайсел» (все марки)	2.3-3.9	1) Цемент Бентонит Жидкое стекло	8-11 2-3 2-3 (л)
«Буретан» ТДИ-50; ТДА-65	3.6-4.1 4.5-5.2	2) Цемент Песок Жидкое стекло	0.3-0.5 3-5 5.3-5.5(л)

Примечание. При нанесении двухслойного покрытия из минеральных добавок, их расход увеличивается в 2.5-3 раза

Особенно эти проблемы важны в санитарно-курортных зонах, а также в тундровых условиях Крайнего севера, где от воздействия различных строительно-монтажных работ и наземного транспорта зачастую образуются термокарстовые провалы и овраги на большой площади. Поэтому планировка подрезкой грунта производится в основном в осенне-зимний период при наличии промерзшего слоя тундры не менее 0.2-0.3 м на участках с однородными, малольдистыми грунтами, при условии, что есть водоотвод с буровой. При отсутствии этих условий плодородный слой не снимается. Не следует располагать буровое оборудование на участках со склонами более 10° и грунтами, с содержанием льда более 40% от общего объема грунта. При этом необходимо предварительно произвести отсыпку песчано-гравийной смеси, а под буровой и ГСМ устроить гидроизолирующее глиняное покрытие толщиной не менее 100 мм.

Возведение известных типов фундаментов (свайных, столбчатых, ленточных, плитных) связано со значительными нарушениями мохоторфяного покрова, поэтому необходимо применять многооборачиваемые поверхностного типа фундаменты, представляющие собой замораживающие установки, работающие за счет естественного или искусственного холода.

Дороги прокладываются, в основном, зимой на участках местности с относительно ровным рельефом, избегая открытых снегозаносимых участков (под углом от 0 до 30° к господствующим на-

правлениям ветров), понижений рельефа, глубоких и плохо промерзающих болот, а также косогоров с южным уклоном.

Особенно высокие требования по охране недр и окружающей среды предъявляются при строительстве скважин в водозаборных и санитарно-курортных зонах, где обязательно бетонирование всех производственных площадок и земляных амбаров, периодический вывоз отходов бурения, бурение под кондуктор без использования токсичных химреагентов и нефтепродуктов.

8.2.2 Бурение скважин

На третьем этапе при бурении скважин наибольший ущерб окружающей среде, поверхностным, грунтовым и подземным водам, почвенному покрову наносят химические реагенты, сточные воды, отработанные растворы, выбуренная порода, нефтепродукты, выбросы нефти и газа, высокоминерализованных пластовых вод, разрушение почвенно-растительного покрова и снижение его микробиологической активности, особенно в условиях Севера. Поэтому конструкция и технология проводки скважин должны обеспечивать надежную герметизацию водоносных и нефтегазоносных горизонтов и предотвращения межпластовых перетоков. Основным способом установления токсичности вредных органических веществ является химическое потребление кислорода (ХПК) для полного разложения органики и биологическое потребление кислорода (БПК), методика определения которых изложена ниже.

8.2.3 Определение химического потребления кислорода

Теоретическим значением ХПК называют массу кислорода (или другого окислителя в расчете на кислород) необходимого для полного окисления содержащихся в пробе органических веществ, при котором углерод, водород, сера, фосфор и другие элементы (кроме азота), если они присутствуют в органическом веществе, окисляются до CO_2, H_2O, P_2O_5, SO_3, а азот превращается в аммонийную соль. При этом кислород, входивший в состав окисляемых органических

веществ, участвует в процессе окисления, а водород этих соединений отдает по 3 атома на каждый атом азота при образовании аммонийной соли. Практически применяемые методы определения ХПК дают результаты очень близкие к $ХПК_{теор.}$ с возможным незначительным отклонением в ту или иную сторону. ХПК определяется «сухим» способом, где органические вещества пробы сжигаются в токе кислорода или CO_2 (необходимые приборы нашей промышленностью пока не выпускаются), и «мокрым» способом, где органические вещества окисляют персульфатом аммония.

Бихроматный арбитражный метод определения ХПК

Проба сточной воды анализируется после очистки для оценки эффективности последней, при этом в первом случае проба обязательно фильтруется, а во втором перед сливом в водоем или на технические нужды анализируется с осадком. При фильтровании бумажный фильтр необходимо промыть горячей водой и сбросить первую порцию фильтрата (250 мл) в целях уменьшения влияния бумаги.

Нельзя фильтровать сточную воду, содержавшую летучие или окисляющие вещества, здесь проба готовится путем длительного отстаивания. Органические вещества окисляют бихроматом калия в 18н. (разбавление 1:1) серной кислоте в присутствии катализатора сульфата серебра. Если анализируемая проба содержит неорганические восстановители, то их массовое содержание, определяемое отдельно, должно быть вычтено (в пересчете на кислород) из результата определения ХПК. Следует учесть, что H_2S из сульфидов и SO_2 из сульфитов, гидросульфитов и др. улетучиваются при определении ХПК, поэтому серную кислоту надо вливать в колбу с БСВ перед бихроматом калия. При определении ХПК могут мешать хлориды, окисляющиеся до элементного хлора, поэтому их устраняют добавкой 22.2 мг сульфата ртути ($HgSO_4$) на 1 мг Cl.

Если в пробе БСВ отсутствуют органические вещества, то тогда хлорид-ионы количественно окисляются до свободного хлора без сульфата ртути, и из полученного результата высчитывается поправка: на 1 мг хлорид-ионов расходуется 0.23 мг кислорода. Мешают при определении ХПК и нитриты, для устранения которых

вводят в колбу по 10 мг сульфаминовой кислоты на 3 мг NO_2. При кипячении раствора нитрит-ионы удаляются в виде азота, а избыток сульфаминовой кислоты переходит в сульфат аммония. При очень большом содержании хлорид-ионов в БСВ последнюю перед анализом разбавляют дистиллированной водой.

Реактивы.

Серная кислота $\rho = 1.84$ г/см^3, чда

Сульфат серебра твердый, чда

N — Фенилантраниловая кислота (0.25 г кислоты растворяют в 12 мл 0.1н. раствора гидроксида натрия и разбавляют водой до 250 мл).

Ферроин 1.485 г (1.10 — фенантролина и 0.695 г $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ растворяют в воде и разбавляют раствор водой до 100 мл). Бихромат кадия, 0.25 н. стандартный раствор (12.258 г бихромата калия, предварительно высушенного в течение 2 ч при 105°С, растворяют в дистиллированной воде и разбавляют раствор водой до 1 л).

Соль Мора, приблизительно 0.25 н. раствор (растворяют 98 г соли Мора в дистиллированной воде, прибавляют 20 мл концентрированной серной кислоты и разбавляют раствор дистиллированной водой до 1 л). Титр этого раствора устанавливают по стандартному раствору бихромата калия, 25 мл которого разбавляют дистиллированной водой до 250 мл, приливают 20 мл концентрированной серной кислоты и дают остыть. Затем прибавляют 3-4 капли раствора ферроина или 5-10 капель раствора N-фенилантраниловой кислоты и титруют раствором соли Мора. Сульфат ртути (II) кристаллический, чда. Для анализа отбирают такой объем БСВ, чтобы на окисление расходовалось не более 20 мл раствора бихромата калия, а содержание хлорид-ионов в БСВ было не более 40 мг, разбавляют до 50 мл дистиллированной водой и переливают в круглодонную колбу вместимостью 300 мл. Прибавляют 1 г сульфата ртути (II), 5 мл серной кислоты, перемешивают до растворения сульфата ртути, вливают 25 мл раствора бихромата калия, осторожно 70 мл серной кислоты, всыпают 0.5 г сульфата серебра, вводят в колбу несколько стеклянных бусин или кусочков пемзы, закрывают пробкой, соединенной с обратным холодильником, и нагревают до слабого кипения в течение 2 ч. Затем охлаждают, обмывают

стенки холодильника 25 мл дистиллированной воды и переносят содержимое этой колбы в коническую колбу вместимостью 500 мл, обмывая стенки первой колбы несколько раз дистиллированной водой. Добавив дистиллированную воду до 350 мл, вводят 3-4 капли раствора ферроина (10-15 капель раствора N-фенилантраниловой кислоты) и оттитровывают избыток бихромата титрованным раствором соли Мора.

Проводят холостой опыт: берут 50 мл дистиллированной воды и проводят ее через ступени вышеописанного анализа. В присутствии сульфидов (а также меркаптанов, органических сульфидов и дисульфидов) при добавлении сульфата ртути (II) выпадает черный осадок сульфида ртути, не растворяющийся при дальнейшей обработке. В этих случаях рекомендуется несколько изменить порядок прибавления реактивов по сравнению с описанным выше. К 50 мл пробы БСВ или меньшему ее объему разбавленному дистиллированной водой до 50 мл добавляют 25 мл раствора бихромата калия, 5 мм концентрированной серной кислоты и дают постоять 10-20 мин. для окисления легко окисляющихся веществ, в том числе и сернистых соединений. Затем добавляется 1 г сульфата ртути (II), 70 мл концентрированной серной кислоты, 0.5 г сульфата серебра и далее как описано выше.

Экспресс-метод определения ХПК

Метод дает вполне воспроизводимые результаты, но при большом содержании в БСВ трудно окисляемых веществ (уксусная кислота, бензол и др.) будут значительные расхождения по сравнению с арбитражным методом.

Для определения ХПК в пробу БСВ вводится 2.5 мл 0.25 н. раствора бихромата калия, 0.2 г сульфата ртути (II) и при перемешивании концентрированную серную кислоту (7.5 мл на 1 мл пробы, 15 мл на 5 мл пробы). При этом температура раствора поднимается до 100°С. Через 2 мин. охлаждают раствор до комнатной температуры, приливают 100 мл дистиллированной воды и титруют избыток бихромата 0.25н. титрованным раствором соли Мора.

ХПК вычисляется по формуле:

$$ХПК = \frac{(а-в)\ N \cdot 8 \cdot 1000}{V},$$

где а — объем раствора соли Мора, пошедшей на титрование холостого опыта (берется 50 мл дистиллированной воды и весь ход анализа производится по примеру с ХПК), мл;

в — объем того же раствора, израсходованного на титрование пробы, мл;

N — нормальность титрованного раствора соли Мора;

V — объем пробы БСВ, мл;

8 — эквивалент кислорода.

Если ХПК анализируемой БСВ ниже 50 мг/л, этот метод применять нельзя, если ХПК в пределах 50-500 мг/л для анализа берется 5 мл БСВ, если ХПК в пределах 400-500 мг/л, для анализа берется 1 мл БСВ, если же ХПК 4000 мг/л, то проба БСВ перед анализом разбавляется водой.

Значение $ХПК_{теор.}$ некоторых органических веществ в мг O_2/мг вещества: этанол — 2.09; глюкоза — 1.07; сахароза — 1.12; бутанол — 2.59; фенол — 2.38; уксусная кислота — 1.07.

8.2.4 Определение биологического потребления кислорода (БПК)

Под *биологическим потреблением кислорода* понимается количество кислорода (мг), необходимое для окисления органических веществ, содержащихся в 1л сточной воды при биологических процессах в аэробных условиях. Определение БПК производится методом разбавления БСВ чистой водой с последующим определением растворенного и поглощенного кислорода и по разности между результатами определения ХПК. Так как предварительная подготовка микрофлоры и отработка проб одинакова, то определение БПК целесообразно производить по второму способу.

Примечание. Выпускаются портативный спектрофотометр по определению ХПК и 6-и местный прибор по определению БПК.

Таблица 8.2.5

Требования к сточным водам на буровой

Показатели	При водопотреблении буровой	При сбросе воды в открытые водоемы
Взвешенные вещества, кг/м^3, не более	$25 \cdot 10^{-2}$	$0.75 \cdot 10^{-3}$
Нефтепродукты, кг/м^3, не более	$2.5 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-4}$
Химическое потребление кислорода (ХПК), мгO_2/л, не более	$4 \cdot 10^{-1}$	—
Биологическое потребление кислорода (БПК) мгO_2/л, не более	$5 \cdot 10^{-2}$	$0.6 \cdot 10^{-3}$
Жесткость мг-экв/л, не более	10	5
Сухой остаток, кг/м^3, не более	1.000	1.000
Показатель водородных ионов, pH	6-8	6.5-8.5

8.2.5 Токсичность химреагентов

По степени химического потребления кислорода (ХПК) химреагенты условно можно разделить на три группы: наиболее токсичные — алюминат натрия, сода каустическая, известь, едкое кали, СМАД-1, эмульсии, все нефтепродукты, сульфонол, Т-80, эмультал, фенолы, сивушное масло, хромпик, сильвин, соль поваренная, МИН-1, бишофит, кислота соляная, серная и др. (ХПК в пределах 300-1500 мг/л); средней токсичности — гипан, КССБ, ФХЛС, Оксил, ВЖС и др. (ХПК в пределах 120-150 мг/л); наименее токсичные — УЩР, КМЦ, крахмал, метас и др. (ХПК в пределах 30-90 мг/л). Предельно допустимая концентрация каждого химреагента в сточных водах должна постоянно уточняться и устанавливаться индивидуально для каждого региона работ, при этом во всех случаях ПДК не должна быть выше определенных средних значений.

При бурении скважин на одну буровую в среднем расходуется до 50-100 м^3/сут. воды, а на весь цикл строительства глубокой скважины до 30-40 тыс.м^3 (при глубине скважины 2500м от 2.5 до 6.0 тыс.м^3), поэтому для уменьшения буровых сточных вод (БСВ) на буровой необходимо организовать оборотное водоснабжение, основные требования к которому приведены в табл. 8.2.5.

Таблица 8.2.5.1

Предельно допустимая концентрация химреагентов в воздухе, мг/м³

Наименование вещества	ПДК	Класс опасности	Наименование вещества	ПДК	Класс опасности
1	2	3	4	5	6
Аэросил модифицированный (АМ-5; МАС-200)	1	3	Масла минеральные нефтяные	5*	3
Асбест	6	3	Моноэтаноламин	0.5	2
Алюминат натрия	0.5	2	Натрия карбонат	2	3
Барит	6	4	Натрия гидрокарбонат	5	3
Бария гидроксид	0.1*	2			
Бария карбонат	0.5	3	Натрия сульфат	10	4
Бария хлорид	0.3	3	Натрия сульфид	0.2	2
Битум высокоокисленный	5	4	Натрия хлорид	5	3
Водорода хлорид	5	2	Нефть	10*	3
Диметилфталат	0.3	2	Полимеры и сополимеры на основе акриловых монометров	10	4
Диэтаноламин	5*	3			
Диссолван	5	3	Сероводород	10	2
Диэтиламин	30*	4	Сероводород в смеси с углеводородами	3*	3
Калия карбонат	2	3			
Калия нитрат	5	3	Смесь алкилпиридинов(ингибитор коррозии И-1-А)	2	3
Калия сульфат	10	3			
Калия хлорид	5	3	Синтетические моющие средства (лотос и др.)	5	3
Кислота азотная	2*	2	Т-80	10	4
Кислота борная	10	3	Толуол	50	3
Кислота уксусная	5*	2	Фенол	0.3*	
Кислота монохлоруксусная	1*	2	Фенолформальдегидные смолы	0.05	2
Кислота серная	1*	2			
Крезол	0.5*	2	Хроматы, бихроматы (в пересчете на CrO_3)	0.01	1
Ксилол	50	3			
Карбоксиметилцеллюлоза	10	4	Цинка оксид	0.5	2

Продолжение таблицы 8.2.5.1

1	2	3	4	5	6
Кислота нитротри-метилфосфоновая (НТФ)	2	3	Цинка сульфид	5	3
			Щелочи (растворы	0.5*	2
Минерализатор (МИН-1)	5	3	в пересчете на NaOH)		

* Требуется специальная защита кожи и глаз.

Таблица 8.2.5.2

Предельно допустимая концентрация химреагентов в водоемах

Наименование химреагента	ПДК, мг/л		Класс опас-ности
	Водоемы питьевого и др. назн.	Водоемы рыбохоз. назначения	
Барит	—	50	4
ГКЖ-11Н	2	—	3
Диссолван	—	0.9	3
Каустическая сода	—	50	2
Кальцинированная сода	—	200-550	3
Конденсированная сульфит-спиртовая барда	—	12	3
Карбоксиметилцеллюлоза	—	20	4
Лакрис-20 марка А	2.0	—	4
Метафосфат натрия	3.5	—	4
Нефть, нефтепродукты	—	0.05	2
ОП-7; ОП-10	0.1	0.3	3
Оксил	—	10.0	3
Полиакриламид	2.0	—	2
Поваренная соль	—	7000-15000	3
Сульфонол	0.1	0.5	3
Сополимер М-14	—	10.0	2
СМАД-1	—	0.3	3
Т-80	—	0.2	2
Углещелочной реагент	—	500	4
Феррохромлигносульфонат	—	30	3
Хлорид кальция	—	7000-12000	3

Таблица 8.2.5.3

Классификация среды по токсичности (США)

Категория токсичности	Значение C_{50}, промилле
Нетоксичные	более 100000
Слаботоксичные	10000-100000
Умеренно токсичные	1000-10000
Токсичные	10-1000
Очень токсичные	менее 10

Примечание. 1. При бурении на море показатель токсичности C_{50} не должен превышать 30000 промилле.

2. Промилле называется тысячная доля числа и обозначается знаком ‰. 1‰ = 0.1%.

Предельно допустимая концентрация химреагентов в воздухе к водоемах показана в табл. 8.2.5.1, 8.2.5.2.

Оценка токсичности буровых растворов в США при бурении на море оценивается стандартным методом по их воздействию на живые организмы (креветки). Для этого к 1 части бурового раствора добавляется 9 частей морской воды и проба отстаивается 1 час. При этом суспензия разделится на 3 фракции. Верхний прозрачный слой, нижний — грубодисперсный осадок, средний слой — тонкодисперсные частицы, которые используются для определения токсичности путем разбавления морской водой с различной концентрацией суспензионной фазы. В приготовленные пробы помещают живых креветок и через 96 часов подсчитывают число погибших особей в каждой пробе. Если погибло до 50% креветок, раствор токсичный ($<C_{50}$). На основании этого стандарта разработана классификация среды по токсичности, табл. 8.2.5.3.

8.2.6 Испытание скважин и очистка отходов бурения

На четвертом этапе при испытании скважин необходимо оборудовать устье колонной головкой и фонтанной арматурой, произвести обвязку трубопроводов для гидрогазодинамических исследований и установку емкостей для замера и хранения нефти, конденсата и жидких отходов. Добытая нефть или конденсат используются на технические нужды, поступающий газ сжигается в факелах, а жид-

кие отходы при возможности закачиваются в поглощающие горизонты на других скважинах.

Интервал закачки как правило обсажен одной или двумя колоннами, поэтому ниже зоны их перфорации заранее устанавливается цементный мост для предупреждения перетока закачиваемой жидкости в возможно продуктивные нижележащие горизонты. При этом обсадные колонны должны быть зацементированы до устья. Жидкие отходы нагнетаются через насосно-компрессорные трубы (НКТ), на которых устанавливаются резиновые пакера на 15-20 м выше кровли зоны перфорации.

На пятом этапе при ликвидации скважины необходимо демонтировать буровое оборудование, установить ликвидационные цементные мосты для надежного разобщения пластов, вывезти максимально возможное количество бурового раствора на другие скважины, произвести техническую рекультивацию и биологическое восстановление земельного участка. Анализ современного состояния методов и средств охраны среды показывает, что специальные мероприятия и технология, связанная с очисткой буровых сточных вод (БСВ), утилизацией отходов бурения, обезвреживанием, качественным захоронением, находятся в начальной стадии разработки и внедрения. Практически же эффективных методов и технических средств очистки до требуемых ПДК не существует. Разработаны ряд перспективных способов очистки сточных вод для оборотного водоснабжения. Это механический способ с использованием гидроциклона для очистки от твердых частиц; химический способ (коагуляция, флотация); электрохимический способ (электрокоагуляция).

БСВ состоит из глинистых частиц (70%) размером до 20 мкм, а также минеральной и органической составляющей. В среднем БСВ различных районов бурения имеют следующий состав и свойства: pH=7.6-8.6; ВВ=3200-8000мг/л; НП=80-240мг/л (без учета плавающей пленки нефти на поверхности воды амбара); ХПК = 1500-3750 мг/л; СО=3000-8000мг/л.

Наиболее трудноудаляемой частью БСВ является органика, количественное содержание которой определяется показателем ХПК. Содержание растворимых примесей определяется по пока-

Таблица 8.2.6

Классификация отходов бурения по их загрязненности

Степень загрязнения	Показатели загрязненности					
	pH	ХПК, мг/л	БПК, мг/л	НП, мг/л	СО, мг/л	ПО, мг/л
Нормальная	0-8	2000 / 10000	1600 / 3000	10/25	4000	1000
Низкая	8-9	2001-3000 / 10001-20000	1601-2000 / 3001-5000	10-25 / 26-50	4001-8000	1001-3000
Средняя	9-10	3001-4000 / 20001-40000	2001-2500 / 5001-7000	26-50 / 51-100	8001-16000	3001-5000
Высокая	10-11	4001-5000 / 40001-60000	2501-3000 / 7001-10000	51-100 / 101-200	16001-32000	5001-26000
Очень высокая	>11	>5000 / >60000	>3000 / >10000	>100 / >200	>32000	>26000

Примечание. В числителе показатели для БСВ, в знаменателе для ОБР и БШ.

зателю «сухой остаток» (СО), а минеральных солей показателем «прокаленный остаток» (ПО). Кроме того, к основным характеристикам состава и свойств БСВ относится жесткость (Ж) и водородный показатель (pH), данные которых показаны в табл. 8.2.6.

Основными мероприятиями по обезвреживанию отходов бурения являются их очистка и утилизация путем коагуляции и флокуляции БСВ и отверждения твердого осадка. Эффективность утилизации оценивается коэффициентом утилизации (КУ), представляющим собой отношение объемов утилизированных отходов к общему объему образующихся отходов. Например, при ежегодном образовании отходов бурения около 25 млн.м^3 (без геологических организаций), в т.ч. в Западной Сибири 6.2 млн.м^3 в год, в последней утилизируется только 4.6 тыс. тонн, т.е. КУ составляет 0.0007, а в других отраслях горной промышленности КУ составляет 0.22-0.27. Для оценки вредного влияния БСВ на почвенный покров используется ячмень, где установлено, что при нанесении необезвреженного бурового раствора на поверхность почвы всходов ячменя не обнаружено. При этом допустимый предел загрязнения БСВ органическими примесями при котором возможна их очистка коагулянтами составляет не более 2.0 кг/м^3 по ХПК (до 4% нефти и нефтепродуктов в отходах), а минеральных солей не более 2.0-2.5 кг/м^3 почвы. Если солей содержится до 1.0 кг/м^3 (при отсутствии органики), то БСВ пригодна для целей ирригации. При разбавлении БСВ пресной водой в соотношении 2:1 можно получить сточную воду с ХПК 3.32 кг/м^3, и ее очистка возможна только совместным действием коагулянта и флокулянта, а при разбавлении 1:1.5 возможен ввод только коагулянта. Использование метода реагентной очистки БСВ производится чаще всего с помощью коагулянтов сульфатов алюминия, железа и хлорного железа, добавка которых в виде 50%-ного раствора с ρ = 1050кг/1м^3 составляет соответственно 100, 800 и 900 мг/л. При этом предпочтение следует отдать сульфату алюминия, так как при достаточно высокой скорости коагуляции у данных коагулянтов (1.0-1.5 часа) очищенные воды при использовании сульфата алюминия имеют нейтральное pH и их не нужно подщелачивать. Железосодержащие коагулянты работают при более высоких значениях pH

(для их гидролиза) в очищаемых водах, и кроме этого, очищенные воды имеют кислую среду, и их необходимо подщелачивать перед повторным использованием. Механизм коагуляции заключается в разделении фаз под действием коагулянтов гидролизующихся в обрабатываемой воде с образованием сорбционно-активных гидроксидов. При этом гидроксиды имеют высокую удельную поверхность, легко адсорбируют дисперсные и коллоидные фракции, а также частично растворенные загрязняющие вещества, образуя хлопьевидные осадки декантирующие в течение 12-24 часов. Удаление из БСВ анионоактивных поверхностно-активных веществ (сульфонол, и др.) и неионогенных основано на взаимодействии отрицательно заряженного органического иона ПАВ с положительно заряженной поверхностью осадка гидроксида алюминия. Эффективность очистки БСВ по ХПК и нефтепродуктам составляет соответственно 80-93 и 90-96%. При этом чем ниже температура БСВ (оптимальная 25-30°С), тем выше расход коагулянта и наоборот. Для ориентировочного расхода коагулянта используется формула

$$Д_к = 0.649 \cdot С_в,$$

где $Д_к$ — доза коагулянта мг/л; $С_в$ — содержание взвешенных веществ, мг/л. После четырех технологических циклов использования очищенной воды, она снова загрязняется и реагентной очистке уже не подлежит без предварительного разбавления чистой водой. Поэтому в целях экономии чистой воды необходимо использовать одновременно коагулянты, флокулянты и разбавление водой до ХПК 2 кг/м^3. При этом флокулянт всегда вводится после коагулянта через 10с-3мин. при их соотношении 1:20. Флокулянты подразделяются на органические (природные или синтетические) и неорганические, на катионные и анионные типы. Наиболее широко применяются органические полимеры синтетического происхождения (ПАА и др.). Флокулянты катионного типа ВА-2, ВА-3, ВА-102, в отличие от ПАА, вызывают образование крупных хлопьев без предварительной обработки примесей воды коагулянтами. Из неорганических флокулянтов наибольшее распростране-

ние получила активная (активированная) кремниевая кислота (АК). Ниже приводится краткая характеристика некоторых коагулянтов и флокулянтов, данные растворимости которых приведены в прил.1.

Сульфат алюминия $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ — технический продукт, представляющий куски серовато-зеленого цвета, содержащего не менее 9% Al_2O_3, что соответствует содержанию 30% чистого $Al_2(SO_4)_3$. Выпускается также 23-25%-ный раствор сульфата алюминия, применение которого очень удобно. Глинозем чувствителен к pH и температуре воды. При 4°С и ниже в результате возрастания гидратации гидроксида алюминия замедляются процессы коагулирования ее примесей и декантации хлопьев. Применяется при pH БСВ 6.6-6.7.

В последние годы находит все большее применение *гидрооксихлорид алюминия* $Al_2(OH)_5Cl \cdot 6H_2O$, представляющий собой кристаллический продукт зеленоватого цвета, который получают путем растворения свежеосажденного гидроксида алюминия в 0.5-1%-ном растворе соляной кислоты. Реагент выпускается в виде 35%-ного раствора и содержит в составе 40-44% Al_2O_3 и 20-21% NaCl. При его применении в виде 9-18%-ных растворов минерализация воды возрастает, а щелочность снижается в меньшей степени, чем при добавке сульфата алюминия. Особенность его строения предохраняет гидролиз в воде, вследствие чего выше адсорбционная, а следовательно и коагуляционная активность, чем у сульфата алюминия. Важным преимуществом гидрооксихлорида алюминия является малая чувствительность к температуре и pH очищаемой воды, отсутствие коррозии коммуникаций, так как pH очищенной воды близко к нейтральному и малая добавка 0.5-0.6 г/л при 100%-ной очистке БСВ.

Сульфат железа (III) $Fe_2(SO_4)_3 \cdot 2H_2O$ представляет собой кристаллический продукт с $\rho = 4500$ кг/м^3. очень гигроскопичен, поставляется в бумажных мешках.

Хлорное железо $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ представляет собой темные с металлическим блеском кристаллы, с $\rho = 4500$ кг/м^3, очень гигроскопичен, поставляется в металлических бочках. При недостатке хлорно-

го железа возможно его комбинирование с сульфатом алюминия в соотношении от 1:1 до 2:1. При этом образование и седиментация хлопьев происходит очень быстро (до фильтров), даже при низкой температуре, и существенно сокращается расход коагулянтов.

Полиакриламид представляет собой органический полимер синтетического происхождения, выпускается в виде белого порошка и жидкости (геля) 7-10%-ной концентрации. Добавка порошка составляет 0.0005% или 50 л реагента 0.1%-ной концентрации на 1м^3 БСВ, а геля 12.5 кг в виде 1%-ной концентрации.

ВА-2 (поли-4-винил-бензилтрилметиламмоний-хлорид) представляет собой порошок или раствор 7-15%-ной концентрации, относящийся к классу полиэлектролитов, наиболее эффективен при очистке мутных вод. В отличие от минеральных коагулянтов ВА-2 не увеличивает содержания взвешенных веществ в очищенной воде, не повышает солесодержание воды, не изменяет ее pH и не усиливает коррозионных свойств воды, значительно упрощает эксплуатацию реагентного хозяйства и при добавке до 1.5 мг/л более выгоден, чем сульфат алюминия

Активная кремниевая кислота (АК) представляет собой коллоидный раствор кремниевых кислот или их малорастворимых солей, которая готовится на месте путем обработки силиката натрия (жидкого стекла) активаторами (сульфат алюминия, гидрокарбонат или гидросульфат натрия и др.). Механизм действия флокулянтов примерно одинаков и заключается на адсорбции их молекул на частицах примесей воды, гидроксидов алюминия или железа (III), образующихся при гидролизе коагулянтов с образованием тяжелых и прочных агрегатов (глобул). АК рекомендуется применять при pH=5.5 (при меньшем pH процесс флокуляции замедляется) маломутных вод при добавке 0.05-5 мг/л, при этом она более эффективна перед добавкой ПАА при обработке холодной воды. Утилизация отработанных буровых растворов (ОБР) может производиться по нескольким направлениям.Это засыпка грунтом, регенерация глинопорошка и утяжелителя, использование в качестве компоста и мелиоранта, с целью улучшения агрономических свойств почв (при отсутствии токсичности), в дорожном строительстве, для производ-

ства изделии грубой строительной керамики (керамзита, глинистого кирпича) в качестве компонента сырьевой смеси и др. При ликвидации ОБР путем засыпания их грунтом (что чаще всего делается) и количестве осадков 600-650 мм в год скорость засоления песчано-глинистых отложений и грунтовых вод достигает 30м в год. При этом их минерализация возрастает в 200-250 раз, а площадь загрязнения может составить несколько гектар. Другие методы находятся в стадии разработки или единичного использования, поэтому самыми доступными являются отмывка ОБР от загрязняющей органики горячей водой и захоронение с помощью отвердения ОБР в шламовом амбаре. Наиболее приемлемыми отвердевающими составами являются:

— портландцемент до 60% + ОБР;

— фосфогипс — полугидрат 20% + ОБР;

— карбамидная смола типа КФЖ 6 — 12% + двойной суперфосфат 4-8% + ОБР;

— карбамидная смола 10-12% + фосфогипс-дигидрат 60% + ОБР;

— магнезиальный цемент 15-25% + бишофит 5-7.5% + ОБР;

— «Роса» (портландцемент + доломитовая мука) 12-14% + ОБР;

— «Роса» 6-10% + жидкое стекло 0.8% + ОБР;

— портландцемент 20% + бентонит 10% + ОБР;

— полиизоцианаты типа «Хайсел» и «Буретан» 3-5% + ОБР.

При этом отходы бурения превращаются в консолидированные массы с высокими прочностными свойствами, устойчивыми к вымыванию всех загрязнителей из отвердевшей массы. При использовании полиизоцианатов водостойкость полученной массы ниже, чем с применением минерального вяжущего. Одним из недостатков данных рецептур отвердения является их длительное затвердевание (2-9 сут.), которого лишена рецептура: портландцемент + жидкое стекло + активные добавки (фильтроперлит, доломитовая мука, цеолит и др.), где начальное время затвердевания составляет 3 мин. и конечное 2 сут. После отвердевания ОБР и бурового шлама (БШ) производится планировка территории, засыпка грунта толщиной 0.8м для лесистой зоны и 1.2 м для лесостепной и степной зоны и укладка плодородного слоя. В условиях Крайнего Се-

вера плодородный слой практически отсутствует, а вывоз шлама пока невозможен, поэтому выбуренную породу, размещенную равномерно по участку, покрывают озерным илом (сапропелем), который распространен везде очень широко. Наибольший эффект как удобрение приносит сапропель кремнеземистого типа, который добывают из ближайшего озера и в виде водной суспензии или пульпы заливают подготовленную территорию буровой, после чего сеют местные травы (мятлик луговой, овсяница овечья, щучка северная и др.), т.к. естественное восстановление тундрового покрова длится от 20 до 100 лет в зависимости от ландшафтных условий. Прогрессивным способом ликвидации шламовых амбаров в данных условиях является их закрытие синтетическими нетканными материалами типа «Дарнит» с последующим нанесением на него минерального грунта, сапропеля или торфяника. При этом за весь цикл строительства скважины в атмосферу выбрасывается вредных веществ:

— котельная	12.5 т
— строительство, бурение, испытание	10.0 т
— освоение нефтяной скважины	2.2 т
— освоение газовой скважины	200 т

Разделив полученные данные на плотность выбрасываемых газов, получаются весьма внушительные цифры.

Основными мероприятиями по снижению токсичности буровых растворов являются:

— использование «чистых» материалов и химреагентов.

— повторное использование буровых растворов.

— регенерация утяжелителей.

— снижение расхода воды.

— использование флокулянтов.

— использование твердых отходов для приготовления буровых растворов.

— отвердевание шлама.

— гидроизоляция шламовых амбаров.

— внедрение новых типов буровых растворов, материалов и химреагентов с разрешения Комитета по экологии.

— использование приборов по определению токсичности буровых растворов, принцип работы которых основан на способности отдельных бактерий люминисцировать при их жизнедеятельности в разных средах. В токсичной среде поток излучаемого света уменьшается и наоборот.

8.2.7 Охрана недр и окружающей среды от воздействия углеводородов

Загрязнение недр и окружающей среды углеводородами возможно при утечках газа, нефти, нефтепродуктов и буровых растворов, при обширных газонефтяных выбросах, негерметичности устьевого оборудования, трубопроводов, запорной арматуры, резервуаров для их хранения, а также при бурении на море, намывных островах, болотистой и курортной местности.

Нефть и нефтепродукты как загрязнители недр и среды оцениваются в основном по степени токсичности и геохимической устойчивости, путем определения содержания легких бензиновых фракций, парафина и серы. Содержание легких фракций связано с плотностью и вязкостью нефти, с содержанием смол, с общим углеводородным составом. Легкие фракции обладают насыщенной токсичностью, но действие их кратковременно, а высокая испаряемость способствует быстрому самоочищению природной среды. Парафин, содержащийся почти в любой нефти, не оказывает сильного токсичного действия, но благодаря высокой температуре застывания, особенно в больших количествах, способствует увеличений вязкости нефти, устойчивости ее в ландшафте, а в комплексе с другими фракциями углеводородов, нарушает биологические, химические и физические процессы, происходящие в почве. Скорость распространения нефти в почве зависит от типа почвы, гидрогеологических и метеорологических условий, количества и свойств нефти. В связи с этим срок восстановления естественной работоспособности почв, загрязненных нефтью, например 12л/м^2 составляет от 10 до 15 лет и более. При этом древесные породы практически не возобновляются, а формирующиеся растительные сообщества имеют бедный ви-

довой состав. Ежегодный прирост фитомассы или ее запасы на единицу площади в криолитзоне (многолетнемерзлые породы) на 1-2 порядка меньше, чем в других климатических зонах. Если количество нефти, попавшее в почву, превышает ее впитывающую возможность, то она попадает в подпочвенные воды, водоносные горизонты и далее в поверхностные водоемы. Нефтяные пленки нарушают обмен энергией, влагой и газами между водной поверхностью и атмосферой, что может повлиять на климатические условия и баланс кислорода в атмосфере и толще воды, так как водная поверхность вырабатывает около половины необходимого для поддержания жизни кислорода. Нефть препятствует естественной аэрации, вызывает дефицит кислорода и нарушает нормальные биологические (прекращение или замедление жизнедеятельности флоры и т.д.) процессы в водоемах, на длительное время изменяет состав воды. Для окисления 1 л нефти необходим кислород, содержащийся в 400 л воды. При этом химическое и бактериальное разложение в теплых морях происходит в несколько раз быстрее, чем в Северном Ледовитом океане, где нефть может сохраняться в растворенном состоянии или в виде эмульсии в течение нескольких десятков лет. В средней климатической зоне самоочищение рек от нефтяного загрязнения происходит на участке длиной 200-300 км, а в условиях Крайнего Севера — длиной 1500-2000 км. При загрязнении нефтью водоемов замедляется рост водорослей, и они становятся непригодными в пищу. Наличие в воде уже 0.1 мг/л нефти придает рыбе не устранимый ни при каких технологических обработках привкус нефти и специфический керосиновый запах, резко ограничивает возможности рыбоводства и рыболовства, делает воду непригодной как для питья, так и для производственных целей. Мазут, масла, тяжелые углеводороды, а также часть эмульсированной нефти оседают на дно, вызывая вторичное загрязнение водоемов, что приводит к гибели, иногда невосполнимой, многих представителей фауны.

При утечке газа или газовых выбросах имеется серьезная опасность заражения воздушного пространства, губительная для всего живого на поверхности земли, особенно при наличии в газе различных сернистых соединений.

Методы контроля содержания нефти и газа в загрязненной почве, растворе и воздухе

1. В пробе почвы из загрязненного участка содержание нефти в г/кг почвы определяют гравиметрическим методом, где в качестве растворителя применяется четыреххлористый углерод.

2. В пробе воды содержание нефти определяют гравиметрическим либо люминисцентно-хроматографическим методами. В обоих случаях экстракцию углеводородов ведут хлороформом или четыреххлористым углеродом с последующим растворением в гексане после отгонки на аппарате Сокслета.

3. Содержание эмульсированной нефти в сточной воде в промысловых условиях определяют ускоренным методом по оптической плотности раствора нефти в растворителе. В качестве растворителя применяют хлороформ или бензол, оптическую плотность определяют на фотоколориметре (ФЭК). Концентрацию нефти в сточной воде рассчитывают на калибровочной кривой.

4. Содержание газа в растворе определяется по его вспениванию визуально, аналитическим путем, а в воздушном пространстве — различными газоанализаторами.

Мероприятия по ликвидации возможных утечек нефти, нефтепродуктов, газа и растворов на углеводородной основе

1. Перед вводом любого объекта (скважины, трубопровода и др.) в работу должен быть разработан и утвержден реальный типовой план эффективной ликвидации возможных утечек газа или нефти, входящий в пусковую документацию, без которого объект не может эксплуатироваться.

2. Для предотвращения вредного влияния углеводородов, система ОЦС, буровая и насосное помещение должны иметь естественную, сквозную или принудительную вентиляцию, а строительство должно производиться с учетом господствующего направления ветров.

3. При поступлении газа в раствор производится его интенсивная дегазация механическим и химическим путем, добавка свежего

раствора, утяжеление во всех случаях при максимально возможной подаче раствора насосами.

4. В местах возможной утечки более тяжелых фракций нефти или растворов на углеводородной основе производится бетонирование (в курортной зоне единственный способ), или отсыпка с трамбовкой пластичной глины толщиной не менее 100 мм с изготовлением по этой же технологии канав и сбора стоков в общий резервуар, находящийся ниже уровня земли. В дальнейшем эти углеводороды используются для регулирования параметров раствора или сжигаются.

5. При более обширном разливе на почве углеводородов (порыв трубопровода, выброс) производится обязательная рекультивация земель.

Рекультивация земель

Попадая в почву, нефть опускается вниз под влиянием гравитационных сил и распространяется вширь под действием поверхностных и капиллярных сил. Скорость продвижения нефти зависит от ее свойств, свойств грунта и соотношения нефти, воздуха и воды в многофазной движущейся системе. Чем меньше доля нефти в такой системе, тем труднее ее фильтрация в грунте. При содержании в грунте 10-12% (уровень остаточного насыщения) нефть становится неподвижной. Движение прекращается также при достижении уровня грунтовых вод, но распространение нефти, обусловленное капиллярными силами, сохраняется. Проявление капиллярных сил хорошо прослеживается в песках, гравийных грунтах и хуже в илах и глинах. Нефть, попадая в почву, вызывает в ней значительные, а порой необратимые изменения: образование битуминозных солончаков, гудронизацию, цементацию и т.д.

Это способствует ухудшению состояния растительности и биопродуктивности земель, эрозии почв, нарушение водно-воздушного баланса и т.д. После разлива нефти на почву проводят экстренный ее сбор с помощью различной техники, природных или искусственных сорбентов до 0.5 $м^3$ на 10 $м^2$ нефтяного пятна (торф, полимерные материалы, песок и др.), или нанесением на поверхность диаммонийфосфата с добавками биостимуляторов. При загрязне-

нии поверхности грунта нефтью в количестве 10 кг/м^2 поверхность почвы обрабатывается раствором, содержащим биопрепарат, диаммонийфосфат и биостимулятор, расход которого 0.5-1л/м^2 поверхности. Концентрация этих реагентов составляет 0.05-1%, 0.07%, 0.1-1% соответственно. В результате такой обработки возрастает количество углеводородоокисляющих бактерий в несколько раз, что приводит к деградации нефти и снижению ее содержания. При микробиологическом способе обработки нефти скорость ее разложения удваивается при каждом увеличении температуры на 10°С. Для этих целей в России освоен выпуск биопрепаратов «Путидойл» (ЗапСибНиГНИ), «Биокрин» («Олеворин») — ВНИИ Синтезбелок, предприятие «Новые технологии» и «Деворойл» (институт микробиологии, предприятие «Биотехинвест»). Из них наиболее эффективным является «Деворойл», работающий в широком диапазоне pH среды и повышенной предельной солености (до 12%). Препарат готовится в виде 1%-ной суспензии, в которую добавляется 60 г NH_4NO_3 и 3 г $(NH_4)_2HPO_4$ в расчете на 1 л суспензии. Перед применением суспензия разбавляется водой в 100 раз и распыляется на поверхности почвы из расчета 10 л/м^2 с последующим вводом удобрений. Но лучшими материалами являются вещества, совмещающие одновременно сорбцию нефти и ее биологическое разложение, к которым относится препарат «Илокор», представляющий собой продукт пиролиза отходов древесины, имеющий высокоразвитую пористую структуру с гидрофобной поверхностью. Размер частиц «Илокора» составляет 0.3-0.7мм, сорбционная емкость — 8.0-8.8 г нефти на 1 г сорбента, удельная поверхность — 2840-3660 г/кг, плотность — 820-870 кг/м^3, насыпная масса — 82 кг/м^3. На основе «Илокора» разработаны две модификации нефтесорбента «Эколан» и «Илокорбио», которые не только сорбируют нефть, но и способствуют ее биодеградации. Эколан представляет собой полидисперсный порошок темно-коричневого цвета, расход которого составляет 20 кг/м^2 почвы. Важным преимуществом «Эколана» является то, что он не смачивается нефтью и имеет высокую плавучесть, поэтому возможно его применение для сбора плавающей нефти в шламовых амбарах. Параллельно с вводом биопрепаратов производится копка ям-ло-

вушек и дренажных канав для облегчения и локализации сброса в них нефти с постоянной ее откачкой в металлические емкости. После пропитки сорбент собирают не нарушая верхний слой почвы, и вывозят для утилизации. Процесс рекультивации состоит из агротехнического и биологического этапов.

Подготовку территории к рекультивации проводят путем частичной или сплошной планировки поверхности и оставляют на самоочищение и естественную трансформацию нефти на 1-1.5 года. В таежнолесной и лесостепной зонах с тяжелыми суглинистыми почвами, где опасность ветровой эрозии невелика, необходимо предварительно произвести отвальную обработку загрязненных участков на глубину до 20 см без посева трав (парования). Там, где имеются эрозионные процессы, рыхление производится выборочно на глубину до 10 см. На первом этапе производится аэрация и увлажнение почв в целях интенсификации микробиологических процессов, процессов разложения (выветривания) нефти, и снижения ее концентрации в почве, частичного восстановления сообщества почвенных животных. Это касается в первую очередь степной, сухостепной природных зон, а также сухих субтропиков, где испарение преобладает над количеством осадков. При этом проводят контроль за возможным загрязнением грунтовых вод нефтью, локализацией внутрипочвенных потоков (дренирование), сбором талых вод с возможной их откачкой в скважины для поддержания пластового давления или поглощающие глубоко залегающие горизонты (карбон). На втором этапе рекультивации производят пробный посев трав, с целью интенсификации процессов биодеградации нефти и улучшения агрофизических свойств почвы и последующей фитомелиорацией с внесением рекомендуемых минеральных удобрений, боронованием и посевом многолетних трав через 1.5-2.5 года после загрязнения.

8.2.8 Сбор плавающей нефти

Механические способы (нефтемусоросборники, боновые ограждения) сбора плавающей нефти являются наиболее распространенными и в большинстве случаев наиболее эффективными первичны-

ми средствами при большом количестве нефти и толщине ее пленки. Их достоинствами являются высокая производительность, экономичность, мобильность, а основными недостатками — существенное снижение эффективности при уменьшении толщины пленки нефти, высокая обводненность собираемой нефти и образование стойкой водонефтяной эмульсии.

В последнем случае (при тонкой пленке нефти) используются сорбенты или химические средства, а также различные сочетания существующих способов очистки в зависимости от условий применения. При этом работа всех нефтесборных систем основана на различии физических свойств нефти и воды (различие в плотности и в молекулярном сцеплении нефти и воды с поверхностью различных материалов).

Сбор пленочной нефти с помощью диспергентов

Химические реагенты (диспергенты) сами по себе не очищают водоем от нефти, а только ускоряют процесс ее разложения с образованием прямой эмульсии (нефть в воде), а также путем сбора увеличивают толщину пленки нефти или переводят ее в полутвердое состояние (например с помощью гелеобразователя OSR-002 (Япония) и ограничивают ее растекаемсть. Наибольший эффект дают комплексоны — поверхностно-активные вещества, обладающие одновременно диспергирующими, стабилизирующими, моющими, смачивающими, пептизирующими, флокулирующими и другими свойствами. Наиболее распространенными из них являются водорастворимые диспергенты — ДН-75, ЭПН-5, Корексит 7664 и маслорастворимые диспергенты — Корексит 3667, Корексит 9527, Корексит ОС-5, ОМ-6, ОМ-82 и другие, из которых наиболее эффективны маслорастворимые (эффективность возрастает слева направо).

Водорастворимые диспергенты менее токсичны, имеют меньший расход (0.1-0.6%) и способствуют самоочищению водоемов. При вводе диспергента в виде пены (ввод воздуха в раствор диспергента) его расход сокращается в 2.5-5.0 раз. Маслорастворимые диспергенты лучше диспергируют пленку нефти на капли, но они токсичны.

ПДК нефтей и диспергентов для рыбохозяйственных водоемов выглядит так, мг/л:

Нефть, Корексит 9527	0.05
ЭПН-5	0.09
ДН-75 (для морей); ОН-6	0.005
Хлос (АВ-3000)	0.008
Эмульсол (Б-3096)	0.01

Применение диспергентов необходимо производить только в теплое время года на внутренних водоемах при толщине пленки не более 0.1 мм. В случае малых загрязнений водоема рыбохозяйственного значения, пленку нефти лучше удалять сорбентами. При избытке раствора диспергента размеры капель уменьшаются, что крайне не желательно.

Сбор пленочной нефти с помощью сорбентов

Применение сорбентов возможно при толщине пленки нефти 1 мм и более. Сорбенты могут быть природными и синтетическими, тонущими и плавающими, минеральными и органическими. Наибольшее распространение получили нефтепоглощающие сорбенты, способные плавать на поверхности воды при отсутствии нефтяной пленки и при поглощении нефти. К природным сорбентам относятся солома, торф, мох, вермикулит, гидрофобизованный кремний органическими жидкостями, опилки и другие вещества, которые поглощают 8-19-кратное количество нефти, превышающее их собственную массу. Природные материалы не всегда удовлетворяют требованиям качества и технологии очистки, поэтому их иногда подвергают специальной обработке (для повышения нефтепоглощающей способности) или применяют пористые материалы (пенополиуретан, пенополистирол), фенолформальдегидную смолу с продуктом пиролиза твердых остатков сточных вод (наполнитель), пластмассовые микробаллоны (пламилон), поглощающие 40-кратное количество нефти выше собственного веса. Для сбора 1 тонны нефти необходимо от 40 до 130 кг пламилона со степенью очистки до 27%. Основными проблемами при использовании сорбентов являются их распыление за пределы зоны очистки и плохое проникно-

вение в толщу нефтяного загрязнения из-за низкой объемной массы. Поэтому ввод таких сорбентов эффективнее производить из-под воды, где под действием выталкивающей силы сорбент всплывает на поверхность, поглощая нефть.

Сбор пленочной нефти путем освоения на дно водоема

Этот способ используется тогда, когда необходима локализация нефтяного загрязнения, с целью предупреждения его попадания в источники питьевой воды, водоемы бытового и рыбохозяйственного значения, арктические моря с крайне низкой скоростью естественного разложения нефти. Причем осаждение пленочной нефти допускается только при толщине пленки до 0.1 мм на дно участков, временно затопленных половодьем, или на дно водоемов и сооружений, которые позволяют производить полный сброс вод, с последующей очисткой донных отложений, а также при экстренной необходимости уменьшения токсичного воздействия испарений нефти или снижения пожарной опасности во время огневых работ при ремонте трубопроводов.

Подготовительные работы по очистке поверхности водоема от пленочной нефти во всех случаях включает проверку исправности технических средств, определение толщины пленки нефти, завоз необходимого количества сухих сыпучих материалов и ПАВ и определение их качества и количества в лаборатории. Для осаждения нефти могут использоваться широко распространенные кварцевый песок, гипс, доломит, поташ, магнезия, каолиновый и бентонитовый глинопорошок, зола, цемент, имеющие тонкий помол.

Эффективность этих материалов можно значительно повысить путем гидрофобизации их поверхности, которая усиливает адгезионное взаимодействие поверхности с нефтью. В качестве гидрофобизованного сыпучего материала может использоваться вспученный перлит с открытыми порами, при заполнении которых нефтью сорбент теряет плавучесть и осаждается на дно водоема. Аналогичные свойства приобретают практически все твердые пористые материалы с плотностью выше воды при гидрофобизованной их поверхности. Удельный расход сыпучего материала увеличивается с умень-

шением толщины нефтяной пленки и смачиваемости нефтью поверхности сыпучего материала. Для снижения расхода сыпучие материалы комбинируют с ПАВ в соотношении от 2:1 до 3:1 (без предварительной гидрофобизации), при этом массовый расход ПАВ составляет до 0.1%, а удельный расход к массовой доле нефти от 0.01 до 0.05%. При этом количество водного раствора ПАВ превышает от 2 до 10 раз количество нефти, осаждаемое на дно.

Применение ПАВ подавляет флотационный эффект гидрофобной нефтяной пленки и способствует осаждению нефти на дно вследствие изменения краевого угла смачивания, снижения поверхностного натяжения, уменьшения смачиваемого периметра при диспергировании пленки нефти. Для осаждения пленки нефти можно использовать водорастворимые, биологически мягкие ПАВ, но допустимо и применение алкилсульфатов, неонола, МЛ-72, оксифоса-В и др.

Следует учесть, что сброс одного объема пластовой воды, делает непригодной 40-60 объемов чистой воды. При площадном заводнении расходуется 10-15 $м^3$ воды на 1 тонну добытой нефти (иногда 25-30 $м^3$), а при законтурном и внутриконтурном заводнении — 1.5-2.0 $м^3$.

ПРИЛОЖЕНИЯ

Приложение 1

РАСТВОРИМОСТЬ ВЕЩЕСТВ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ

№ п/п	Формула, название	Плотность, г/см³	Относит. молекул. масса	Растворимость в г на 100г воды при температуре, °С												Растворимость и реакции в других растворителях						
				0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100		вода	спирт	HCl	H_2SO_4	HNO_3	NaOH	$NH_3 \cdot H_2O$
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15		16	17	18	19	20	21	22
1	$AgNO_3$ нитрат серебра (азотнокислое серебро)	5.75	119.87	125.2	172.5	227.9	284.6	342.5	405.1	465.0	541.0	635.3	747.5	900		р	р	+	+	р	+	+
2	$AlCl_3$ хлорид алюминия (хлористый алюминий)	2.44	133.34	43.8	44.9	45.9	46.6	47.3	...	48.1	...	48.6	...	49.0		р/+	р	р	-	-	+	+
3	$AlCl_3 \cdot 6H_2O$	2.398 / 2.440	241.43	...	...	69.86	...	...	...	...	...	реагирует				р/+	р	р	-	-	+	+
4	$AlNH_4(SO_4)_2 \cdot (12H_2O)$ сульфат аммония-алюминия (алюмо-аммонийные квасцы)	1.64	453.33 / 237.15	...	...	15	...	...	...	...	...	...	...	...		р	н	-	р	-	+	+
5	Al_2O_3 оксид алюминия (окись алюминия)	3.5/3.9	101.96	не растворим												-	н	-/+	-/+	-/+	-/+	-
6	$Al(OH)_3$ гидроксид алюминия (гидроокись алюминия)	2.424	78.0	не растворим												н	н	+	+	+	+	н
7	$Al_2(SO_4)_3$ сульфат алюминия (сернокислый алюминий)	2.71	342.15	31.2	33.5	36.4	40.4	45.7	52.2	59.2	66.2	73.1	86.8	89		р	м	р	р	р	+	+
8	$BaCO_3$ карбонат бария (углекислый барий)	4.43	197.34	не растворим												н	н	+	+	+	-	-
9	$BaCl_2$ хлорид бария (хлористый барий)	3.917 / 4.00	208.24	31.6	33.3	35.7	38.2	40.7	43.6	46.4	49.4	52.4	...	58.0		р	н	р	+	р	р	р
10	$BaCl_2 \cdot 2H_2O$	3.097 / 3.106	244.27	...	...	42.8	...	...	...	...	...	...	...	71.7		р	н	р	+	р	р	р
11	$Ba(OH)_2$ гидроксид бария (гидроокись бария)	4.5	171.34	1.67	2.48	3.89	5.59	8.22	13.12	20.94	35.6	101.4	...	...		р	н	+	+	+	р	р
12	$Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$	2.18	315.46		5.6^{15}				растворим							р	м	+	+	+	р	р
13	$BaSO_4$ сульфат бария (сернокислый барий)	4.5	233.39	не растворим												н	...	н	н	н	н	н
14	CCl_4 тетрахлорид углерода	1.595	153.82	малорастворим						...	...	реагирует				м/+	∞	-	-	-	-/+	-
15	CH_4 метан (рудничный газ)	0.7168°, г/л	16.04	5.56	...	3.31	...	2.37	...	1.95	...	1.77	...	1.70		м	м	-	-	-	-	-

1	2	3	4	5	6	7	8	9
16	C_2H_4 этилен (этен)	1.2604° 1.24 г/л	28.05	22.6	...	12.2	9.8	...
17	CH_3COOH этановая (уксусная) кислота	1.049	60.05					
18	C_2H_5OH этанол (этиловый спирт)	0.789	49.07					
19	$C(NH_2)_2O$ карбамид (мочевина)	1.335	60.06					
20	CO монооксид углерода (оксид углерода)	1.25 г/л	28.01	3.54	...	2.32	...	1.77
21	CO_2 диоксид углерода (двуокись углерода)	1.977°, г/л	44.01	171.3	119.4	87.8	...	53.0
22	CS_2 сероуглерод	1.261	76.14	малорастворим				
23	$CaCO_3$ карбонат кальция (углекислый кальций)	2.93	100.09					
24	$CaCl_2$ хлорид кальция (хлористый кальций)	2.512	110.98	59.5	65.0	74.5	102	...
25	$CaCl_2 \cdot 2H_2O$	...	147.01	...	...	130.0	...	...
26	$CaCl_2 \cdot 6H_2O$	1.68	219.07	...	...	535.0	...	...
27	$Ca(ClO)_2 \cdot (2H_2O)$ гидрохлорид кальция (хлорноватистокислый кальций)	...	178.98 142.98	растворим				
28	$CaHPO_4$ гидрофосфат кальция	...	136.06	малорастворим				
29	$Ca(H_2PO_4)_2(H_2O)$ дигидроортофосфат кальция (двойной суперфосфат)	2.22	252.05 234.05	малорастворим				
30	$Ca(NO_3)_2$ нитрат кальция (азотнокислый кальций)	2.36	164.09	102.1	115.3	129.3	152.6	196.0
31	$Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$	1.82	236.15					
32	CaO оксид кальция (окись кальция)	3.37	56.08					
33	$Ca(OH)_2$ гидроксид кальция (гидроокись кальция)	2.24	74.09	0.185	0.176	0.165	0.153	0.141
34	$Ca_3(PO_4)_2$ ортофосфат кальция (фосфорнокислый кальций)	3.14	310.17					

Продолжение приложения 1

10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22
...	...	...	...	...	...	м	р	-	-	-	-	-
растворима						∞	∞	-	-	-/+	+	+
растворим						∞	∞	-	-	-	-/+	-
растворим						р	р	+	+	+	-/+	-
...	1.49	...	1.43	...	1.41	м	р	-	-	-	-/+	-
...	35.9	...	...	...	...	м	м	-	-	-	+	+
	...	...	реагирует			м/+	∞	-	-/+	+	+	+
нерастворим						н	...	+	+	+	н	н
...	136.8	141.7	147.0	152.7	159.0	р	р	р	+	р	+	+
...	...	...	...	...	435.0	р	р	р	+	р	+	+
...	...	...	...	...	...	р	р	р	+	р	+	+
реагирует						р/+	+	-/+	-/+	+	+	+
			реагирует			м/+	н	+	+	р	+	..
			реагирует			м/+	...	+	+	р	+	...
...	...	...	358.7	...	363.7	р	р	р	+	р	+	+
растворим						р	р	р	+	р	+	+
реагирует						+	...	+	+	+	+	+
0.128	0.116	0.106	0.094	0.085	0.077	м	н	+	+	+	м	м
нерастворим					м	н	н/р	+	н/р	-	-	

Продолжение приложения 1

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22
35	$CaSO_4$ сульфат кальция (сернокислый кальций)	2.90 / 2.99	136.14	малорастворим											м	...	-	м/р	-	-	-
36	$CaSO_4 \cdot 2H_2O$ сульфат кальция (гипс)	2.31 / 2.33	172.17	0.1759	0.1928	0.2036	0.2090	0.2097	...	0.2047	0.1974	0.1936	...	0.1619	м	...	-	м/р	-	-	-
37	$CaSO_4 \cdot 0.5H_2O$ сульфат кальция (алебастр)	2.67 / 2.73	145.15	малорастворим											м	...	-	м/р	-	-	-
38	Cl_2 дихлор (хлор)	3.214° г/л	70.906	461.0	...	269.0	...	143.8	...	102.3	...	68.3	...	...	+	+	+	+	+	+	+
39	$CuSO_4 \cdot 5H_2O$ сульфат меди (сернокислая медь)	3.603	159.61	14.3	17.4	20.7	25.0	28.5	33.3	40.0	47.1	55.0	64.2	75.4	р	н	р/н	р	р	+	+
40	$CuSO_4$ сульфат меди (медный купорос)	2.284	249.68	растворим											р	н	р/+	р	р	+	+
41	$FeCO_3$ карбонат железа (углекислое железо)	3.8	115.86	нерастворим											н	...	+	+	+	-	-
42	$FeCl_2$ хлорид железа (хлористое железо)	2.98	126.75	растворим								реагирует			р/+	р	р	-	-	+	+
43	$FeCl_2 \cdot 4H_2O$	1.93/1.96	198.81	50.1	59.0	62.6	65.8	69.2	73.3	77.3	84.2	реагирует			р/+	р	р	-	-	+	+
44	$FeCl_3$ хлорид железа (хлористое железо III)	2.804	162.21	74.4	81.8	91.9	106.8	...	...	...	...	...	...	...	р/+	р	р	-	-	+	+
45	$FeCl_3 \cdot 6H_2O$	...	270.30	растворим								525.0	...	536.9	р/+	р	р	-	-	+	+
46	$Fe(NH_4)_2 \cdot (SO_4) \cdot (6H_2O)$ сульфат диаммония железа (II) (соль Мора)	...	392.05 / 284.05	18.1	...	...	...	...	...	...	89.5	...	...	...	р	н	-	р	-/+	+	+
47	FeO оксид железа (II) (закись железа)	5.7	71.85	нерастворим								реагирует			-/+	-	+	+	+	-	-
48	Fe_2O_3 оксид железа (окись железа)	5.24	159.69	нерастворим								...	...	...	-	...	+	+	+	-	-
49	$Fe_2O_3 \cdot nH_2O$ оксид железа (окись железа)	3.4 / 3.9	...	нерастворим											н	...	+	+	+	н/+	н
50	$Fe(OH)_2$ гидроксид железа (II) (гидрат закиси железа)	3.4	89.86	нерастворим											н	...	+	+	+	н/+	н
51	FeS сульфид железа (сернистое железо)	4.84	87.91	нерастворим											н	...	+	+	+	н	н
52	FeS_2 дисульфид железа (II) (двусернистое железо)	4.87	119.98	нерастворим											н	...	-	+	+	-	-

Продолжение приложения 1

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22
53	$FeSO_4$ сульфат железа (сернокислое железо)	...	151.91	15.65	20.5	26.5	32.9	40.2	48.6	...	50.9	43.6	37.3	...	р	н	-	р	+	+	+
54	$FeSO_4 \cdot 7H_2O$	1.898	278.01	33.0	...	...	...	...	149.0	...	...	...	...	...	р	н	-	р	-	-/+	+
55	$Fe_2(SO_4)_3$	3.097	399.88	растворим								реагирует			р/+	н	р	р	-	+	+
56	H_2 диводород (водород)	0.08988 г/л	2.016	нерастворим											н	м	н	н	н	н	н
57	$H_3ASO_4(0.5H_2O)$ мышьяковая кислота	2.0/2.5	150.95 / 141.94	растворима											р	р	р	р	р	н	н
58	$H_2C_2O_4(2H_2O)$ щавелевая кислота	1.653	126.03 / 90.03	...	...	9.515	...	...	...	...	...	...	...	120.0	р	р	р/+	р/+	р/+	+	+
59	HCOOH метановая (муравьиная кислота)	1.219	46.03	растворима											∞	∞	р	р/+	р/+	+	+
60	HCl хлороводород (хлористый водород)	1.639° г/л	36.46	82.3	...	72.0	67.3	63.3	59.6	56.1	...	...	...	...	р	р	р	р	р/+	+	+
61	$HClO_4(H_2O)$ хлорная кислота	...	118.46 / 100.46	растворима											∞	р	р	р	р	+	+
62	HNO_3 азотная кислота	1.52	63.01	растворима											∞	+	р/+	р/+	р	+	+
63	H_2O_2 пероксид (перекись водорода)	1.4649	34.01	растворим											∞	∞	р	р/+	р/+	+	+
64	HPO_3 метафосфорная кислота	...	79.98	растворима								реагирует			р/+	р	р/+	р/+	р/+	+	+
65	H_3PO_4 ортофосфорная кислота (фосфорная кислота)	...	97.99	растворима											р	р	р	р	р	+	+
66	H_2S сероводород (сернистый водород)	1.539 г/л	34.08	467.0	...	258.2	...	166.0	...	119.0	...	91.7	...	81.0	м	р	м	м/+	м/+	+	+
67	H_2SO_3 серная кислота	1.83	98.08	растворима											∞	+	р	р	р	+	+
68	$H_2SO_4 \cdot 2H_2O$ серная кислота	1.65	134.11	растворима											∞	+	р	р	р	+	+
69	$K_2(AlO_2)_2 \cdot 3H_2O$ алюминат калия	...	250.21	реагирует											+	н	...	...	...	...	...
70	$KAl(SO_4)_2 \cdot (12H_2O)$ сульфат алюминия калия (алюмокалиевые квасцы)	1.75	474.39 / 258.2	3.0	4.0	5.9	8.4	11.7	17.0	24.8	40.0	71.0	109.0	154.0	р	н	р	р	р	+	+
71	K_2CO_3 карбонат калия (углекислый калий)	2.428	138.20	105.3	108.3	110.5	113.7	116.9	121.3	126.8	133.5	139.8	147.5	155.7	р	н	+	+	+	р	р

Продолжение приложения 1

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22
72	KCl хлорид калия (хлористый калий)	1.98 / 1.99	74.55	27.6	31.0	34.0	37.0	40.0	42.6	45.5	48.1	51.1	54.0	56.7	р	м	р	р	р	р	р
73	$KClO_3$ хлорат калия (хлорноватокислый калий)	2.32	122.55	3.3	5.0	7.4	10.5	14.0	19.3	25.9	32.5	39.7	47.7	56.2	р	р	-/+	-	р	-	-
74	K_2CrO_4 хромат калия хромовокислый калий)	2.732	194.19	56.26	60.00	61.81	63.4	65.29	66.67	68.63	70.86	72.12	73.9	75.5	р	н	+	+	+	р	р
75	$K_2Cr_2O_7$дихромат калия (двухромовокислый калий)	2.684	294.18	5.0	7.0	12.0	20.1	26.9	37.0	46.9	58.0	70.1	82.1	97.0	р	н	р/+	р	р	+	+
76	KF фторид калия (фтористый калий)	2.48 / 2.50	58.1	...	...	94.9	108.1	...	140.1	148.2	146.2	150.1	...	...	р	н	р	р	р	-	-
77	$KF \cdot 2H_2O$	2.454	94.13	...	...	384.0	...	...	...	...	...	...	...	...	р	н	р	р	р	-	-
78	$KHCO_3$ гидрокарбонат калия (углекислый кислый калий)	2.17	100.11	22.6	27.7	33.3	39.1	45.3	52.6	60.0	...	...	...	...	р	н	+	+	+	+	+
79	K_3PO_4 ортофосфат калия (фосфорнокислый калий (орто), трехзамещенный)	2.564	212.26	...	...	98.5	...	...	...	178.5	...	...	...	...	р	н	р	р	р	р	р
80	K_2HPO_4 гидрофосфат калия (фосфорнокислый калий (орто), двузамещенный)	...	174.17	...	...	160.0	...	...	...	...	...	...	...	...	р	р	р	р	р	+	+
81	$KHS \cdot (0.5H_2O)$ гидросульфид калия (сернистый кислый калий)	1.68 / 1.70	81.17 / 72.17	растворим								реагирует			р/+	р	+	+	+	+	+
82	$KHSO_3$ гидросульфит калия (сернистокислый кислый калий)	...	120.17	...	...	49.0	...	...	...	...	...	...	...	115.0	р	н	-/+	-/+	-/+	+	+
83	$KHSO_4$ гидросульфат калия (сернистокислый кислый калий)	2.24 / 2.61	136.17	36.3	...	51.4	...	67.3	...	...	...	...	...	121.6	р	н	-	р	-	+	+
84	$KMnO_4$ перманганат калия (марганцовокислый калий)	2.703	158.03	2.83	4.4	6.4	9.0	12.56	16.89	22.2	...	...	...	...	р	+	р/+	р/+	р/+	р/+	+
85	K_2MnO_4 манганат калия (марганцовистокислый калий)	...	197.13	реагирует											+	+	+	+	+	+/-	+/-
86	K_2O оксид калия (окись калия)	2.32	94.20	реагирует											+	+	+	+	+	+	+
87	KOH гидроксид калия (гидроокись калия)	2.044 / 2.12	56.11	97.0	103.0	112.0	126.0	135.0	140.0	147.0	...	160.0	...	178.0	р	р	+	+	+	р	р

Продолжение приложения 1

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22
88	$KOH \cdot H_2O$	...	74.12	растворим											р	р	+	+	+	р	р
89	$KOH \cdot H_2O$	...	92.14	растворим											р	р	+	+	+	р	р
90	K_2S сульфид калия (сернистый калий)	1.805	110.26	растворим								реагирует			р/+	р	+	+	+	р	р
91	$K_2S \cdot 5H_2O$	...	200.34	растворим								реагирует			р/+	р	+	+	+	р	р
92	$K_2SO_3 \cdot (H_2O)$ сульфит калия (сернистокислый калий)	...	176.26 / 158.26	106.2	106.6	...	...	108.7	...	...	...	111.4	122.3	...	р	м	+	+	+	р	р
93	K_2SO_4 сульфат калия (сернокислый калий)	2.24 / 2.61	174.26	7.35	9.22	11.11	12.97	14.76	16.56	18.17	19.75	21.4	22.4	24.1	р	н	-	р	-	р	р
94	$K_2S_2O_6(O_2)$ пероксодисульфат калия (надсернокислый калий)	...	270.32	1.8	2.7	4.7	7.7	11.0	...	...	...	реагирует			р/+	н	-/+	-/+	-/+	-	-
95	K_2SiO_3 метасиликат калия (кремнекислый калий мета)	...	154.28	растворим											р	н	+	+	+	-	-
96	$MgCO_3$ карбонат магния (углекислый магний)	3.037	84.3	малорастворим								реагирует			м/+	...	+	+	+	-	-
97	$MgCl_2$ хлорид магния (хлористый магний)	2.316 / 2.41	95.21	52.8	53.5	54.5	...	57.5	...	61.0	63.5	66.0	69.5	73.0	р	р	р	-	-	+	+
98	$MgCl_2 \cdot 6H_2O$ хлорид магния (бишофит)	1.56	203.30	...	...	306.0	...	...	...	...	...	...	...	...	р	р	р	-	-	+	+
99	MgO оксид магния (окись магния)	3.58	40.30	нерастворим											-	н	+	+	+	-	-
100	$Mg(OH)_2$ гидроксид магния (гидроокись магния	2.35 / 2.46	58.32	нерастворим											н	...	+	+	+	н	н
101	MgS сульфид магния (сернистый магний)	2.86	56.37	реагирует											н/+	...	+	+	+	н	-
102	$MgSO_4$ сульфат магния (сернокислый магний)	2.66	120.37	22.0	30.9	35.5	40.8	45.6	...	...	...	...	...	...	р	м	-	р	-	+	+
103	$MgSO_4 \cdot 7H_2O$	1.636 / 1.68	246.47	...	...	107.0	...	...	...	...	...	...	...	215.0	р	м	-	р	-	+	+
104	NH_3 аммиак	0.771 г/л	17.03	89.7	68.3	52.9	40.9	31.6	23.5	16.8	11.1	6.5	3.0	0	р	р	+	+	+	р	р
105	$NH_3 \cdot H_2O$	...	35.05	растворим											р	р	+	+	+	р	р
106	$NH_3 \cdot 2H_2O$	...	53.06	растворим											р	р	+	+	+	+	+
107	$2NH_3 \cdot H_2O$	...	52.08	растворим											р	р	+	+	+	+	+

Продолжение приложения 1

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22
108	NH_4NO_3 нитрат аммония (азотнокислый аммоний)	1.725	80.03	118.3	...	192.0	241.8	297.0	344.0	421.8	499.0	580.0	740.0	871.0	р	р	р	р	р	р/+	р
109	$(NH_4)_2SO_4$ сульфат аммония (сернокислый аммоний)	1.769	132.14	70.1	72.7	75.4	78.2	81.2	84.3	87.1	90.6	94.1	97.8	101.7	р	н	-	р	-	р/+	р
110	$NaAlO_2$ диоксоалюминат (III) натрия (алюминат натрия)	...	реагирует												+	н	+	+	+	+	+
111	$Na_2B_4O_7$ тетраборат натрия (бура)	2.37	201.22	1.3	1.6	2.7	3.9	6.7	10.5	20.3	24.4	31.5	41.0	52.5	р	р	+	+	+	р/+	...
112	$Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$	1.69/1.72	381.37	...	...	...	...	...	25.2	...	...	...	...	96.2	р	р	+	+	+	р/+	...
113	Na_2CO_3 карбонат натрия (кальцинированная сода)	2.533	105.99	7.0	12.5	21.5	38.8	...	...	...	...	...	...	...	р	н	+	+	+	р	р
114	$Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$	1.446	286.14	растворим											р	н	+	+	+	р	р
115	NaCl хлорид натрия (хлористый натрий)	2.165	58.44	35.7	35.8	36.0	36.3	36.6	37.0	37.3	37.8	38.4	39.0	39.8	р	м	р	р	р	р	р
116	NaClO · ($5H_2O$) гипохлорит натрия (хлорноватистокислый натрий)	...	74.44	101.0	...	...	...	...	...	...	...	реагирует			р/+	...	р/+	-/+	+	-	-
117	Na_2CrO_4 хромат натрия (хромовокислый натрий)	2.723	161.97	31.7	50.17	88.7	...	95.9	104.1	114.6	123.1	124.7	...	126.2	р	м	+	+	+	р	р
118	$Na_2Cr_2O_7$ дихромат натрия (двухромовокислый натрий)	...	261.97	163.0	170.2	180.1	196.7	220.5	248.4	283.1	323.8	385.4	...	431.9	р	м	р/+	р	р	+	+
119	$Na_2Cr_2O_7 \cdot 2H_2O$	2.52	298.00	растворим									...	...	р	м	р/+	р	р	+	+
120	NaF фторид натрия (фтористый натрий)	2.558	41.99	3.66	3.86	4.08	4.22	4.40	4.55	4.68	4.78	4.89	4.98	5.08	р	м	р	р	р	р	р
121	$NaHCO_3$ гидрокарбонат натрия (углекислый кислый натрий)	2.20	84.0	6.9	8.15	9.6	11.1	12.7	14.45	16.4	...	реагирует			р/+	р	+	+	+	+	+
122	NaHS гидросульфид натрия (сернистый кислый натрий)	...	56.06	растворим								реагирует			р/+	р	+	+	+	+	+
123	$NaHSO_3$ гидросульфит натрия (сернистокислый кислый натрий)	1.48	104.06	растворим											р	м	+	+	+	+	+
124	$NaHSO_4$ гидросульфат натрия (сернокислый кислый натрий)	2.742	120.06	растворим											р	+	-	р	-	+	+
125	$NaNO_3$ нитрат натрия	2.257	84.99	73.0	80.0	88.0	96.0	104.0	114.0	124.0	...	148.0	...	180.0	р	м	р	р	р	р	р

Продолжение приложения 1

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22
126	NAOH гидроксид натрия (гидроокись натрия)	2.130	40.00	...	...	107.0	...	...	...	...	299.0	314.0	...	347.0	р	р	+	+	+	р	р
127	$NaPO_4$ метафосфат натрия (фосфорнокислый натрий (мета)	2.476	101.96	растворим								реагирует			р/+	...	р/+	р/+	р/+	+	+
128	Na_3PO_4 ортофосфат натрия (фосфорнокислый натрий (орто)	2.536	163.94	1.5	4.1	11.0	20.0	31.0	43.0	55.0	...	81.0	...	108.0	р	н	р	р	р	р	р
129	$Na_3PO_4 \cdot 12H_2O$ ортофосфат натрия (тринатрий фосфат)	1.62	380.13	растворим											р	н	р	р	р	р	р
130	Na_2S сульфид натрия (сернистый натрий)	2.471	78.05	...	15.42	18.8	22.6	28.5	...	...	...	реагирует			р/+	м	+	+	+	р	р
131	$Na_2(S_2)$ дисульфид (2) натрия	...	110.11	растворим								реагирует			р/+	м	+	+	+	-	-
132	Na_2SO_3 сульфит натрия (сернистокислый натрий)	2.633	126.04	13.9	20.0	26.9	36.0	37.0	...	33.2	...	реагирует			р/+	м	+	+	+	р	р
133	Na_2SO_4 сульфат натрия (сернокислый натрий)	2.698	142.04	5.0	9.0	19.4	40.8	48.8	46.7	45.3	44.1	43.7	42.9	42.5	р	м	-	р	-	р	р
134	$Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$	1.4639	322.19	растворим											р	н	-	р	-	р	р
135	Na_2SiO_3 метасиликат натрия (кремнекислый натрий (мета))	2.4	122.06	растворим								реагирует			р/н	р	+	+	+	+	+
136	$Pb(CH_3COO)_2$ ацетат свинца (уксуснокислый свинец)	3.25	325.29	19.7	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	р	м	+	+	-	+	+
137	PbS сульфид свинца (сернистый свинец)	7.5	239.27	нерастворим											н	н	-/+	-/+	+	н	н
138	$ZnCO_3$ карбонат цинка (углекислый цинк)	4.44	125.4	нерастворим								реагирует			н/+	...	+	+	+	+	н
139	$ZnCl_2$ хлорид цинка (хлористый цинк)	2.91	136.3	...	...	...	...	452.5		483.3	...	541.1	...	614.4	р	р	р	р	р	+	+
140	ZnO оксид цинка (окись цинка)	5.606	81.39	нерастворим											-	н	+	+	+	+	...
141	$Zn(OH)_2$ гидроксид цинка (гидроокись цинка)	3.053	99.40	нерастворим											н	...	+	+	+	+	н
142	$CrK(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ сульфат хрома калия (хромокалиевые квасцы)		283.22			12.51									р	н	-	р	-	+	+

Пояснение к приложению 1

Данные растворимости приведены для безводных веществ, кристаллогидратов, некоторых газов и органических соединений. В графе 2 показана формула, современное и устаревшее (в скобках) название вещества. В графе 3 приведены плотность вещества в г/см^3 (плотность газов в г/л) при 20°С, но по отдельным веществам справа вверху приведена другая температура. Кроме того, для некоторых веществ показаны два значения плотности ввиду различных данных, приведенных в литературе. В графе 4 приведена относительная молекулярная масса веществ. В графах 5-15 показана масса вещества, максимально растворяющаяся в 100 г воды при соответствующей температуре, при этом отдельные вещества при смешивании с холодной или горячей водой (80-100°С) реагируют, по другим имеется только качественная характеристика растворимости. Растворимость большинства веществ принята в *г на 100 г воды*, газов — *в мл. на 100 г воды*. Методика пересчета кристаллогидрата на безводное вещество приведена в пояснении к приложению 13. В графах 16-22 отражена качественная растворимость и реакция веществ в воде и спирте при 20°С до косой линии и при 80°С после нее, а также в разбавленных 10% концентрации кислотах и щелочах до косой линии и концентрированных после нее. При одинаковом поведении веществ в контакте с растворителями при 20°С и 80°С составляется одно общее указание. Например, сероуглерод (№22) в холодной воде малорастворим, в горячей реагирует; в разбавленной серной кислоте не реагирует, в концентрированной реагирует; в азотной кислоте, гидроксиде натрия и водном растворе аммиака реагирует в разбавленных и концентрированных растворителях при одинаковых конечных результатах.

Все растворимые вещества образуют > 0.1 М растворы, малорастворимые 0.1-0.001 М растворы, практически нерастворимые < 0.001 М растворы. 1М (моль) численно равен относительной молекулярной массе.

Условные обозначения

∞ — вещество неограниченно растворимо в любом соотношении.
р — вещество растворимо
м — вещество малорастворимо
н — вещество нерастворимо
+ — вещество реагирует
- — вещество не реагирует.

РАСХОД УТЯЖЕЛИТЕЛЕЙ

Исходная плотность бурового раствора, кг/м³	Требуемая плотность бурового раствора, кг/м³	Расход утяжелителей различной плотности, кг/м³												
		Гематит, магнетит		барит, магбар				сидерит, барит					мел	
		5.0	4.9	4.3	4.2	4.1	4.0	3.9	3.8	3.7	3.6	3.5	2.8	2.7
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
1050	1100	64	64	67	67	68	68	69	70	71	72	73	82	84
1050	1150	129	130	136	137	138	140	141	143	145	147	149	169	174
1050	1200	197	198	208	210	212	214	216	219	222	225	228	262	270
1050	1250	266	268	281	284	287	290	294	298	302	306	311	361	372
1050	1300	337	340	358	362	366	370	375	380	385	391	398	466	482
1050	1400	486	490	518	525	531	538	546	554	563	573	583	700	726
1050	1500	642	648	691	700	709	720	731	743	757	771	788	969	
1050	1600	808	816	875	888	902	916	932	950	969	990	1013		
1050	1700	984	995	1075	1092	1110	1130	1152	1176	1202	1232	1264		
1050	1800	1171	1185	1290	1312	1336	1363	1392	1425	1460	1500	1544		
1050	1900	1370	1388	1522	1552	1584	1619	1657	1700	1747				
1050	2000	1583	1605	1776	1813	1854	1900	1950						
1050	2100	1810	1837	2052	2100	2152	2210							
1050	2200	2053	2087	2354	2415									
1050	2300	2314	2355											
1050	2400	2596	2646											
1050	2500	2900	2960											
1100	1150	64	65	68	68	69	70	70	72	72	73	74	84	87

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
1100	1200	131	132	138	140	141	142	144	146	148	150	152	175	180
1100	1250	200	201	211	213	215	218	220	223	226	230	233	270	279
1100	1300	270	272	286	289	292	296	300	304	308	313	318	373	385
1100	1400	416	420	444	450	455	461	468	475	483	491	500	600	623
1100	1500	571	576	614	622	630	640	650	661	673	686	700	861	
1100	1600	735	742	796	807	820	833	847	864	881	900	921		
1100	1700	909	918	992	1008	1025	1043	1063	1086	1110	1137	1167		
1100	1800	1093	1106	1204	1225	1247	1272	1300	1330	1363	1400	1441		
1100	1900	1290	1306	1433	1460	1490	1523	1560	1600	1644				
1100	2000	1500	1520	1682	1718	1757	1800	1847						
1100	2100	1724	1750	1954	2000	2050	2105							
1100	2000	1964	1996	2252	2310									
1100	2300	2222	2261											
1100	2400	2500	2548											
1100	2500	2800	2858											
1150	1200	65	66	69	70	70	71	72	73	74	75	76	87	90
1150	1250	133	134	140	142	143	145	147	149	151	153	156	180	186
1150	1300	202	204	215	217	219	222	225	228	231	235	239	280	289
1150	1400	347	350	370	375	379	384	390	396	402	409	417	500	519
1150	1500	500	504	537	544	551	560	568	578	589	600	612	753	
1150	1600	661	668	716	726	738	750	763	777	793	810	829		
1150	1700	833	842	909	924	939	956	975	995	1018	1042	1069		
1150	1800	1015	1027	1118	1137	1158	1181	1207	1235	1266	1300	1338		
1150	1900	1209	1225	1343	1369	1397	1428	1462	1500	1542				

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
1150	2000	1416	1436	1589	1622	1659	1700	1744						
1150	2100	1637	1662	1856	1900	1947	2000							
1150	2200	1875	1905	2150	2205									
1150	2300	2129	2167											
1150	2400	2403	2450											
1500	2500	2700	2756											
1200	1250	66	67	70	71	71	72	73	74	76	77	78	90	93
1200	1300	135	136	143	144	146	148	150	152	154	156	159	186	192
1200	1400	277	280	296	300	303	307	312	317	322	327	333	400	415
1200	1500	428	432	460	466	473	480	487	496	504	514	525	646	
1200	1600	588	593	637	646	656	666	678	691	705	720	737		
1200	1700	757	765	826	840	854	869	886	905	925	947	972		
1200	1800	937	948	1032	1050	1069	1090	1114	1140	1168	1200	1235		
1200	1900	1129	1143	1254	1278	1304	1333	1365	1400	1439				
1200	2000	1333	1351	1495	1527	1561	1600	1642						
1200	2100	1551	1575	1759	1800	1845	1894							
1200	2200	1785	1814	2047	2100									
1200	2300	2037	2073											
1200	2400	2307	2352											
1200	2500	2600	2654											
1250	1300	67	68	71	72	73	74	75	76	77	78	79	93	96
1250	1400	208	210	222	225	227	230	234	238	241	245	250	300	311
1250	1500	357	360	383	388	394	400	406	413	420	428	438	538	
1250	1600	514	519	557	565	574	583	593	604	617	630	645		

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
1250	1700	681	689	744	756	768	782	797	814	832	853	875		
1250	1800	859	869	946	962	980	1000	1021	1045	1071	1100	1132		
1250	1900	1048	1061	1164	1186	1211	1238	1267	1300	1336				
1250	2000	1250	1267	1402	1431	1464	1500	1539						
1250	2100	1465	1487	1661	1700	1742	1789							
1250	2200	1696	1724	1945	1995									
1250	230	1944	1978											
1250	2400	2211	2254											
1250	2500	2552	2500											
1300	1400	138	140	148	150	151	153	156	158	161	164	167	200	207
1300	1500	285	288	307	311	315	320	325	330	336	343	350	430	
1300	1600	441	445	477	484	492	500	508	518	528	540	553		
1300	1700	606	612	661	672	683	695	709	724	740	758	778		
1300	1800	782	790	860	875	891	909	928	950	974	1000	1029		
1300	1900	967	980	1075	1095	1118	1142	1170	1200	1233				
1300	2000	1166	1182	1308	1336	1366	1400	1436						
1300	2100	1379	1400	1563	1600	1640	1684							
1300	2200	1607	1633	1842	1890									
1300	2300	1851	1884											
1300	2400	2115	2156											
1300	2500	2400	2450											
1400	1500	142	144	153	155	157	160	162	165	168	171	175	215	
1400	1600	294	296	318	323	328	333	339	345	352	360	368		
1400	1700	454	459	496	504	512	521	531	543	555	568	583		

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
1400	1800	625	632	688	700	713	727	742	760	779	800	824		
1400	1900	806	816	895	913	931	952	975	1000	1028				
1400	2000	1000	1013	1121	1145	1171	1200	1231						
1400	2100	1206	1225	1368	1400	1435	1473							
1400	2200	1428	1451	1638	1680									
1400	2300	1666	1696											
1400	2400	1960	1923											
1400	2500	2245	2200											
1500	1600	147	148	159	161	164	166	169	173	176	180	184		
1500	1700	303	306	330	336	341	347	354	362	370	379	389		
1500	1800	468	474	516	525	534	545	557	570	584	600	618		
1500	1900	645	653	716	730	745	761	780	800	822				
1500	2000	833	844	934	954	976	1000	1026						
1500	2100	1034	1050	1172	1200	1230	1263							
1500	2200	1250	1270	1433	1470									
1500	2300	1481	1507											
1500	2400	1730	1764											
1500	2500	2000	2041											
1600	1700	151	153	165	168	170	173	177	181	185	189	194		
1600	1800	312	316	344	350	356	363	371	380	389	400	412		
1600	1900	483	490	537	547	559	571	585	600	617				
1600	2000	666	675	747	763	780	800	821						
1600	2100	862	875	977	1000	1025	1052							
1600	2200	1071	1088	1228	1260									

Продолжение приложения 2

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
1600	2300	1296	1319											
1600	2400	1538	1568											
1600	2500	1800	1837											
1700	1800	156	158	172	175	178	181	185	190	195	200	206		
1700	1900	322	326	358	365	372	380	390	400	411				
1700	2000	500	506	560	572	585	600	615						
1700	2100	689	700	781	800	820	842							
1700	2200	892	907	1023	1050									
1700	2300	1111	1130											
1700	2400	1346	1372											
1700	2500	1600	1633											
1800	1900	161	163	179	182	186	190	195	200	206				
1800	2000	333	337	373	381	390	400	410						
1800	2100	517	525	586	600	615	631							
1800	2200	714	725	819	840									
1800	2300	925	942											
1800	2400	1153	1176											
1800	2500	1400	1429											
1900	2000	166	168	186	190	195	200	205						
1900	2100	344	350	390	400	410	421							
1900	2200	535	544	614	630									
1900	2300	740	753											
1900	2400	961	980											
1900	2500	1200	1225											

Продолжение приложения 2

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
2000	2100	172	175	195	200	210								
2000	2200	357	362	409	420									
2000	2300	555	565											
2000	2400	769	784											
2000	2500	1000	1020											
2100	2200	178	181	204	210									
2100	2300	370	376											
2100	2400	576	588											
2100	2500	800	816											
2200	2300	185	188											
2200	2400	384	392											
2200	2500	602	612											

Примечание.

1. При наличии влажности 10% расход утяжелителя увеличивается в среднем на 18±2%, а при повышенной влажности подсчитывается по формуле:

$$P = \frac{\rho_3(\rho_2 - \rho_1)}{\rho_3 - \rho_2(1 - n + n\rho_3)},$$

где ρ_1, ρ_2, ρ_3 - плотность исходного, утяжеленного раствора и утяжелителя (кг/м^3), n - влажность утяжелителя, доли единицы.

2. Для каждого типа утяжелителя приведены максимальные величины плотностей буровых растворов, выше которых утяжеление технологически нецелесообразно.

3. При отсутствии конкретной плотности в таблице добавка утяжелителя находится по процентам из разности между двумя табличными величинами, причем при требуемой плотности от 1100 до 1300 кг/м^3 каждая сотая доля плотности соответствует 20%, а свыше 1300 кг/м^3 — 10%. Например, требуется утяжелить буровой раствор с 1050 до 1160 кг/м^3 при плотности барита 4000 кг/м^3. Разница составляет 75 кг, общая добавка барита: 140 + (74 · 20) : 100 = 154.8 кг. Во втором случае при утяжелении с 1050 до 1410 кг/м^3 разница составит 182 кг, а добавка барита: 538 + (182 · 10) : 100 = 556.2 кг.

Приложение 3

СНИЖЕНИЕ ПЛОТНОСТИ БУРОВОГО РАСТВОРА ОТ ДОБАВКИ ЖИДКИХ ВЕЩЕСТВ И РАСХОД УТЯЖЕЛИТЕЛЯ (КГ/М^3) ДЛЯ ЕЕ ВОСТАНОВЛЕНИЯ (ПРИБЛИЗИТЕЛЬНО)

Добавка жидких веществ, %	Плотность исходного бурового раствора кг/м^3										
	1200	1300	1400	1500	1600	1700	1800	1900	2000	2100	2200
2,5	1190 15	1290 16	1390 19	1480 26	1580 32	1680 38	1780 44	1880 57	1980 61	2070 72	2170 89
5,0	1190 18	1290 32	1380 42	1470 52	1570 63	1670 74	1760 89	1860 101	1950 128	2050 158	2140 178
7,5	1190 24	1280 36	1370 52	1460 70	1560 85	1660 109	1740 139	1840 160	1930 180	2030 203	2120 240
10,0	1180 31	1270 49	1360 67	1450 92	1540 115	1650 140	1720 179	1810 205	1910 232	2000 270	2090 330
15,0	1170 47	1260 64	1350 87	1430 129	1520 155	1610 188	1690 249	1780 284	1870 332	1960 384	2040 450
20,0	1160 61	1250 83	1330 123	1420 146	1500 194	1580 250	1660 305	1750 348	1830 435	1910 528	2000 610
25,0	1150 79	1240 98	1320 139	1400 103	1480 235	1560 288	1640 350	1720 425	1800 510	1870 640	1960 720

Примечание:

1. В числителе — плотность раствора, в знаменателе — расход утяжелителя.
2. Утяжелитель плотностью 4400 кг/м^3, влажностью — 10%.
3. Скорость ввода жидких химреагентов определяется по формуле $V = V_g/t_u$,

где V_g — объем добавки жидкого химреагента, л; t_u — время движения одного цикла раствора, мин.

Приложение 4

СОДЕРЖАНИЕ ГЛИНЫ В 1 М^3 ГЛИНИСТОЙ СУСПЕНЗИИ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ПЛОТНОСТИ

ρ суспензии, кг/м^3	Содержание глины, %			ρ суспензии, кг/м^3	Содержание глины, %		
	масс.	масс. объемн.	объемный		масс.	масс. объемн.	объемный
1020	3.2	3.3	1.3	1210	28.2	34.4	13.1
1030	4.8	4.9	1.9	1220	29.3	35.7	13.7
1040	6.2	6.5	2.5	1230	30.4	37.4	14.4
1050	7.7	8.1	3.1	1240	31.4	39.0	15.0
1060	9.2	9.7	3.7	1250	32.5	40.6	15.6
1070	10.6	11.4	4.4	1260	33.5	42.2	16.2
1080	12.0	13.0	5.0	1270	34.5	43.9	16.9
1090	13.4	14.6	5.6	1280	35.5	45.5	17.5
1100	14.7	16.2	6.2	1290	36.5	47.1	18.1
1110	16.1	17.9	6.9	1300	37.5	48.7	18.7
1120	17.4	19.5	7.5	1310	38.4	50.4	19.4
1130	18.7	21.1	8.1	1320	39.4	52.0	20.0
1140	20.0	22.7	8.7	1330	40.3	53.6	20.6
1150	21.2	24.4	9.4	1340	41.2	55.2	21.2
1160	22.4	26.0	10.0	1350	42.1	56.9	21.9
1170	23.6	27.6	10.6	1360	43.0	58.5	22.5
1180	24.8	29.2	11.2	1370	43.9	60.1	23.1
1190	25.9	30.9	11.9	1380	44.7	61.7	23.7
1200	27.1	32.5	12.5	1390	45.6	63.4	24.4

Примечания.

1. Плотность глины принята 2.6 г/см^3.
2. Массовый процент равен массово-объемному, разделенному на плотность суспензии (3.3 : 1.02 = 3.2).

Массово-объемный процент равен произведению массового процента на плотность суспензии (3.2 · 1.02 = 3.3).

Объемный процент равен массово-объемному проценту, разделенному на плотность глины (3.3 : 2.6 = 1.3).

3. По данной методике рассчитаны и другие таблицы.

Приложение 5

СОДЕРЖАНИЕ МЕЛА В МЕЛОВОЙ СУСПЕНЗИИ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ЕГО ПЛОТНОСТИ

Плотность пресной и минерализованной суспензии, кг/м^3	Плотность мела 2600 кг/м^3		Плотность мела 2400 кг/м^3	
	Содержание мела, кг/м^3		Содержание мела, кг/м^3	
	пресная суспензия	минерализованная суспензия	пресная суспензия	минерализованная суспензия
1100	163	51	171	54
1120	195	85	206	90
1140	227	119	240	126
1160	260	153	274	162
1180	293	187	309	198
1200	325	221	343	234
1220	357	255	377	270
1240	390	289	411	306
1260	422	323	446	342
1280	455	357	480	378
1300	487	391	514	414
1320	520	425	548	450
1340	552	459	583	486
1360	584	493	617	522
1380	617	527	651	558
1400	650	561	686	594
1420	682	595	720	630
1440	714	629	754	666
1460	747	663	788	702
1480	780	697	823	738
1500	812	731	857	774

Примечание. Меловая суспензия приготовлена на 10%-ном растворе NaCl плотностью 1070 кг/м^3.

Приложение 6

СОДЕРЖАНИЕ ИЗВЕСТИ В РАСТВОРЕ ИЗВЕСТКОВОГО МОЛОКА

ρ раствора, г/см³	Содержание CaO		Содержание $Ca(OH)_2$, %, масс.	ρ раствора, г/см³	Содержание CaO		Содержание $Ca(OH)_2$, %, масс.
	в 100 г, %	г/л			в 100 г, %	г/л	
1.039	4.81	50	6.36	1.155	18.19	210	24.04
1.075	9.30	100	12.29	1.162	18.94	220	25.03
1.090	11.01	120	14.55	1.169	19.68	230	26.01
1.104	12.68	140	16.76	1.176	20.41	240	26.96
1.111	13.50	150	17.84	1.184	21.12	250	27.91
1.119	14.30	160	18.90	1.191	21.84	260	28.86
1.126	15.10	170	19.95	1.198	22.55	270	29.80
1.133	15.89	180	21.00	1.205	23.24	280	30.71
1.140	16.67	190	22.03	1.213	23.92	290	31.61
1.148	17.43	200	23.03	1.200	24.60	300	32.51

Приложение 7

СОДЕРЖАНИЕ КАЛЬЦИНИРОВАННОЙ СОДЫ В РАСТВОРЕ РАЗЛИЧНОЙ ПЛОТНОСТИ

Плотность раствора, г/см³ (при 20° С)	Содержание соды		Плотность раствора, г/см³ (при 20° С)	Содержание соды	
	в 100 г, %	г/л		в 100 г. %	г/л
1.03	3.05	31.4	1.10	9.75	107.2
1.04	4.03	41.9	1.11	10.68	118.5
1.05	4.98	52.3	1.12	11.60	129.9
1.06	5.95	63.1	1.14	13.45	153.3
1.07	6.30	67.4	1.15	14.35	165.0
1.08	7.85	84.8	1.16	15.20	176.3
1.09	8.80	95.9	1.17	16.03	187.6

Приложение 8

СОДЕРЖАНИЕ КАУСТИЧЕСКОЙ СОДЫ В РАСТВОРЕ РАЗЛИЧНОЙ ПЛОТНОСТИ

Плотность раствора, г/см³ (при 20° С)	Содержание каустической соды		Плотность раствора, г/см³ (при 20° С)	Содержание каустической соды		Плотность раствора, г/см³ (при 20° С)	Содержание каустической соды	
	в 100 г, %	г/л		в 100 г, %	г/л		в 100 г, %	г/л
1.09	8.28	90.25	1.23	20.98	258.05	1.37	34.03	466.21
1.10	9.19	101.10	1.24	21.90	271.56	1.38	35.01	483.14
1.11	10.1	112.11	1.25	22.82	285.25	1.39	36.00	500.50
1.12	11.01	123.31	1.26	23.73	298.99	1.40	36.99	517.86
1.13	11.92	134.70	1.27	24.64	312.93	1.41	37.99	535.66
1.14	12.83	146.26	1.28	25.56	327.17	1.42	38.99	553.66
1.15	13.73	157.90	1.29	26.48	341.59	1.43	40.00	572.00
1.16	14.64	169.82	1.30	27.41	356.33	1.44	41.03	590.83
1.17	15.54	181.18	1.31	28.33	371.12	1.45	42.07	610.01
1.18	16.44	193.99	1.32	29.26	382.23	1.46	43.12	629.55
1.19	17.35	206.47	1.33	30.20	401.66	1.47	44.17	649.3
1.20	18.25	219.00	1.34	31.14	417.28	1.48	45.22	669.26
1.21	19.16	231.84	1.35	32.10	433.35	1.49	46.27	689.42
1.22	20.07	244.85	1.36	33.06	449.62	1.50	47.33	709.95

Примечание. Для нахождения промежуточного значения используется метод интерполяции.

Приложение 9

СОДЕРЖАНИЕ ГИДРОКСИДА КАЛИЯ В РАСТВОРЕ РАЗЛИЧНОЙ ПЛОТНОСТИ

Плотность раствора, г/см³ (при 20° С)	Содержание гидроксида калия		Плотность раствора, г/см³ (при 20° С)	Содержание гидроксида калия		Плотность раствора, г/см³ (при 20° С)	Содержание гидроксида калия	
	в 100 г, %	г/л		в 100 г, %	г/л		в 100 г, %	г/л
1.09	9.96	108.6	1.23	24.4	299.8	1.37	37.7	515.8
1.10	11.0	121.3	1.24	25.4	314.5	1.38	38.6	532.1
1.11	12.1	134.1	1.25	26.3	329.3	1.39	39.5	548.5
1.12	13.1	147.2	1.26	27.3	344.2	1.40	40.4	565.2
1.13	14.2	160.4	1.27	28.3	359.3	1.41	41.3	581.8
1.14	15.2	173.5	1.28	29.3	374.4	1.42	42.2	598.6
1.15	16.3	187.0	1.29	30.2	389.7	1.43	43.0	615.5
1.16	17.3	200.6	1.30	31.2	405.0	1.44	43.9	632.5
1.17	18.3	214.3	1.31	32.1	420.4	1.45	44.8	649.5
1.18	19.4	228.3	1.32	33.0	436.0	1.46	45.7	666.6
1.19	20.4	242.4	1.33	34.0	451.8	1.47	46.5	684.0
1.20	21.4	256.6	1.34	34.9	467.7	1.48	47.4	701.4
1.21	22.4	270.8	1.35	35.8	483.6	1.49	48.3	718.9
1.22	23.4	282.2	1.36	36.7	499.6	1.50	49.1	736.5

Приложение 10

СОДЕРЖАНИЕ ХЛОРИДА НАТРИЯ В РАСТВОРЕ РАЗЛИЧНОЙ ПЛОТНОСТИ

Плотность раствора, г/см³ (при 20° С)	Содержание хлорида натрия		Плотность раствора, г/см³ (при 20° С)	Содержание хлорида натрия		Плотность раствора, г/см³ (при 20° С)	Содержание хлорида натрия	
	в 100 г, %	г/л		в 100 г, %	г/л		в 100 г, %	г/л
1.005	1	10.05	1.071	10	107.1	1.140	19	217
1.013	2	20.3	1.078	11	118	1.148	20	230
1.020	3	30.6	1.086	12	130	1.156	21	243
1.027	4	41.1	1.093	13	142	1.164	22	256
1.034	5	51.7	1.101	14	154	1.172	23	270
1.041	6	62.5	1.109	15	166	1.180	24	283
1.049	7	73.4	1.116	16	179	1.189	25	297
1.056	8	84.5	1.124	17	191	1.197	26	311
1.063	9	95.6	1.132	18	204	1.200	26.4	318

Приложение 11

СОДЕРЖАНИЕ ХЛОРИДА КАЛЬЦИЯ В РАСТВОРЕ РАЗЛИЧНОЙ ПЛОТНОСТИ

Плотность раствора, г/см³	Содержание хлорида кальция		Плотность раствора, г/см³	Содержание хлорида кальция	
	в 100 г, %	г/л		в 100 г, %	г/л
1.077	9.29	100	1.249	27.22	340
1.098	10.98	120	1.263	28.50	360
1.107	12.65	140	1.277	29.76	380
1.123	14.25	160	1.291	30.99	400
1.137	15.83	180	1.304	32.21	420
1.151	17.88	200	1.313	33.39	440
1.166	18.87	220	1.332	34.54	460
1.181	20.32	240	1.346	35.66	480
1.197	21.72	260	1.360	36.76	500
1.209	23.16	280	1.373	37.87	520
1.223	24.53	300	1.386	38.97	540
1.236	25.89	320	1.400	39.86	560

Приложение 12

СОДЕРЖАНИЕ МИН-1, ХЛОРИДА КАЛИЯ И ИОНОВ КАЛИЯ В РАСТВОРЕ МИН-1

Плотность раствора, г/см³	Содержание МИН-1		Содержание KCl		Содержание ионов K^+, г/л
	в 100 г, %	г/л	в 100 г, %	г/л	
1.02	4.1	41.2	2.9	29.4	15.41
1.04	7.3	76.3	5.1	53.4	28.0
1.06	11.1	117.4	7.7	82.2	43.4
1.08	14.7	158.6	10.3	111.0	58.23
1.10	18.1	199.7	12.7	139.8	73.7
1.12	21.6	241.7	15.1	169.2	88.74
1.13	23.5	262.7	16.3	183.9	96.44
1.14	24.9	284.2	17.4	199.0	104.34
1.15	26.6	306.0	18.6	214.2	112.34
1.16	28.2	328.0	19.8	229.8	120.5
1.17	30.0	351.0	21.0	246.0	129.0

Примечание. Таблицу можно применять и при использовании сильвина.

Приложение 13

СОДЕРЖАНИЕ БИШОФИТА, ХЛОРИДА МАГНИЯ И ИОНОВ МАГНИЯ В РАСТВОРЕ ТЕХНИЧЕСКОГО БИШОФИТА РАЗЛИЧНОЙ ПЛОТНОСТИ

Плотность раствора, г/см^3	Содержание $MgCl_2 \cdot 6H_2O$			Содержание $MgCl_2$ (обезвоженный бишофит)			Содержание ионов Mg, г/л
	в 100 г, %	г/л раствора	г/л воды	в 100 г, %	г/л раствора	г/л воды	
1.04	10	104	110	5.0	49	50	12.4
1.05	13	137	180	6.0	64	64	16.4
1.06	15	159	220	7.0	74	75	19
1.08	20	216	300	9.4	101	100	26.7
1.10	24	262	380	11	123	125	31.3
1.11	26	288	420	12	135	140	34.4
1.12	29	325	490	14.0	152	160	38.9
1.14	34	387	610	16.0	181	190	46.2
1.15	37	431	710	17.5	202	210	51.6
1.16	40	464	800	19	217	230	55.4
1.18	43	507	860	20	236	250	60
1.19	45	535	980	21	251	270	64
1.20	47	564	1070	22	264	280	67.5
1.21	50	605	1200	23	282	300	72
1.22	52	634	1300	24	296	316	75.5
1.23	54	664	1400	25	310	330	79.2
1.24	55	682	1460	26	321	350	81.9
1.25	57	719	1580	27	337	370	86
1.26	60	756	1800	28	356	390	91
1.27	62	787	1960	29	372	410	95
1.28	64	819	2130	30	382	430	97.5
1.29	65	844	2230	30.7	395	440	101
1.30	67	871	2430	31.6	411	460	105
1.31	69	904	2670	32.3	424	480	108.2
1.32	71	936	2940	33.0	438	490	112
1.33	71.2	946	2960	33.3	443	500	113.2
1.335	71.8	959	3060	33.6	449	510	114.7

Пояснение к приложению 13

В практической деятельности расход кристаллогидрата, как правило, пересчитывается на безводное вещество, так как кристаллизационная вода дополнительно разбавляет раствор, что можно показать на примерах.

Пример 1. Определить расход бишофита ($MgCl_2 \cdot 6H_2O$) для приготовления 100 г раствора 20%-ной концентрации в пересчете на безводный $MgCl_2$.

Решение. Находим молекулярные массы бишофита и безводного хлорида магния.

M_1 бишофита = 203.31

M безводного $MgCl_2$ = 95.22

Расход бишофита определяется по пропорции:

M_1 бишофита — $MMgCl_2$

C_1 бишофита — $CMgCl_2$ отсюда:

$$C_1 = \frac{M_1}{M} \cdot C = \frac{203.3 \cdot 1}{95.22} C \approx 43\ \%,$$

где C_1 — концентрация бишофита, % (масс);

C — концентрация безводного хлорида магния (20% масс).

Таким образом, расход бишофита составляет 43 % (масс), т.е. для приготовления 100 г. раствора указанной концентрации расход безводного $MgCl_2$ составит 20 г, а бишофита — 43 г.

Если же известен расход бишофита (43%), то по молекулярным массам можно найти концентрацию безводного хлорида магния, используя пропорцию

$MMgCl_2$ — M_1 бишофита

$CMgCl_2$ — C_1 бишофита, отсюда:

$$CMgCl_2 = \frac{M}{M_1} \cdot C_1 = \frac{95.22}{203.3} \cdot 43 \approx 20\%$$

Эти и другие зависимости содержания бишофита и безводного хлорида магния можно определить по приложению 13.

Пример 2. Рассчитать содержание безводного хлорида магния и бишофита в 100 мл (в 1 л) раствора при его плотности 1.18 г/см^3.

Решение. При заданной плотности по таблице находим концентрацию безводного $MgCl_2$, соответствующую 20% (масс), и путем умножения на плотность определяем его содержание в 100 мл (в 1 л) раствора:

$\rho \cdot C = 1.18 \cdot 20 = 23.6$ г/100 мл или 236 г/л.

Аналогично находим концентрацию бишофита по приложению 13, соответствующую 43 % (масс), и путем умножения на плотность определяем его содержание в 100 мл (или в 1 л) раствора:

$1.18 \cdot 43 = 50.7$ г/100 мл или 507 г/л.

Пример 3. Определить расход безводного $MgCl_2$ и бишофита на 100 г воды для получения раствора 20%-ной концентрации безводного $MgCl_2$.

Решение. Находим содержание воды в 100 г раствора, где содержится 20 г $MgCl_2$: 100 г - 20 г = 80 г воды, значит на:

80 г воды — 20 г $MgCl_2$

100 г воды — х г $MgCl_2$

$$MgCl_2 = \frac{100 \cdot 20}{80} = 25 \text{ г},$$

т.е. на 100 г воды нужно добавить 25 г безводного $MgCl_2$, что будет соответствовать его 20%-ной концентрации.

По таблице находим, что в 20%-ном растворе хлорида магния содержится 43 % бишофита.

Пример 4. Согласно приложения 1 при 20° С расход безводного $MgCl_2$ на 100 г растворителя составляет 54.5 г. Требуется рассчитать количество водного $MgCl_2 \cdot 6H_2O$, чтобы в нем содержалось безводного $MgCl_2$ — 54.5 г.

Решение.

$MgCl_2 \cdot 6H_2O = 203.31$; $MgCl_2 = 95.22$ — молекулярные массы.

Отсюда в 203.31 г содержится 95.22 г, а в Х водного — 54.5 г безводного;

х = 116.36 г водного $MgCl_2 \cdot 6H2O$

Это значит, что в 116.36 г водного бишофита содержится 54.5 г безводного $MgCl_2$, а остальное приходится на кристализационную воду 116.36 - 54.5 = 61.85 г, т.е. с учетом кристализационной воды необходимо добавить к 116.36 г 38.15 г воды, чтобы получился насыщенный раствор, или записать в виде пропорции:

116.35г $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ — растворяем в 38.15 г H_2O

х — 100г H_2O,

$$\text{Отсюда } X = \frac{116 \cdot 35 \cdot 100}{38.15} = 306 \text{ г } MgCl_2 \cdot 6H_2O$$

Для расчета безводного вещества из водного, решается обратная задача.

Данную методику можно использовать при расчете любого кристаллогидрата.

СОДЕРЖАНИЕ НЕКОТОРЫХ ВЕЩЕСТВ В РАСТВОРАХ РАЗЛИЧНОЙ ПЛОТНОСТИ

содержание %, масс.	$AlCl_3$ при 20°C		$BaCl_2$ при 20°C		$FeCl_2$ при 20°C		$FeCl_3$ при 20°C		KCl при 20°C		$ZnCl_2$ при 20°C		K_2CrO_4 при 18°C	
	содержание, г/л	плотность, г/см^3	содержание, г/л	плотность, г/см^3	содержание, г/л	плотность, г/см^3	содержание, г/л	плотность, г/см^3	содержание, г/л	плотность, г/см^3	содержание, г/л	плотность, г/см^3	содержание, г/л	плотность, г/см^3
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
2	20.32	1.016	20.3	1.016	20.3	1.016	20.3	1.015	20.2	1.011	20.3	1.017	20.3	1.015
4	41.37	1.034	41.4	1.034	41.4	1.035	41.3	1.032	41.0	1.024	43.0	1.035	41.2	1.031
6	63.15	1.053	63.2	1.053	63.2	1.054	62.9	1.049	62.2	1.037	63.2	1.053	62.7	1.045
8	85.69	1.071	85.8	1.072	85.8	1.073	85.4	1.067	84.0	1.050	85.8	1.072	85.2	1.065
10	109.00	1.09	109.2	1.092	109.2	1.092	108.5	1.085	106.3	1.063	109.0	1.09	108.2	1.082
12	133.10	1.109	133.6	1.113	133.6	1.113	132.5	1.104	129.5	1.079	133.0	1.108	120.0	1.000
14	158.00	1.129	158.8	1.134	158.8	1.134	157.2	1.123	152.6	1.090	157.9	1.128	156.5	1.118
16	183.80	1.149	185.0	1.156	184.8	1.155	182.7	1.142	176.6	1.104	183.5	1.147	181.9	1.137
18	–	–	212.2	1.179	211.9	1.177	209.2	1.162	201.2	1.118	209.9	1.166	208.1	1.156
20	–	–	240.6	1.203	240.0	1.200	236.4	1.182	226.4	1.132	237.4	1.187	235.0	1.175
22	–	–	269.9	1.227	268.6	1.221	264.4	1.202	252.3	1.47	–	–	–	–
24	–	–	300.7	1.253	297.6	1.240	–	–	278.9	1.162	–	–	291.6	1.215
25	–	–	–	–	315.0	1.260	308.5	1.234	–	–	309.5	1.238	–	–
26	–	–	332.5	1.279	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
28	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	352.0	1.257
30	–	–	–	–	–	–	387.3	1.291	–	–	387.9	1.293	383.4	1.278
32	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	416.3	1.301
35	–	–	–	–	–	–	473.6	1.353	–	–	–	–	–	–

Продолжение приложения 14

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
40	–	–	–	–	–	–	566.8	1.417	–	–	566.8	1.417	558.4	1.396
45	–	–	–	–	–	–	668.3	1.485	–	–	–	–	–	–
50	–	–	–	–	–	–	775.5	1.551	–	–	784.0	1.568	–	–
60	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	1049.4	1.749	–	–
70	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	1373.4	1.962	–	–

	$KAl(SO_4)_2$ при 19°C		K_2SO_4 при 20°C		Na_2SO_4 при 20°C		$MgSO_4$ при 20°C		$Al_2(SO_4)_3$ при 18°C		$FeSO_4$ при 18°C		$Fe_2(SO_4)_3$ при 17,5°C	
содержание %, масс.	содержание, г/л	плотность, г/см^3	содержание, г/л	плотность, г/см^3	содержание, г/л	плотность, г/см^3	содержание, г/л	плотность, г/см^3	содержание, г/л	плотность, г/см^3	содержание, г/л	плотность, г/см^3	содержание, г/л	плотность, г/см^3
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
2	20.3	1.017	20.3	1.014	20.3	1.016	20.4	1.019	20.4	1.019	20.4	1.018	20.3	1.016
4	41.5	1.037	41.2	1.031	43.0	1.035	41.6	1.039	41.6	1.040	41.5	1.038	41.3	1.033
6	63.4	1.056	62.8	1.047	63.2	1.054	63.6	1.060	63.7	1.061	63.5	1.058	63.0	1.050
8	–	–	85.1	1.064	–	–	86.6	1.082	86.6	1.083	86.2	1.078	85.4	1.067
10	–	–	108.1	1.081	–	–	110.3	1.103	110.5	1.105	110.0	1.100	108.4	1.084
12	–	–	–	–	–	–	135.1	1.126	135.5	1.129	134.6	1.122	132.4	1.103
10	–	–	–	–	–	–	160.7	1.148	161.3	1.152	160.2	1.144	159.7	1.141
16	–	–	–	–	–	–	187.5	1.172	188.2	1.176	186.9	1.168	–	–
18	–	–	–	–	–	–	215.3	1.196	216.2	1.201	214.2	1.190	–	–
20	–	–	–	–	–	–	244.0	1.220	245.2	1.226	242.8	1.214	236.2	1.181
22	–	–	–	–	–	–	273.9	1.245	275.4	1.252	–	–	–	–
24	–	–	–	–	–	–	304.8	1.270	306.7	1.278	–	–	–	–

Продолжение приложения 14

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
25	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	310.3	1.241
26	–	–	–	–	–	–	337.0	1.296	339.6	1.306	–	–	–	–
28	–	–	–	–	–	–	–	–	373.2	1.333	–	–	–	–
30	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	392.1	1.307
35	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	481.6	1.376
40	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	579.6	1.449
50	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	806.5	1.613

	$NaHCO_3$ при 18°C		$KHCO_3$ при 15°C		K_2CO_3 при 20°C		K_2SiO_3 при 20°C		$K_2Cr_2O_7$ при 20°C		Na_2CrO_4 при 20°C		$Na_2Cr_2O_7$ при 18°C	
содержание %, масс.	содержание, г/л	плотность, г/см^3	содержание, г/л	плотность, г/см^3	содержание, г/л	плотность, г/см^3	содержание, г/л	плотность, г/см^3	содержание, г/л	плотность, г/см^3	содержание, г/л	плотность, г/см^3	содержание, г/л	плотность, г/см^3
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
2	20.3	1.013	20.2	1.012	20.3	1.016	20.3	1.016	20.2	1.012	20.3	1.016	20.26	1.013
4	41.1	1.028	41.0	1.026	41.4	1.034	41.4	1.035	41.0	1.026	41.4	1.034	41.08	1.027
6	62.6	1.043	62.4	1.040	63.2	1.053	63.2	1.054	62.5	1.041	63.2	1.053	62.46	1.041
8	84.6	1.058	84.2	1.053	85.8	1.072	85.8	1.073	84.4	1.055	85.8	1.072	84.48	1.056
10	–	–	106.7	1.067	109.0	1.090	109.2	1.092	107.0	1.070	109.1	1.091	107.00	1.07
12	–	–	–	–	133.1	1.109	133.4	1.112	130.3	1.086	133.3	1.111	130.08	1.084
14	–	–	–	–	158.1	1.129	158.6	1.133	–	–	158.3	1.131	153.72	1.098
15	–	–	–	–	170.9	1.139	–	–	–	–	–	–	–	–
16	–	–	–	–	183.8	1.149	184.5	1.153	–	–	184.3	1.152	177.92	1.112
18	–	–	–	–	210.4	1.169	211.5	1.175	–	–	211.1	1.173	202.68	1.126

Продолжение приложения 14

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
20	–	–	–	–	238.0	1.190	239.2	1.196	–	–	238.8	1.194	227.80	1.139
22	–	–	–	–	266.4	1.211	267.7	1.217	–	–	267.5	1.216	253.66	1.153
24	–	–	–	–	295.7	1.232	297.8	1.241	–	–	297.1	1.238	279.84	1.166
26	–	–	–	–	325.8	1.253	328.4	1.263	–	–	327.9	1.261	306.54	1.179
28	–	–	–	–	357.3	1.276	360.6	1.288	–	–	–	–	334.04	1.193
30	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	362.1	1.207
35	–	–	–	–	474.3	1.355	–	–	–	–	–	–	435.4	1.244
36	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
40	–	–	–	–	565.6	1.414	–	–	–	–	–	–	511.60	1.279
44	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
45	–	–	–	–	664.2	1.476	–	–	–	–	–	–	590.40	1.312
50	–	–	–	–	770.0	1.540	–	–	–	–	–	–	671.00	1.342
53	–	–	–	–	830.5	1.567	–	–	–	–	–	–	–	–

Приложение 15

СОДЕРЖАНИЕ АЛЮМИНАТА НАТРИЯ В РАСТВОРЕ РАЗЛИЧНОЙ ПЛОТНОСТИ ПРИ КАУСТИЧЕСКОМ МОДУЛЕ, РАВНОМ 2

Плотность,	Содержание алюмината		Плотность,	Содержание алюмината	
г/см^3	в 100 г, %	г/л	г/см^3	в 100 г, %	г/л
1.045	4	41.8	1.230	20	246.0
1.065	6	63.9	1.255	22	276.1
1.087	8	86.96	1.283	24	307.92
1.108	10	110.3	1.310	26	340.6
1.133	12	135.96	1.335	28	379.8
1.153	14	161.42	1.360	30	408.0
1.178	16	188.48	1.385	32	443.2
1.205	18	216.9	1.410	34	479.4

Приложение 16

СОДЕРЖАНИЕ СУХОЙ ССБ В РАСТВОРЕ РАЗЛИЧНОЙ ПЛОТНОСТИ

Плотность,	Содержание сухой ССБ		Плотность,	Содержание сухой ССБ	
г/см^3	в 100 г, %	г/л	г/см^3	в 100 г, %	г/л
1.05	10.0	105	1.22	40.2	490
1.10	20.0	220	1.23	42.0	517
1.12	23.6	264	1.24	43.4	538
1.14	27.4	312	1.25	45.0	562
1.16	31.0	360	1.26	46.5	586
1.18	34.0	401	1.27	48.1	611
1.19	35.6	424	1.28	49.7	636
1.20	37.1	445	1.29	51.3	662
1.21	38.6	467	1.30	52.6	684

Притложение 17

РАСХОД ХИМРЕАГЕНТОВ ДЛЯ СВЯЗЫВАНИЯ ИОНОВ Ca^{2+} И Mg^{2+}

Содержание Ca^{2+} в фильтрате, %		Добавки реагентов для связывания ионов Ca^{2+}, %			
Ca^{2+}	$CaCl_2$	кальцинированная сода Na_2CO_3	тринатрийфосфат Na_3PO_4	гидрофосфат натрия Na_2HPO_4	гексаметафосфат натрия $Na_6P_6O_{18}$
0.05	0.14	0.13	0.14	0.18	0.25
0.07	0.19	0.18	0.19	0.25	0.35
0.09	0.25	0.24	0.24	0.32	0.46
0.10	0.28	0.26	0.27	0.35	0.51
0.12	0.33	0.32	0.33	0.43	0.61
0.14	0.39	0.37	0.38	0.50	0.71
0.16	0.44	0.42	0.44	0.57	0.81
0.18	0.50	0.48	0.49	0.64	0.92
0.20	0.55	0.53	0.54	0.71	1.02
0.22	0.61	0.58	0.60	0.78	1.12
0.24	0.66	0.63	0.65	0.85	1.22
0.26	0.72	0.69	0.70	0.92	1.32
0.28	0.78	0.74	0.76	0.99	1.43
0.30	0.83	0.80	0.81	1.06	1.53
0.32	0.89	0.85	0.87	1.13	1.63
0.34	0.94	0.90	0.92	1.20	1.73
0.36	1.00	0.95	0.98	1.30	1.83
0.38	1.05	1.00	1.03	1.35	1.94
0.40	1.11	1.06	1.08	1.41	2.04
0.42	1.16	1.11	1.13	1.49	2.14
0.44	1.22	1.16	1.19	1.56	2.24
0.45	1.25	1.19	1.22	1.60	2.30

Содержание Mg^{2+} в фильтрате, %		Добавки реагентов для связывания ионов Mg^{2+}, %			
Mg^{2+}	$MgCl_2$	кальцинированная сода Na_2CO_3	тринатрийфосфат Na_3PO_4	гидрофосфат натрия Na_2HPO_4	гексаметафосфат натрия $Na_6P_6O_{18}$
0.05	0.19	0.22	0.22	0.29	0.42
0.07	0.27	0.30	0.31	0.40	0.59
0.09	0.35	0.39	0.40	0.52	0.76
0.10	0.39	0.44	0.45	0.58	0.84
0.12	0.47	0.53	0.54	0.70	1.01
0.14	0.55	0.62	0.63	0.82	1.18
0.16	0.62	0.70	0.72	0.93	1.34
0.18	0.71	0.79	0.81	1.05	1.51
0.20	0.78	0.88	0.90	1.17	1.68
0.22	0.86	0.97	0.99	1.28	1.85
0.24	0.94	1.05	1.08	1.40	2.02
0.26	1.02	1.14	1.17	1.52	2.18
0.28	1.10	1.23	1.26	1.64	2.35
0.30	1.17	1.32	1.35	1.75	2.52
0.32	1.25	1.41	1.44	1.87	2.69
0.34	1.33	1.49	1.53	1.99	2.86
0.36	1.41	1.58	1.62	2.10	3.02
0.38	1.49	1.67	1.71	2.22	3.19
0.40	1.56	1.76	1.80	2.34	3.36
0.42	1.64	1.85	1.89	2.45	3.53
0.44	1.72	1.94	1.98	2.56	3.70
0.45	1.76	1.98	2.02	2.63	3.78

Пояснение к приложению 17

При попадании в буровой раствор поливалентных солей (в основном Ca^{2+} и Mg^{2+}) ухудшается его качество и при этом у многих химреагентов снижается или теряется эффективность обработки. Поэтому для восстановления качества раствора необходимо в первую очередь удалить двухвалентные катионы из фильтрата путем перевода их в нерастворимое соединение.

Чаще всего для связывания Ca^{2+} и Mg^{2+} применяют кальцинированную соду (Na_2CO_3), триполифосфат натрия (Na_2PO_4), иногда гексаметафосфат натрия ($Na_6P_6O_{18}$) и гидрофосфат натрия (Na_2HPO_4), добавку которых рассчитывают по содержанию двухвалентных ионов в фильтрате.

Пример. Пусть в фильтрате определено комплексометрическим методом содержание Ca^{2+} = 0.05% и Mg^{2+} = 0.07%. С помощью переводных коэффициентов «К» определяем содержание двухвалентных солей.

Продолжение пояснения к прил. 17

$CaCl_2 = Ca^{2+} \cdot K = 0.05\% \cdot 2.769 = 0.14\%$ $K = \frac{\text{М.м. } CaCl_2}{\text{М.м. } Ca^{2+}}$

$MgCl_2 = Mg^{2+} \cdot K = 0.07\% \cdot 3.916 = 0.27\%$ $K = \frac{\text{М.м. } MgCl_2}{\text{М.м. } Mg^{2+}}$

Определяем расход кальцинированной соды для связывания Ca^{2+} и Mg^{2+}.

Составляем реакции и находим молекулярные массы.

$CaCl_2 + Na_2CO_3 \rightarrow CaCO_3\downarrow + 2NaCl$

М.м. $CaCl_2 = 40+35.5 \cdot 2=111$г

М.м. $Na_2CO_3 = 23 \cdot 2 + 12 + 16.3 = 106$ г

$MgCl_2 + Na_2CO_3 \rightarrow MgCO_3\downarrow + 2NaCl$

М.м. $MgCl_2 = 24+35.5 \cdot 2 = 94$ г

М.м. $Na_2CO_3 = 106$ г

Вычисляем добавку кальцинированной соды для связывания ионов Ca^{2+}

40 г Ca^{2+} — 106 г Na_2CO_3

0.05 г Ca^{2+} — X г Na_2CO_3 X = 0.13 г, или 0.13%

Вычисляем добавку кальцинированной соды для связывания ионов Mg^{2+}.

24гMg^{2+} — 106 г Na_2CO_3

0.07 г Mg^{2+} — X г Na_2CO_3 X = 0.3 г, или 0.3% Na_2CO_3

Добавки кальцинированной соды можно определить по содержанию солей $CaCl_2$ и $MgCl_2$.

Для связывания Ca^{2+}:

111г $CaCl_2$ — 106 г Na_2CO_3

0,14% $CaCl_2$ — X % Na_2CO_3 X = 0.13 г, или 0.13% Na_2CO_3

Для связывания Mg^{2+}:

94г $MgCl_2$ — 106г Na_2CO_3

0,27 г $MgCl_2$ — X % Na_2CO_3 X = 0.3 г, или 0.3% Na_2CO_3

Общая добавка кальцинированной соды с содержанием в фильтрате Ca^{2+} = 0.05%; Mg^{2+} = 0.07% составит 0.13% + 0.3% = 0.43% Na_2CO_3.

Количественная добавка кальцинированной соды равна примерно содержанию двухвалентных солей.

Таким же образом рассчитываются и добавки фосфатов.

Приложение 18

СОДЕРЖАНИЕ ГКЖ-11Н В РАСТВОРЕ РАЗЛИЧНОЙ ПЛОТНОСТИ

Плотность, г/см^3	Содержание ГКЖ-11Н		Плотность, г/см^3	Содержание ГКЖ-11Н	
	в 100г,%	г/л		в 100г.,%	г/л
1.006	1	10	1.076	12	129
1.012	2	20	1.088	14	152
1.019	3	31	1.101	16	176
1.025	4	41	1.114	18	204
1.013	5	52	1.127	20	226
1.038	6	62	1.139	22	252
1.044	7	73	1.151	24	276
1.050	8	84	1.164	26	303
1.057	9	95	1.177	28	329
1.063	10	106	1.190	30	357

Приложение 19

СОДЕРЖАНИЕ СУПЕРПЛАСТИФИКАТОРА С-3К В РАСТВОРЕ РАЗЛИЧНОЙ ПЛОТНОСТИ

Плотность, г/см^3	Содержание С-3К		Плотность, г/см^3	Содержание С-3К	
	в 100 г, %	г/л		в 100 г, %	г/л
1.02	5	51.0	1.15	31	356.5
1.04	9	93.6	1.16	33	382.8
1.08	10	108.0	1.18	25	413.0
1.09	20	218.0	1.20	39	468.0
1.11	23	255.3	1.21	41	496.1
1.12	26	291.2	1.23	44	541.2
1.14	27	307.8			

Приложение 20

СОДЕРЖАНИЕ СОЛЯНОЙ И СЕРНОЙ КИСЛОТ В РАСТВОРЕ РАЗЛИЧНОЙ ПЛОТНОСТИ

Содержание	HCl		H_2SO_4	
в 100 г, %	содержание г/л	плотность, г/см^3	содержание г/л	плотность, г/см^3
2	20.2	1.008	20.24	1.012
4	40.7	1.018	41.00	1.025
6	61.7	1.028	62.31	1.038
8	83.0	1.038	84.18	1.052
10	104.7	1.047	106.6	1.066
12	126.8	1.057	129.6	1.08
14	149.5	1.068	153.3	1.095
16	172.5	1.078	177.5	1.109
18	195.8	1.088	202.3	1.124
20	219.6	1.098	227.9	1.139
22	243.8	1.108	254.1	1.155
24	268.6	1.119	280.9	1.17
26	293.5	1.129	308.4	1.186
28	318.9	1.139	336.6	1.202
30	344.7	1.149	365.6	1.219
32	370.9	1.159	395.2	1.235
34	397.5	1.169	425.7	1.252
36	424.4	1.179	456.6	1.268
38	451.4	1.188	488.5	1.286
40	479.2	1.198	521.1	1.303
45	–	–	606.4	1.348
50	–	–	697.5	1.395
55	–	–	794.8	1.445
60	–	–	898.8	1.498
65	–	–	1010.0	1.553
70	–	–	1127.0	1.611
75	–	–	1252.0	1.669
80	–	–	1382.0	1.727
85	–	–	1512.0	1.779
90	–	–	1633.0	1.814
95	–	–	1742.0	1.8310
100	–	–	1831.0	1.8305

ТЕМПЕРАТУРА ЗАМЕРЗАНИЯ РАСТВОРОВ NaCl, $MgCl_2$, $CaCl_2$

Плотность, г/см^3 (при15°С)	Содержание NaCl, г			Содержание $MgCl_2$, г			Содержание $CaCl_2$, г		
	в 100 г раствора	в 100 г воды	температура замерзания, °С	в 100 г раствора	в 100 г воды	температура замерзания, °С	в 100 г раствора	в 100 г воды	температура замерзания, °С
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1.01	1.5	1.5	-0.9	1.4	1.4	-0.7	1.3	1.3	-0.6
1.02	2.9	3.0	-1.8	2.6	2.7	-1.4	2.5	2.6	-1.2
1.03	4.3	4.5	-2.6	3.7	3.9	-2.2	3.6	3.7	-1.8
1.04	5.6	5.9	-3.5	4.9	5.2	-3.1	4.8	5.0	-2.4
1.05	7.0	7.5	-4.4	6.1	6.5	-4.0	5.9	6.3	-3.0
1.06	8.3	9.0	-5.4	7.2	7.8	-5.0	7.1	7.6	-3.7
1.07	9.6	10.6	-6.4	8.3	9.1	-6.0	8.3	9.0	-4.4
1.08	11.0	12.3	-7.5	9.4	10.4	-7.2	9.4	10.4	-5.2
1.09	12.2	14.0	-8.6	10.5	11.7	-8.7	10.5	11.7	-6.1
1.10	13.6	15.7	-9.8	11.6	13.1	-10.3	11.5	13.0	-7.1
1.11	14.9	17.5	-11.0	12.7	14.5	-12.3	12.6	14.4	-8.1
1.12	16.2	19.3	-12.2	13.8	16.0	-14.5	13.7	15.9	-9.1
1.13	17.5	21.2	-13.6	14.9	17.5	-17.1	14.7	17.3	-10.2
1.14	18.8	23.1	-15.1	16.0	19.1	-19.9	15.8	18.8	-11.4
1.15	20.0	25.0	-16.0	17.0	20.5	-22.9	16.8	20.2	-12.7
1.16	21.2	26.9	-18.2	18.0	22.0	-26.0	17.8	21.7	-14.2
1.17	22.4	29.0	-20.0	19.1	23.6	-29.1	18.9	23.3	-15.7
1.175	23.1	30.1	-21.2	–	–	–	–	–	–
1.18	–	–	–	20.1	25.2	-32.2	19.9	24.9	-17.4

Продолжение приложения 21

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1.184	–	–	–	20.6	25.9	-33.6	–	–	-
1.19	–	–	–	–	–	–	20.9	26.5	-19.2
1.20	–	–	–	–	–	–	21.9	28.0	-21.2
1.21	–	–	–	–	–	–	22.8	29.6	-23.3
1.22	–	–	–	–	–	–	23.8	31.2	-25.7
1.23	–	–	–	–	–	–	24.7	32.9	-28.3
1.24	–	–	–	–	–	–	25.7	34.6	-31.2
1.25	–	–	–	–	–	–	26.6	36.2	-34.6
1.26	–	–	–	–	–	–	27.5	37.9	-38.6
1.27	–	–	–	–	–	–	28.4	39.7	-43.6
1.28	–	–	–	–	–	–	29.4	41.6	-50.1
1.285	–	–	–	–	–	–	29.9	42.7	-55.0

Приложение 22

ВЫСУШИВАНИЕ ЖИДКОСТЕЙ И ГАЗОВ ОТ ВОДЫ

Газы	Высушивающее вещество	Жидкости	Высушивающее вещество
Газы, содержащие воду и ее пары	$CuSO_4$ (безводный)	Альдегиды	$CaCl_2$, $Mg(ClO_4)_2$
	$CaCl_2$ (безводный)	Амины	NaOH, KOH, K_2CO_3
	$ZnCl_2$ (в палочках)	Гидразины	K_2CO_3
	$Ba(ClO_4)_2$ (безводный)	Кетоны	K_2CO_3, $CaCl_2$, $Mg(ClO_4)_2$ — для высших кетонов
	$Mg(ClO_4)_2 \cdot 3H_2O$		
	$Mg(ClO_4)_2$ (безводный)	Кислоты	Na_2SO_4
	NaOH (в палочках)	Нитрилы	K_2CO_3
	KOH	Нитросоединения	$CaCl_2$, Na_2SO_4, $Mg(ClO_4)_2$
	Силикагель		
	$CaSO_4$ (безводный)	Основания	KOH, K_2CO_3, BaO
	CaO	Сероуглерод	$CaCl_2$, $Mg(ClO_4)_2$
		Спирты	K_2CO_3, $CuSO_4$, CaO, Na_2SO_4
		Углеводороды	$CaCl_2$, Na, CaC_2, $Mg(ClO_4)_2$
		Галогенпроизводные	$CaCl_2$, $Mg(ClO_4)_2$
		Фенолы	Na_2SO_4
		Эфиры простые	$CaCl_2$, Na, CaC_2, K_2CO_3, $Mg(ClO_4)_2$
		Эфиры сложные	Na_2SO_4, $CaCl_2$, $Mg(ClO_4)_2$

Приложение 23

ПРОДОЛЖИТЕЛЬНОСТЬ ОДНОГО ЦИКЛА (в ч-мин.) ЦИРКУЛЯЦИИ БУРОВОГО РАСТВОРА В СКВАЖИНЕ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ЕЕ ГЛУБИНЫ, ДИАМЕТРА И ПОДАЧИ НАСОСА

Глубина м	Подача насоса, л/с							
	15-20				20-30			
	Диаметр скважины, мм							
	552	400	298	197	552	400	298	197
200	0-50	0-25	0-16	0-7	0-40	0-20	0-12	0-5
200-400	1-40	0-50	0-30	0-14	1-20	0-40	0,25	0-10
400-600	2-40	1-20	0-40	0-20	2-00	1-00	0,35	1-15
600-800	3-30	1-30	1-00	0-25	2-40	1-20	0,45	0-20
800-1000	4-30	2-20	1-20	0-30	4-20	1-40	1-00	0-25
1000-1500		3-30	2-00	0-50		2-40	1-30	0-35
1500-2000		4-40	2-40	1-10		3-30	2-00	0-50
2000-2500		5-50	3-20	1-20		4-20	2-30	1-10
2500-3000		7-00	4-00	1-40		5-10	3-00	1-20
3000-3500			4-40	2-00			3-30	1-30
3500-4000			5-20	2-10			4-00	1-40
4000-5000				2-40				2-20
5000-6000				3-20				2-40
Глубина, м	Подача насоса, л/с							
	30-40				40-50			
	Диаметр скважины, мм							
	552	400	298	197	552	400	298	197
200	0-25	0-14	0-8	0-4	0-20	0-11	0-6	0-3
200-400	0-50	0-28	0-16	0-7	0-41	0-21	0-14	0-5
400-600	1-20	0-40	0-24	0-10	1-00	0-30	0-18	0-8
600-800	1-40	0-50	0-30	0-14	1-20	0-40	0-24	0-10
800-1000	2-10	1-10	0-40	0-17	1-40	0-50	0-30	0-15
1000-1500		1-40	1-00	0-25		1-10	0-45	0-20
1500-2000		2-20	1-20	0-35		1-50	1-00	0-25
2000-2500		2-50	1-40	0-40		2-20	1-10	0-30
2500-3000		3-30	2-00	0-50		2-45	1-20	0-40
3000-3500			2-20	1-00			1-40	0-45
3500-4000			2-40	1-10			2-00	0-50
4000-5000				1-20				1-00
5000-6000				1-40				1-20

Примечание. Время одного цикла можно определить по формуле T=V/Q (где V - объем циркулирующего раствора, $м^3$; Q - подача насоса, $м^3$/мин.)

ОБЪЕМ ЖИДКОСТИ, НЕОБХОДИМЫЙ ДЛЯ ДОЛИВА В СКВАЖИНУ ПРИ ПОДЪЕМЕ БУРИЛЬНОЙ КОЛОННЫ (БЕЗ ОБРАТНОГО КЛАПАНА), ПРИБЛИЗИТЕЛЬНО, м^3

Длина бурильной колонны,м	Диаметр бурильных труб, мм					Длина бурильной колонны, м	Диаметр бурильных труб, мм				
	168	140	114	89	73		168	140	114	89	73
50	0.35	0.28	0.18	0.14	0.10	1600	11.2	8.8	5.9	4.3	3.4
100	0.70	0.55	0.37	0.27	0.21	1700	11.9	9.3	6.3	4.6	3.6
200	1.40	1.10	0.74	0.54	0.42	1800	12.6	9.9	6.7	4.9	3.8
300	2.10	1.16	1.10	0.81	0.63	1900	13.3	10.5	7.0	5.1	4.0
400	2.80	2.20	1.50	1.10	0.84	2000	14.0	11.0	7.4	5.4	4.2
500	3.50	2.70	1.80	1.30	1.10	2200	15.4	12.1	8.1	5.9	4.6
600	4.20	3.30	2.20	1.60	1.30	2400	16.8	13.2	8.9	6.5	5.0
700	4.90	3.80	2.60	1.90	1.50	2600	17.2	14.3	9.6	7.0	5.5
800	5.60	4.40	3.00	2.20	1.70	2800	18.9	15.4	10.4	7.6	5.9
900	6.30	4.90	3.30	2.40	1.90	3000	21.0	16.5	11.1	8.1	6.3
1000	7.00	5.50	3.70	2.70	2.10	3200	22.4	17.6	11.8	8.6	6.7
1100	7.70	6.00	4.10	3.00	2.30	3400	23.8	18.7	12.5	9.2	7.1
1200	8.40	6.60	4.40	3.20	2.50	3600	25.2	19.8	13.3	9.7	7.6
1300	9.10	7.20	4.70	3.50	2.70	3800	27.6	20.9	14.0	10.3	8.0
1400	9.80	7.70	5.20	3.80	2.90	4000	28.0	22.0	14.8	10.8	8.4
1500	10.50	8.20	5.60	4.10	3.40	5000	35.0	27.5	18.5	13.5	10.5

Приложение 25

ОБЪЕМ* 1м СКВАЖИНЫ

Диаметр долота, мм	Объем 1м скважины, м^3	Диаметр долота, мм	Объем 1м скважины, м^3	Диаметр долота, мм	Объем 1м скважины, м^3
93.0	0.0068	187.3**	0.0275	349.2	0.0957
98.4	0.0076	190.5	0.0285	393.7	0.1217
112.0	0.0098	212.7**	0.0355	444.5	0.1551
120.6	0.0114	215.9	0.0366	490.0	0.1885
132.0	0.0137	244.5	0.0469	540.0	0.2289
139.7	0.0153	269.9	0.0572	590.0	0.2733
151.0	0.0179	295.3	0.0684	640.0	0.3215
161.0	0.0203	320.0	0.0804		

Примечание. * — Теоретический объем увеличивается на коэффициент кавернозности.
** — Диаметр бурголовок.

Приложение 26

ОБЪЕМЫ 1м ВНУТРЕННЕГО ПРОСТРАНСТВА И МЕТАЛЛА БУРИЛЬНЫХ ТРУБ

Диаметр труб, мм	Толщина стенки, мм	Объем, м³		Диаметр труб, мм	Толщина стенки, мм	Объем, м³	
		внутренний	металла			внутренний	металла
Высадка труб				114.3	6.0	0.00798	0.0026
42.0	5.0	0.0008	0.0006		7.0	0.0076	0.0029
50.0	5.5	0.0012	0.0008		9.0	0.0073	0.0032
60.3	7.0	0.0016	0.0013		10.0	0.0070	0.0035
	9.0	0.0014	0.0016	127.0	6.0	0.0100	0.0027
63.5	6.0	0.0020	0.0011		7.0	0.0097	0.0031
73.0	7.0	0.0027	0.0016		9.0	0.0093	0.0034
	9.0	0.0023	0.0020		10.0	0.0090	0.0037
	11.0	0.0020	0.0023		ЛБТ		
88.9	7.0	0.0043	0.0020	108.0	9.0	0.0059	0.0034
	9.0	0.0039	0.0025	114.3	10.0	0.0068	0.0035
	11.0	0.0035	0.0029	129.0	9.0	0.0099	0.0038
101.6	7.0	0.0059	0.0025		11.0	0.0089	0.045
	8.0	0.0056	0.0028	147.0	9.0	0.0129	0.0044
	9.0	0.0054	0.0030		11.0	0.0121	0.0052
	10.0	0.0051	0.0033		13.0	0.0114	0.0060
114.3	7.0	0.0078	0.0028	Зарубежные			
	8.0	0.0075	0.0031	60.3	4.8	0.0020	0.0010
	9.0	0.0072	0.0034		7.1	0.0017	0.0012
	10.0	0.0069	0.0037	73.0	5.5	0.0030	0.0011
	11.0	0.0066	0.0040		9.2	0.0024	0.0018
127.0	7.0	0.0099	0.0031	88.9	6.5	0.0045	0.0017
	8.0	0.0095	0.0034		9.4	0.0039	0.0023
	9.0	0.0092	0.0038		11.4	0.0035	0.0028
	10.0	0.0089	0.0041	101.6	6.7	0.0061	0.0020
139.7	8.0	0.0118	0.0039		8.4	0.0056	0.0025
	9.0	0.0114	0.0043		10.9	0.0053	0.0028
	10.0	0.0111	0.0047	114.3	6.9	0.0079	0.0023
	11.0	0.0107	0.0051		8.6	0.0074	0.0028
С приварными замками (ТБПВ)					10.9	0.0067	0.0035
50.0	5.5	0.0012	0.0008	139.7	9.2	0.0116	0.0038
60.3	5.0	0.0020	0.0010		10.5	0.0105	0.0043

Приложение 27

ОБЪЕМЫ 1м ВНУТРЕННЕГО ПРОСТРАНСТВА И МЕТАЛЛА ОБСАДНЫХ ТРУБ

Диаметр труб, мм	Толщина стенки, мм	Объем, м³		Диаметр труб, мм	Толщина стенки, мм	Объем, м³	
		внутренний	металла			внутренний	металла
114.3	5.7	0.0083	0.0020	177.8	7.6	0.0207	0.0042
	6.4	0.0081	0.0022		8.4	0.0203	0.0046
	7.4	0.0077	0.0026		9.2	0.0199	0.0050
	8.6	0.0074	0.0029		10.4	0.0193	0.0056
	10.2	0.0069	0.0034		11.5	0.0188	0.0061
127.0	6.4	0.0102	0.0025		12.1	0.0185	0.0064
	7.5	0.0098	0.0029		12.7	0.0182	0.0067
	9.2	0.0092	0.0035	193.7	7.6	0.0250	0.0046
	10.7	0.0087	0.0040		8.3	0.0246	0.0050
	12.4	0.0082	0.045		9.5	0.0239	0.0057
139.7	7.0	0.0124	0.0030		10.9	0.0232	0.0064
	7.7	0.0121	0.0033		11.7	0.0228	0.0068
	9.2	0.0115	0.0039		12.7	0.0222	0.0074
	10.5	0.0110	0.0044	219.1	7.7	0.0326	0.0053
	12.1	0.0105	0.0049		839	0.0318	0.0061
146.1	7.0	0.0137	0.0031		10.2	0.0310	0.0069
	7.7	0.0134	0.0034		10.8	0.0306	0.0073
	8.5	0.0131	0.0037		11.4	0.0302	0.0077
	9.5	0.0127	0.0041		12.4	0.0296	0.0083
	10.7	0.0122	0.0046	244.5	7.9	0.0410	0.0061
168.3	7.3	0.0185	0.0038		8.9	0.0403	0.0068
	8.1	0.0182	0.0041		9.4	0.0400	0.0071
	8.9	0.0178	0.0045		10.0	0.0396	0.0075
	9.8	0.0174	0.0049		11.1	0.0388	0.0083
	10.6	0.0170	0.0053		12.0	0.0382	0.0089
	12.1	0.0163	0.0060		13.8	0.0369	0.0102
273.1	7.8	0.0520	0.0067	351.0	9.0	0.0870	0.0097
	8.9	0.0511	0.0076		10.0	0.0860	0.0107
	10.2	0.0501	0.0086		11.0	0.0850	0.0117
	11.4	0.0492	0.0095		12.0	0.0839	0.0128
	12.6	0.0482	0.0105	377.0	9.0	0.1012	0.0104
	13.8	0.0473	0.0114		10.0	0.0998	0.0118
298.5	8.5	0.0622	0.0080		11.0	0.0989	0.0127
	9.5	0.0613	0.0089		12.0	0.0979	0.0138
	11.1	0.0599	0.0103	406.4	9.5	0.1178	0.0122
	12.4	0.0588	0.0114		11.1	0.1159	0.0141
	13.6	0.0578	0.0124		12.6	0.1141	0.0159
323.9	8.5	0.0739	0.0085		16.7	0.1092	0.0208
	9.5	0.0730	0.0094	426.0	10.0	0.1294	0.0131
	9.9	0.0726	0.0098		11.0	0.1281	0.0144
	11.0	0.0715	0.0109		12.0	0.1268	0.0157
	12.4	0.0702	0.0122	473.1	11.1	0.1596	0.0166
339.7	8.4	0.0818	0.0090	508.0	11.1	0.1852	0.0182
	9.7	0.0805	0.0103		12.7	0.1828	0.0202
	10.9	0.0793	0.0115		16.1	0.1777	0.0253
	12.2	0.0780	0.0128				
	13.1	0.0771	0.0137				

Диаметр труб, мм	Толщина стенки,мм	Диаметр внутри расположенных труб, мм							Диаметр труб, мм	Толщина стенки,мм	
		114.3	127.0	139.7	146.1	168.3	177.8	193.7			139.7
168.3	7.3	0.0088	0.0064	–	–	–	–	–	273.1	7.8	0.0366
	8.1	0.0079	0.0054	–	–	–	–	–		8.9	0.0357
	8.9	0.0075	0.0050	–	–	–	–	–		10.2	0.0347
	9.8	0.0071	0.0046	–	–	–	–	–		11.4	0.0338
	10.6	0.0067	0.0042	–	–	–	–	–		12.6	0.0328
	12.1	0.0060	0.0036	–	–	–	–	–		13.8	0.0319
177.8	7.6	0.0104	0.0080	0.0053	–	–	–	–	298.5	8.5	–
	8.4	0.0100	0.0076	0.0049	–	–	–	–		9.5	–
	9.2	0.0096	0.0072	0.0045	–	–	–	–		11.1	–
	10.4	0.0090	0.0066	0.0039	–	–	–	–		12.4	–
	11.5	0.0085	0.0061	0.0034	–	–	–	–		13.6	–
	12.1	0.0082	0.0058	0.0031	–	–	–	–	323.9	8.5	–
	12.7	0.0079	0.0059	–	–	–	–	–		9.5	–
193.7	7.6	0.0147	0.0123	0.0096	0.0082	–	–	–		9.9	–
	8.3	0.0143	0.0119	0.0092	0.0078	–	–	–		11.0	–
	9.5	0.0136	0.0111	0.0084	0.0070	–	–	–		12.4	–
	10.9	0.0129	0.0104	0.0077	0.0063	–	–	–	339.7	8.4	–
	11.7	0.0125	0.0100	0.073	0.059	–	–	–		9.7	–
	12.7	0.0119	0.0095	0.0068	0.0054	–	–	–		10.9	–
219.1	7.7	0.0223	0.0199	0.0172	1.0158	0.0104	0.0077	–		12.2	–
	8.9	0.0215	0.0191	0.0164	0.0150	0.0095	0.0069	–		13.1	–
	10.2	0.0207	0.0183	0.0156	0.0142	0.0087	0.0061	–	351.0	9.0	–
	10.8	0.0203	0.0179	0.0152	0.0138	0.0083	0.0057	–		10.0	–
	11.4	0.0199	0.0175	0.0148	0.0134	0.0079	0.0053	–		11.0	–
	12.4	0.0193	0.0169	0.0142	0.0128	0.0073	0.0047	–		12.0	–
244.5	7.9	–	0.0283	0.0256	0.0242	0.0187	0.0161	0.0115	377.0	9	–
	8.9	–	0.0276	0.0249	0.0235	0.0180	0.0154	0.0108		10	–
	9.4	–	0.0273	0.0246	0.0232	0.0177	0.0151	0.0105		11	–
	10.0	–	0.0269	0.0242	0.0228	0.0173	0.0147	0.0101		12	–
	11.1	–	0.0261	0.0234	0.0220	0.0165	0.0139	0.0093	406.4	9.5	–
	12.0	–	0.0255	0.0228	0.0214	0.0159	0.0133	0.0087		11.1	–
	13.8	–	0.0242	0.0215	0.0201	0.0146	0.0120	0.0074		12.6	–
										16.7	–
									426.0	10.0	–
										11.0	–
										12.0	–

Приложение 28

ОБЪЕМ 1м МЕЖКОЛОННОГО ПРОСТРАНСТВА ОБСАДНЫХ ТРУБ, м^3

Диаметр внутри расположенных труб, мм										
146.1	168.3	177.8	193.7	219.1	244.5	273.1	298.5	323.9	339.7	351.0
0.0352	0.0298	0.0271	0.0224	0.0141	–	–	–	–	–	–
0.0343	0.0289	0.0262	0.0215	0.0132	–	–	–	–	–	–
0.0333	0.0279	0.0252	0.0205	0.0122	–	–	–	–	–	–
0.0324	0.0270	0.0243	0.0196	0.0113	–	–	–	–	–	–
0.0314	0.0260	0.0233	0.0186	0.0103	–	–	–	–	–	–
0.0305	0.0251	0.0224	0.0177	0.0094	–	–	–	–	–	–
0.0454	0.0400	0.0373	0.0326	0.0243	–	–	–	–	–	–
0.0445	0.0390	0.0364	0.0317	0.0234	–	–	–	–	–	–
0.0431	0.0376	0.0350	0.0304	0.0220	–	–	–	–	–	–
0.0420	0.0365	0.0339	0.0293	0.0209	–	–	–	–	–	–
0.410	0.0355	0.0329	0.0283	0.0199	–	–	–	–	–	–
–	0.0516	0.0490	0.0443	0.0360	0268	0.0152	–	–	–	–
–	0.0507	0.0481	0.0434	0.0351	0.0259	0.0143	–	–	–	–
–	0.0503	0.0477	0.0430	0.0347	0.0255	0.0139	–	–	–	–
–	0.0492	0.0466	0.0419	0.0336	0.0244	0.0128	–	–	–	–
–	0.0479	0.0453	0.0406	0.0323	0.0231	0.0115	–	–	–	–
–	0.0595	0.0569	0.0522	0.0439	0.0347	0.0231	0.0116	–	–	–
–	0.0582	0.0556	0.0509	0.0426	0.0334	0.0218	0.0103	–	–	–
–	0.0570	0.0544	0.0497	0.0414	0.0322	0.0206	0.0091	–	–	–
–	0.0557	0.0531	0.0484	0.0401	0.0309	0.0193	0.0078	–	–	–
–	0.0548	0.0522	0.0475	0.0392	0.0300	0.0184	–	–	–	–
–	–	–	–	–	0.0400	0.0283	0.0168	–	–	–
–	–	–	–	–	0.0390	0.0273	0.0158	–	–	–
–	–	–	–	–	0.0380	0.0263	0.0148	–	–	–
–	–	–	–	–	0.0370	0.0252	0.0137	–	–	–
–	–	–	–	–	0.0541	0.0425	0.0310	0.0188	–	–
–	–	–	–	–	0.0527	0.0411	0.0296	0.0174	–	–
–	–	–	–	–	0.0518	0.0402	0.0287	0.0165	–	–
–	–	–	–	–	0.0507	0.0391	0.0276	0.0154	–	–
–	–	–	–	–	0.0707	0.0591	0.0476	0.0354	0.0270	0.0211
–	–	–	–	–	0.0688	0.0572	0.0457	0.0335	0.0251	0.0192
–	–	–	–	–	0.0670	0.0554	0.0439	0.0317	0.0233	0.0173
–	–	–	–	–	0.0621	0.0505	0.0390	0.0268	0.0184	–
–	–	–	–	–	0.0823	0.0707	0.0592	0.0470	0.0386	0.0327
–	–	–	–	–	0.0810	0.0694	0.0579	0.0457	0.0373	0.0314
–	–	–	–	–	0.0797	0.0681	0.0566	0.0444	0.0360	0.0301

Приложение 29

ФИЗИЧЕСКИЕ ВЕЛИЧИНЫ И ИХ ЕДИНИЦЫ

Под *физической величиной* понимается характеристика физических объектов или явлений материального мира, общая в качественном отношении множеству объектов или явлений, но индивидуальная для каждого из них в количественном отношении. Физическая величина является первичным понятием и не зависит от единиц, в которых ее выражают. Так масса — физическая величина. Она является общей характеристикой физических объектов, но для каждого объекта (станка, весов, цемента и т.д.) имеет свое индивидуальное значение. Под единицей физической величины, являющейся вторичным понятием, понимается физическая величина, фиксированная по размеру и принятая в качестве основы для количественной оценки конкретных физических величин. Недопустимо применять термин «единица измерения физической величины», поскольку термин «измерение» определяют через понятие «величина».

Различают размерные и безразмерные величины. В размерной величине хотя бы один из показателей не равен нулю. Например, плотность, моль (количество вещества) — размерные величины. В безразмерной величине все показатели размерности равны нулю. Например, относительная плотность — безразмерная величина (она равна отношению плотности данного вещества к плотности образцового вещества, например к плотности воды при температуре 4°С и плотности воздуха или водорода при нормальном атмосферном давлении и температуре 0°С).

Безразмерные величины могут быть относительными и логарифмическими. Относительные величины определяют как отношения двух величин одной и той же природы (например, эффективный КПД, тригонометрические функции, относительные атомные и молекулярные массы, массовая, объемная и молярная доли компонента в смеси).

Логарифмические величины определяют как логарифм относительной величины (например, уровень звукового давления, частотный интервал и т.д.).Система физических величин состоит из основных (независимых) и производных величин, определяющихся по уравнениям связи.

Существуют кратные и дольные единицы физических величин. Кратная единица в целое число раз больше системной или внесистемной единицы. Например, киловатт (10^3 Вт), сутки (86400 с), мегапаскаль (10^6Па).

Дольная единица в целое число раз меньше системной или внесистемной единицы. Например, миллиметр (10^{-3} м), микросекунда (10^{-6}с), миллиграмм (10^{-6}кг).

Единицы физических величин имеют абсолютную и относительную погрешность.

Абсолютная погрешность выражается в единицах измеряемой величины.

Относительная погрешность, представляющая отношение абсолютной погрешности измерений к истинному значению измеряемой величины, выражается в долях единицы или в процентах. Чем меньше относительная погрешность, тем больше точность. Модуль относительной погрешности всегда меньше единицы, а точность всегда больше единицы. Например, масса тела, измеренная на рычажных весах, составила Q = 20 г. Абсолютная погрешность равна Δ = ± 0.5 г; m = 20 ± 0.5 г. Это значит, что масса взвешенного тела находится в пределах 19.5 и 20.5 г. Модуль относительной погрешности $|\Delta_2| = |\Delta| / Q = 0.5/20 = 0.025$ или 2.5 %.

Точность взвешивания $E = 1 |\Delta_2| = 1/0.025 = 40$.

Терминология и определения некоторых физических величин

Правильно	Неправильно
I. ВЕЛИЧИНЫ ПРОСТРАНСТВА И ВРЕМЕНИ	
1 .Площадь поверхности и сечения	
Площадь поверхности нагрева радиатора равна 1,5 м^2	Поверхность нагрева радиатора равна 1,5 м^2
Площадь сечения трубы составляет 52 см^2	Сечение трубы составляет 52 см^2
2.Объем, вместимость, емкость	
Вместимость сосуда равна 30 м^3	Емкость сосуда равна 30 м^3
Массовая вместимость мазутной цистерны равна 30 т	Емкость мазутной цистерны равна 30 т
В сосуде вместимостью 22 л находится жидкость объемом 15 л	В сосуде емкостью 22 л находится 15 л жидкости
На буровой имеются три емкости для раствора массовой вместимостью 50 т каждая	На буровой имеются три емкости для раствора емкостью 50 т каждая
Объем	Масса объема
II. МЕХАНИЧЕСКИЕ ВЕЛИЧИНЫ	
1. Масса и вес	

Масса — скалярная величина, которая применяется во всех случаях, когда вещество проявляет инертность или создает гравитационное поле, выражается в единицах массы (кг, т и т.д.)

Вес-сила, возникающая при воздействии на тело гравитационного поля (например, сила воздействия станка на основание, бурового раствора на стенки скважины и т.д.), выражается в единицах силы (Н, кН, МН)

Правильно	Неправильно
Человек массой 70 кг	Человек весом 70 кг
Вес тела на Земле равен 30 Н, а на Луне — 5Н	Вес тела на Земле равен 3 кг, а на Луне — 0,5кг

Продолжение прил.29

Эквивалентная масса, кг	Эквивалентный вес, кг
Массовый расход, кг/с	Весовой расход, кг/с (или кгс/с)
Масса топлива (условного) 60 т	Масса топлива 60 тут (т.е. условного топлива)
Масса	Величина массы
Вес	Сила веса

2. Грузоподъемность, грузоподъемная сила

Грузоподъемность выражается в единицах массы (кг, т и т.д.), а грузоподъемная сила в единицах силы (Н, кН, МН).

3.Плотность, удельный вес, удельный объем, относительная плотность

Величина,равная отношению массы тела к его объему, называется *плотностью*. Плотность — величина скалярная.

Удельным весом называется величина, равная отношению веса тела к его объему. Удельный вес — величина векторная и путать его с плотностью недопустимо.

Величина, равная отношению объема тела к его массе, называется *удельным объемом* (т.е. величина, обратная плотности).

Плотность и удельный объем — параметры вещества, характеризующие его состояние.

Удельный вес не является параметром вещества, т.к. его значение зависит от ускорения свободного падения в пункте измерения.

Правильно	Неправильно
Плотность керосина равна 800 кг/м^3 (0.8 г/см^3)	Удельный вес керосина равен 0,8 г/м^3 (800 кг/м^3 или 0,8 кг/л)
Относительная плотность нефти (по воде) равна 0.8..0.98, а природного газа (по воздуху) равна 0.88.... 1.10	Удельный вес (плотность) нефти равен 0.8...0.98, а природного газа (по воздуху) равен 0.88... 1.10
Плотность бетона, кг/м^3	Объемный вес бетона, кг/м^3
Плотность глины 2.5х10^3 кг/м^3	Плотность глины 2500 кг/ м^3
Средняя плотность бурового раствора (т.к. неоднородное тело)	Плотность бурового раствора (неоднородное тело)
Плотность 50 г/л	Плотность 5 г/100 мл
Объемный расход, м^3/с	Расход, м^3/с

4. Линейная и поверхностная плотности

Отношение массы тела к его длине называется линейной плотностью.

Отношение массы тела к площади его поверхности называется поверхностной плотностью.

Правильно	Неправильно
Линейная плотность трубы, кг/м	Масса (или вес 1 м трубы, кг)
Линейный вес трубы, Н/м	

Поверхностная плотность листовой стали, кг/м, поверхностный вес стали мН/м^2	Масса (или вес) 1 м^2 трубы, кг

5. Давление

Правильно	Неправильно
Давление воды 0.3 МПа	Напор воды 0.3 МПа
Давление, Па	Абсолютное давление, кгс/см^2
Разрежение, Па	Вакуум, мм рт.ст.
Избыточное давление, Па	Давление, кгс/см^2
Парциальное давление водяного пара в воздухе, Па	Упругость водяного пара в воздухе
Паскаль — единица давления	Паскаль — единица измерения давления
Давление	Сила давления

6. Кинематическая и динамическая вязкость, поверхностное натяжение

Вязкость характеризует сопротивление, возникающее при перемещении одного слоя жидкости, газа относительно другого.

Поверхностное натяжение характеризует поверхность раздела двух фаз. Вязкость и поверхностное натяжение являются физическими величинами, поэтому прибавлять к ним слово «коэффициент» излишне.

7. Производительность, подача

Правильно	Неправильно
Подача (объемная) насоса равна 30 л/мин.	Производительность (объемная) насоса равна30 л/мин.
Подача (массовая) насоса равна 50 кг/мин.	Производительность (массовая) насоса равна 50 кг/мин.
Подача компрессора 2000 м^3/ч	Производительность компрессора 2000 м^3/ч
Тепловая мощность водогрейного котла 0.2 МВт	Теплопроизводительность водогрейного котла 0.2 МВт
Холодильная мощность установки 3 МВт	Холодопроизводительность установки 3МВт

III. ПЕРИОДИЧЕСКИЕ ВЕЛИЧИНЫ И СВЯЗАННЫЕ С НИМИ ЯВЛЕНИЯ

Правильно	Неправильно
Частота вращения электродвигателя равна 50 с$^{-1}$ (3000 мин.$^{-1}$) или частота вращения электродвигателя равна 50 об/с (3000 об/мин.)	Скорость вращения электродвигателя равна 3000 об/мин. (50 об/с) или число оборотов электродвигателя равно 3000 об/мин. (50 об/с)

Продолжение прил.29

Частота вращения вала трансмиссии составляет 60 мин.$^{-1}$ (или 60 об/мин.)	Угловая скорость вращения вала трансмиссии составляет 60 об/мин.
Угловая скорость вращения равна 50 рад/с	Частота вращения равна 50 рад/с
Частота ударов равна 50 мин.$^{-1}$	Число ударов равно 50 уд/мин.
Частота импульсов равна 100 мин.$^{-1}$	Число импульсов равно 100 имп/мин.

IV. ХИМИЯ

1. Относительная атомная и молекулярные массы, массы атома и молекулы

Относительная атомная масса (Az) элемента равна отношению средней массы атома естественного изотопического состава элемента к 1/12 массы атома углерода — 12.

Относительная молекулярная масса (Mz) вещества равна отношению средней массы молекулы естественного изотопического состава вещества к 1/12 массы атома углерода — 12.

Масса атома элемента равна произведению атомной единицы массы (а.е.м.) на относительную молекулярную массу вещества.

Масса молекулы вещества равна произведению атомной единицы массы (а.е.м.) на относительную молекулярную массу вещества.

Правильно	Неправильно
Относительная атомная масса	Атомная масса, атомный вес
Относительная молекулярная масса	Молекулярная масса, молекулярный вес
Массовая доля	Весовая доля
Массовая концентрация, кг/м^3	Весовая концентрация, кг/м^3
Закон сохранения массы	Закон сохранения веса
Массовое отношение	Весовое отношение
Масса газа объемом 5 м^3	Масса 5м^3 газа
Объемная доля кислорода в воздухе равна 0.209 (20.9 %)	Процентное содержание кислорода в воздухе равно 20.9 % по объему (или 20.9 об.%)
Массовая доля кислорода в воздухе равна 0.232(23.2%)	Процентное содержание кислорода в воздухе равно 23.2 % по массе (или весу), 23.2 масс.%
Различные газы с одним и тем же количеством вещества занимают одинаковый объем	Моли разных газов занимают одинаковый объем (моль-единица количества вещества и не может занимать объема)
Молярная доля азота в воздухе составляет 77.3 %	Молярная концентрация азота в воздухе составляет 77.3 %
Молярная масса кислорода, кг/моль	Масса 1 моль кислорода, кг
Молярный объем азота, м^3/моль	Объем 1 моль азота, м^3
Молярный тепловой эффект химической реакции, молярная внутренняя энергия, Дж/моль	Молярный тепловой эффект химической реакции, мольная внутренняя энергия, ккал/моль

Молярная концентрация, 0.2 моль/л	0.2 молярное вещество или вещество 0.2М
Молярная теплоемкость, Дж/моль·К	Мольная теплоемкость, ккал/(моль·К)
Моляльность раствора серной кислоты 0.1 моль/кг	0.1 моляльная серная кислота

Расчеты химических реакций

$2H_2$	+	0_2	=	$2H_20$	$2H_2$	+	0_2	=	$2H_20$
2 моль		1 моль		2 моль	2·2 г/моль		32 г/моль		2·18 г
2·2 г		32 г		2·18 г	2·2 г/л		32 г/л		2·18 г/л
2·22.4л		22.4л		2·22.4л					

ТЕПЛОВЫЕ ВЕЛИЧИНЫ

Правильно	Неправильно
Теплота, Дж	Тепло, ккал
Удельное количество теплоты, Дж/кг	Удельное количество тепла, ккал/кг
Удельная теплота, Дж/кг	Удельное тепло, Дж/кг
Энтальпия, Дж	Теплосодержание, ккал
Удельная энтальпия	Удельное теплосодержание
Теплопроводность, Вт/(м·К)	Коэффициент теплопроводности
Температурные коэффициенты линейного объемного расширения, давления, электрического сопротивления	Коэффициенты теплового (термического, температурного) расширения, давления, электрического сопротивления
Удельная теплота сгорания жидкого и твердого топлива и пищевых продуктов или объемная теплота сгорания для газообразного топлива МДж/кг	Теплотворность, ккал/кг Калорийность кал/кг
Объемная теплота сгорания природного газа 33.8 МДж/м^3	Теплотворная способность природного газа 8070 ккал/м^3
Температура тройной точки воды равна 0.01°С	Тройная точка воды равна 0.01°С

VI.ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И МАГНИТНЫЕ ВЕЛИЧИНЫ

Электрический ток не является физической величиной, а рассматривается как явление направленного движения носителей зарядов.

А сила электрического тока является физической величиной.

Правильно	Неправильно
Сила электрического тока (сила тока) в цепи равна 1 А	Электрический ток (ток) в цепи равен 1 А
Удельное электрическое сопротивление полиэтилена равно 100 ТОм·м (или 10^{14} Ом·м)	Удельное объемное электросопротивление полиэтилена (или удельное электросопротивление полиэтилена) равно 10^{14} Ом·м

Продолжение прил.29

Электрический заряд аккумуляторной батареи равен 97 кКл	Емкость аккумуляторной батареи равна 27А·ч
Электрическая проводимость, См	Электропроводность (или электропроводимость), См

Основные единицы СИ

Наименование и обозначение величины	Наименование и обозначение единицы
Длина, l	метр, м
Масса, m	килограмм, кг
Время, t	секунда, с
Сила электрического тока, I	ампер, А
Термодинамическая температура, T	кельвин, К
Количество вещества, n, υ	моль, моль
Сила света, J	Кандела, kq

Кроме температуры Кельвина, допускается применять также температуру Цельсия (обозначение t) , определяемую выражением $t=T-T_0$, где T_0-273,15 К по определению; Т-температура Кельвина, К.

Дополнительные единицы

Плоский угол, α, β, γ	Радиан, рад
Телесный угол, ω, Ω	Стерадиан, ср

Производные и другие единицы

Всего допущено 32 первых и 49 вторых производных единиц, из них 19 повторяются в различных пределах по одному и более раз. Восемнадцать первых производных единиц имеют специальные наименования по фамилиям ученых (герц, ньютон, паскаль, джоуль, ватт, кулон, вольт, фарад, ом, сименс, вебер, тесла, генри, люмен, люкс, беккерель, грей, зиверт).

Кроме этого, допускается применение без ограничения срока действия наравне с единицами Си 18 внесистемных единиц (тонна, атомная единица массы, минута, час, сутки, градус, секунда, градус в квадрате, астрономическая единица, световой год, парсек, гектар, литр в кубе, диоптрия, электрон-вольт, вольт-ампер, бар), а также 4 единицы относительных, 5 единиц логарифмических величин и 16 кратных и дольных приставок.

Допускается также применение временно еще 8 единиц до специального решения международных организаций об их изъятии (морская миля, карат, текс, узел, оборот в секунду, оборот в минуту, бар, непер), при этом уже изъято из употребления в технике 41 внесистемная единица, вносящие путаницу в единицы физических величин.

Си не распространяется на единицы физических величин, оцениваемых по условным шкалам, т.е. там, где связь рассматриваемых основных величин однозначно не установлена. К таким шкалам относятся шкалы условной вязкости, твердости металлов, волнения на море и т.д.

Соотношения между единицами физических величин

1. ВЕЛИЧИНЫ ПРОСТРАНСТВА И ВРЕМЕНИ

единицы длины

Единица	м	км	см	мм	МКМ	А
	основная	кратные и дольные				отменена
1 м	1.00	10^{-3}	10^{2}	10^{3}	10^{6}	10^{10}
1 км	10^{3}	1.00	10^{5}	10^{6}	10^{9}	10^{13}
1 см	10^{-2}	10^{-5}	1.00	10^{2}	10^{4}	10^{8}
1 мм	10^{-3}	10^{-6}	0.100	1.00	10^{3}	10^{7}
1 мкм	10^{-6}	10^{-9}	10^{-4}	10^{-3}	1.00	10^{4}
временно: 1 миля морская	1852	1.852	$1852 \cdot 10^{2}$	$1852 \cdot 10^{3}$	$1852 \cdot 10^{6}$	$1852 \cdot 10^{10}$
отменена: 1А	10^{-10}	10^{-13}	10^{-8}	10^{-7}	10^{-4}	1,00

единицы площади

Единица	$м^2$	$км^2$	$дм^2$	$см^2$	$мм^2$	га ($гм^2$)
	производная	кратные и дольные				внесистемная
$1м^2$	1.00	10^{-6}	10^{2}	10^{4}	10^{6}	10^{-4}
1 $км^2$	10^{6}	1.00	10^{8}	10^{10}	10^{12}	10^{2}
1 $дм^2$	10^{-2}	10^{-8}	1,00	10^{2}	10^{4}	10^{-6}
1 $см^2$	10^{-4}	10^{-10}	10^{-2}	1,00	10^{2}	10^{-8}
1 $мм^2$	10^{-6}	10^{-12}	10^{-4}	10^{-2}	1.00	10^{10}
1 $мкм^2$	10^{-12}	10^{-18}	10^{-10}	10^{-8}	10^{-6}	10^{-16}
1 га	10^{4}	10^{-2}	10^{6}	10^{8}	10^{10}	1.00

единицы объема

Единица	$м^3$	$дм^3$ (л)	$см^3$ (мл)	$мм^3$ (мкл)
	производные	кратные и дольные		
$1м^3$	1.00	10^{3}	10^{6}	10^{9}
1 $км^3$	10^{9}	10^{12}	10^{15}	10^{18}
1 $дм^3$ (л)	10^{-3}	1.00	10^{3}	10^{6}
1 $см^3$(мл)	10^{-6}	10^{-3}	1.00	10^{3}
1 $мм^3$ (мкл)	10^{-9}	10^{-6}	10^{-3}	1.00

Продолжение прил.29

единицы времени

Единица	с	мс	мкс	нс	сут	ч	мин
	основная	кратные и дольные			Внесистемные		
1 с	1.00	10^{3}	10^{6}	10^{9}	$1.16\cdot10^{-5}$	$2.78\cdot10^{-4}$	$1.67\cdot10^{-2}$
1 мс	10^{6}	10^{9}	10^{12}	10^{15}	11.6	278	$1.67\cdot10^{4}$
1 кс	10^{3}	10^{6}	10^{9}	10^{12}	$1.16\cdot10^{-2}$	0.278	167
1 мс	10^{-3}	1.00	10^{3}	10^{6}	$1.16\cdot10^{-8}$	$2.78\cdot10^{-7}$	$1.67\cdot10^{-5}$
1мкс	10^{-6}	10^{-3}	1.00	10^{3}	$1.16\cdot10^{-11}$	$2.78\cdot10^{-10}$	$1.67\cdot10^{-8}$
1 нс	10^{-9}	10^{-6}	10^{-3}	1.00	$1.16\cdot10^{-14}$	$2.78\cdot10^{-13}$	$1.67\cdot10^{-11}$
1 сут	$8.64\cdot10^{4}$	$8.64\cdot10^{7}$	$8.64\cdot10^{10}$	$8.64\cdot10^{13}$	1.00	24.0	1440
1ч	3600	$3.6\cdot10^{6}$	$3.6\cdot10^{9}$	$3.6\cdot10^{12}$	$4.17\cdot10^{-2}$	1.00	60.0
1мин	60.0	$6.00\cdot10^{4}$	$6.00\cdot10^{7}$	$6.00\cdot10^{10}$	$6.94\cdot10^{-4}$	$1.67\cdot10^{-2}$	1.00

2.МЕХАНИЧЕСКИЕ ВЕЛИЧИНЫ

единицы массы

Единица	кг	т	г
	основная	кратные и дольные	
1 кг	1.00	10^{-3}	10^{3}
1 т (Мг)	10^{3}	1,00	10^{6}
1г	10^{-3}	10^{-6}	1,00
1 мг	10^{-6}	10^{-9}	10^{-3}
1 мкг	10^{-9}	10^{-12}	10^{-6}
временно: 1 кар (карат)	$2\cdot10^{-4}$	$2\cdot10^{-7}$	0.200
отменены: 1ц	10^{2}	0.100	10^{5}
1 кгс·с/м^2(т.е.м.)	9.81	$9.8\cdot10^{-3}$	$9.8\cdot10^{3}$

единицы плотности

Единица	кг/м^3	г/см^3
	производная	кратные и дольные
1 кг/м^3	1.00	10^{3}
1 г/см^3 (г/мл) 1 1 кг/дм^3 (кг/л) 1 т/м^3 (Мг/м^3)	10^{-3}	1.00
отменены: 1 кгс·с^2/м^4	9.81	$9.81\cdot10^{-3}$
1 гс·с^2/см^4	$9.81\cdot10^{-5}$	981

единицы удельного веса (удельной силы тяжести)

Единица	Н/м^3	кН/м^3	дин/см^3	кгс/м^3
	производная	кратные и дольные	отменены	
1Н/м^3	1.00	10^{-3}	0.100	0.102
1кН/м^3	10^3	1.00	100	102
Отменены: **1 дин/см^3**	10.0	10^{-2}	1.00	1.02
1 кгс/м^3	9.81	$9.81 \cdot 10^{-3}$	0.981	1.00
1 гс/м^3 (тс/м^3)	$9.81 \cdot 10^3$	9.81	981	10^3

единицы линейной плотности

Единица	кг/м	г/м	мг/м	мкг/м
	производная	кратные и дольные		
1 кг/м	1,00	10^3	10^6	10^9
1 г/м (кг/км)	10^{-3}	1,00	10^3	10^6
1 кг/м (г/км; текс)	10^{-6}	10^{-3}	1.00	10^3
1 мкг/м (мг/км)	10^{-9}	10^{-6}	10^{-3}	1.00

единицы скорости (линейной)

Единица	м/с	км/с	см/с	км/ч
	производная	кратные и дольные		внесистемная
1 м/с	1.00	10^{-3}	100	3.60
1 км/ч	0.278	$2.78 \cdot 10^{-4}$	27.8	1.00
1 км/с	10^3	1.00	10^5	3600
1 м/ч	$2.78 \cdot 10^{-4}$	$2.78 \cdot 10^{-7}$	$2.78 \cdot 10^{-2}$	10^{-3}
1 м/мин	$1.67 \cdot 10^{-2}$	$1.67 \cdot 10^{-5}$	1.67	$6.0 \cdot 10^{-2}$
1 см/с	10^{-2}	10^{-5}	1.00	$3.6 \cdot 10^{-2}$
временно: 1 уз (морская миля в час)	0.514	1.85	$5.14 \cdot 10-^4$	51.4

единицы ускорения (линейного)

Единица	м/с^2	g	см/с^2
	производная	ускорение свободного падения	отменена
1 м/с^2	1.00	0.102	10^2
1 g	9.81	1.00	981
отменены: 1 см/с^2(Гал)	10^{-2}	$1.02 \cdot 10^{-3}$	1.00
1 мГал	10^{-5}	$1.02 \cdot 10^{-6}$	10^{-3}
1 км/(ч·с)	0.278	$2.84 \cdot 10^{-2}$	27.8

Продолжение прил.29

единицы поверхностной плотности

Единица	кг/м^2	г/см^2	т/м^2
	производная	кратные и дольные	
1 кг/м^2	1.00	0.1	10^{-3}
1 г/см^2	10.0	1.00	10^{-2}
1т/м^2	10^3	10^2	1.00

единицы удельного объёма

Единица	м^3/кг	см^3/г
	производная	кратная
1м^3/кг	1.00	10^3
1 см^3/г (мл/г) 1 дм^3/кг (л/кг) (1 м^3/т (м^3/мг)	10^{-3}	1.00
отменена: 1 м^4/кгс·с^2	0.10^2	10^2

единицы объёмного расхода

Единица	м^3/с	м^3 /сут	м^3/ч	м^3 /мин
	производная	внесистемные		
1 м^3/с	1.00	$8.64\cdot10^{-4}$	$3.60\cdot10^3$	60.0
1 м^3/сут	$1.16\cdot10^{-5}$	1.00	$4.17\cdot10^{-2}$	$6.94\cdot10^{-4}$
1 м^3/ч	$2.78\cdot10^{-4}$	24.0	1.00	$1.67\cdot10^{-2}$
1 м^3/мин	$1.67\cdot10^{-2}$	1440	60.0	1.00

единицы массового расхода

Единица	кг/с	кг/ч	кг/мин	т/ч
	производная	внесистемные		
1 кг/с	1.00	3600	60.0	3.60
1 кг/ч	$2.78\cdot10^{-4}$	1.00	$1.67\cdot10^{-2}$	10^{-3}
1 кг/мин	$1.67\cdot10^{-2}$	60.0	1.00	$6.00\cdot10^{-2}$
1 т/сут	$1.16\cdot10^{-2}$	41.7	0.694	$4.17\cdot10^{-2}$
1 т/ч	0.278	10^3	16.7	1.00
1 т/с	10^3	$3.60\cdot10^6$	$6.00\cdot10^4$	$3.60\cdot10^3$
1 г/с	10^{-3}	3.60	$6.00\cdot10^{-2}$	$3.60\cdot10^{-3}$

единицы силы

Единица	Н	МН	кН	мН	мкН	дин	кгс
	производная	кратные и дольные				отменены	
1Н ($кг \cdot м/с^2$)	1.00	10^{-6}	10^{-3}	10^{3}	10^{6}	10^{5}	0.102
1 МН	10^{6}	1.00	10^{3}	10^{9}	10^{12}	10^{11}	$1.02 \cdot 10^{5}$
1 кН(стен)	10^{3}	10^{-3}	1.00	10^{6}	10^{9}	10^{8}	102
1 мН	10^{-3}	10^{-9}	10^{-6}	1.00	10^{3}	100	$1.02 \cdot 10^{-4}$
1 мкН	10^{-6}	10^{-12}	10^{-9}	10^{-3}	1.00	0.100	$1.02 \cdot 10^{-7}$
отменены: 1 дин	10^{-5}	10^{-11}	10^{-8}	10^{-2}	10.0	1.00	$1.02 \cdot 10^{-6}$
1 тс	$9.81 \cdot 10^{3}$	$9.81 \cdot 10^{-3}$	9.81	$9.81 \cdot 10^{-6}$	$9.81 \cdot 10^{9}$	$9.81 \cdot 10^{8}$	10^{3}
1 кгс (килопонд)	9.81	$9.81 \cdot 10^{-6}$	$9.81 \cdot 10^{-3}$	$9.81 \cdot 10^{3}$	$9.81 \cdot 10^{6}$	$9.81 \cdot 10^{5}$	1.00
1 гс (понд)	$9.81 \cdot 10^{-3}$	$9.81 \cdot 10^{-9}$	$9.81 \cdot 10^{-6}$	9.81	$9.81 \cdot 10^{3}$	981	10^{-3}

единицы поверхностного натяжения

Единица	Н/м	дин/см	кгс/м	гс/см
	производная	отменены		
1 Н/м	1.00	10^{3}	0.102	1.02
1 мН/м (дин/см)	10^{-3}	1.00	$1.02 \cdot 10^{-4}$	$1.02 \cdot 10^{-3}$
отменены: 1 кгс/м	9.81	$9.81 \cdot 10^{3}$	1.00	10.0
1 гс/см	0.981	981	0.100	1.00

единицы мощности

Единица	Вт	кВт	МВт	ГВт	мВт	л.с.	эрг/с
	производная	кратные и дольные				отменены	
1 Вт (Дж·с)	1.00	10^{-3}	10^{-6}	10^{-9}	10^{3}	$1.36 \cdot 10^{-3}$	10^{7}
1 кВт	10^{3}	1.00	10^{-3}	10^{-6}	10	1.36	10^{10}
1 МВт	10^{6}	10^{3}	1.00	10^{-3}	10^{9}	$1.36 \cdot 10^{3}$	10^{13}
1 ГВт	10^{9}	10^{6}	10^{3}	1.00	10^{12}	$1.36 \cdot 10^{6}$	10^{16}
1 мВт	10^{-3}	10^{-6}	10^{-9}	10^{-12}	1.00	$1.36 \cdot 10^{-6}$	10^{4}
отменены: 1 л.с.	736	0.736	$7{,}36 \cdot 10^{-4}$	$7{,}36 \cdot 10^{-7}$	$7{,}36 \cdot 10^{-5}$	1.00	$7{,}36 \cdot 10^{9}$
1 эрг/с	10^{-7}	10^{-10}	10^{-13}	10^{-16}	10^{-4}	$1.36 \cdot 10^{10}$	1.00
1 кал/с	4.19	$4.19 \cdot 10^{-3}$	4.1910^{-6}	$4.19 \cdot 10^{-9}$	$4.19 \cdot 10^{3}$	$5{,}69 \cdot 10^{-3}$	$4.19 \cdot 10^{7}$

Продолжение прил.29

единицы давления (механического напряжения)

Единица	Па	ГПа	МПа	кПа	мПа
	производная	кратные и дольные			
1 Па ($Н/м^2$)	1.00	10^{-9}	10^{-6}	10^{-3}	10^{3}
1 ГПа	10^{9}	1.00	10^{3}	10^{6}	10^{12}
1 МПа	10^{6}	10^{-3}	1.00	10^{3}	10^{9}
1 кПа	10^{3}	10^{-6}	10^{-3}	1.00	10^{6}
1 мПа	10^{-3}	10^{-12}	10^{-9}	10^{-6}	1.00
1 мкПа	10^{-6}	10^{-15}	10^{-12}	10^{-9}	10^{-3}
временно: 1 бар	10^{5}	10^{-4}	0.100	10^{2}	10^{8}
1 мбар	10^{2}	10^{-7}	10^{-4}	0.100	10^{5}
отменены: 1 дин/$см^2$ (мкбар)	0.100	10^{-10}	10^{-7}	10^{-4}	10^{2}
1 кгс/$см^2$(1ат)	$9.81 \cdot 10^{4}$	$9.81 \cdot 10^{-5}$	$9.81 \cdot 10^{-2}$	98.1	$9.81 \cdot 10^{7}$
1 атм	$1.01 \cdot 10^{5}$	$1.01 \cdot 10^{-4}$	0.101	101	$1.01 \cdot 10^{8}$
1 мм вод.ст (кгс/$м^2$)	9.81	$9.81 \cdot 10^{-9}$	$9.8 \cdot 10^{-6}$	$9.81 \cdot 10^{-3}$	$9.81 \cdot 10^{3}$
1 мм рт.ст. (Торр)	133	$1.33 \cdot 10^{-7}$	$1.33 \cdot 10^{-4}$	0.133	$1.35 \cdot 10^{5}$

единицы кинематической вязкости

Единица	$м^2/с$	$м^2/ч$	$см^2/с$	мм /с
	производная	внесистемная	отменены	
1 $м^2/с$	1.00	3600	10^{4}	10^{6}
1 $м^2/ч$	$2.78 \cdot 10^{-4}$	1.00	2.78	278
отменены: 1 $см^2/с$ (стокс)	10^{-4}	0.360	1.00	10^{2}
1 $мм^2/с$ (сантистокс)	10^{-6}	$3.60 \cdot 10^{-3}$	10^{-2}	1.00

единицы динамической вязкости

Единица	Па·с	мПа·с	П	СП
	производная	кратная	отменены	
1 Па·с	1.00	10^{-6}	10	100
1 Мпа·с	10^{6}	1.00	10^{-7}	10^{-8}
Отменены: 1 П (пуаз)	0.100	10^{-7}	1.00	10^{-2}
1 СП (сантипуаз)	10^{-2}	10^{-8}	10^{-2}	1.00

единицы проницаемости

Единица	мкм^2
	внесистемная
1 мкм^2	1.00
отменены: 1 Д (дарси)	1.02
1 мД	$1.02 \cdot 10^{-3}$

единицы работы (энергии, количества теплоты)

Единица	Дж	эрг	кал	ккал	квт.ч
	производная	отменены			
1 Дж (Н·м)	1.00	10^7	0.239	$2.39 \cdot 10^{-4}$	$2.78 \cdot 10^{-7}$
1 ТДж	10^{12}	10^{19}	$2.39 \cdot 10^{11}$	$2.39 \cdot 10^8$	$2.78 \cdot 10^5$
1 ГДж	10^9	10^{16}	$2.39 \cdot 10^8$	$2.39 \cdot 10^5$	278
1 МДж	10^6	10^{13}	$2.39 \cdot 10^5$	239	0.278
1 кДж	10^3	10^{10}	239	0.239	$2.78 \cdot 10^{-4}$
1 мДж	10^{-3}	10^4	$2.39 \cdot 10^{-4}$	$2.39 \cdot 10^{-7}$	$2.78 \cdot 10^{-10}$
отменены: 1 эрг	10^{-7}	1.00	$2.39 \cdot 10^{-8}$	$2.39 \cdot 10^{-11}$	$2.78 \cdot 10^{-14}$
1 кал	4.19	$4.19 \cdot 10^7$	100	10^{-3}	$1.16 \cdot 10^{-6}$
1 ккал	$4.19 \cdot 10^3$	$4.19 \cdot 10^{10}$	10^3	1.00	$1.16 \cdot 10^{-3}$
1 Вт·ч	3600	$3.60 \cdot 10^{10}$	860	0.860	10^{-3}
1 кВт·ч	$3.60 \cdot 10^6$	$3.60 \cdot 10^{13}$	$8{,}60 \cdot 10^5$	860	1.00
1 кгс·м	9.81	$9.81 \cdot 10^7$	2.34	$2.34 \cdot 10^{-3}$	$2.72 \cdot 10^{-6}$
1 л.с·ч	$2.65 \cdot 10^6$	$2.65 \cdot 10^{13}$	$6.32 \cdot 10^5$	632	0.736

3. ПЕРИОДИЧЕСКИЕ ВЕЛИЧИНЫ И ПЛОСКИЙ УГОЛ

единицы частоты

Единица	Гц	ТГц	ГГц	МГц	кГц
	основная	кратные и дольные			
1 Гц ($с^{-1}$)	1.00	10^{-12}	10^{-9}	10^{-6}	10^{-3}
1 ТГц	10^{12}	1.00	10^3	10^6	10^9
1 ГГц	10^9	10^{-3}	1.00	10^3	10^6
1 МГц	10^6	10^{-6}	10^{-3}	1.00	10^3
1 кГц	10^3	10^{-9}	10^{-6}	10^{-3}	1.00
1 мГц	10^{-3}	10^{-15}	10^{-12}	10^{-9}	10^{-6}

Продолжение прил.29

единицы частоты вращения

Единица	$с^{-1}$	об/с	об/мин
	производная	временные	
1 $с^{-1}$ (герц)	1.00	1.00	60.0
1 об/с	1.00	1.00	60.0
1 об/мин	$1.67 \cdot 10^{-2}$	$1.67 \cdot 10^{-2}$	1.00

единицы плоского угла

Единица	рад	полный угол	прямой угол	...°	...′	...″	град.
	дополнительные			внесистемные			
1 рад (радиан)	1.00	0.159	0.637	57.3	$3.44 \cdot 10^{3}$	$2.06 \cdot 10^{5}$	63.7
1 полный угол	6.28	1.00	4.00	360	$2.16 \cdot 10^{4}$	$1.30 \cdot 10^{6}$	400
1 прямой угол	1.57	0.250	1.00	90.0	$5.40 \cdot 10^{3}$	$3.24 \cdot 10^{5}$	100
1° градус угловой	$1.75 \cdot 10^{-2}$	$2.78 \cdot 10^{-3}$	$1.11 \cdot 10^{-2}$	1.00	60.0	3600	1.11
1′ (минута угловая)	$2.91 \cdot 10^{-4}$	$4.63 \cdot 10^{-5}$	$1.85 \cdot 10^{-4}$	$1.67 \cdot 10^{-2}$	1.00	60.00	$1.85 \cdot 10^{-2}$
1″ (секунда угловая)	$4.85 \cdot 10^{-6}$	$7.72 \cdot 10^{-7}$	$3.09 \cdot 10^{-6}$	$2.78 \cdot 10^{-4}$	$1.67 \cdot 10^{-2}$	1.00	$3.09 \cdot 10^{-4}$
1 град. (гон)	$1.57 \cdot 10^{-2}$	$2.50 \cdot 10^{-3}$	0.01	0.90	54	$3.2 \cdot 10^{3}$	1.00

4.ТЕПЛОВЫЕ ВЕЛИЧИНЫ

единицы теплоёмкости

Единица	Дж/К	МДж/К	кДж/К	мДж/К
	производная	кратные и дольные		
1 Дж/К	1.00	10^{-6}	10^{-3}	10^{3}
1 ТДж/К	10^{-12}	10^{6}	10^{9}	10^{15}
1 ГДж/К	10^{9}	10^{3}	10^{6}	10^{12}
1 МДж/К	10^{6}	1.00	10^{3}	10^{9}
1 кДж/К	10^{3}	10^{-3}	1.00	10^{6}
1 мДж/К	10^{-3}	10^{-9}	10^{-6}	1.00
отменены: 1 Гкал/°С	$4.19 \cdot 10^{9}$	$4.19 \cdot 10^{3}$	$4.19 \cdot 10^{6}$	$4.19 \cdot 10^{12}$
1 Мкал/°С	$4.19 \cdot 10^{6}$	4.19	$4.19 \cdot 10^{3}$	$4.19 \cdot 10^{9}$
1 ккал/°С	$4.19 \cdot 10^{3}$	$4.19 \cdot 10^{-3}$	4.19	$4.19 \cdot 10^{6}$
1 кал/°С	4.19	$4.19 \cdot 10^{-6}$	$4.19 \cdot 10^{-3}$	$4.19 \cdot 10^{3}$

5. ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И МАГНИТНЫЕ ВЕЛИЧИНЫ

единицы силы тока

Единица	А	кА	мА	мкА	нА	пА
	основная	кратные и дольные				
1 А	1.00	10^{-3}	10^{3}	10^{6}	10^{9}	10^{12}
1 кА	10^{3}	1.00	10^{6}	10^{9}	10^{12}	10^{15}
1 мА	10^{-3}	10^{-6}	1.00	10^{3}	10^{6}	10^{9}
1 мкА	10^{-6}	10^{-9}	10^{-3}	1.00	10^{3}	10^{6}
1 нА	10^{-9}	10^{-12}	10^{-6}	10^{-3}	1.00	10^{3}
1 пА	10^{-12}	10^{-15}	10^{-9}	10^{-6}	10^{-3}	1.00

единицы электрического заряда (количества электричества)

Единица	Кл	кКл	мКл	мкКл
	производная	кратные и дольные		
1 Кл (А·с)	1.00	10^{-3}	10^{3}	10^{6}
1 ГКл	10^{9}	10^{6}	10^{12}	10^{15}
1 МКл	10^{6}	10^{3}	10^{9}	10^{12}
1 кКл	10^{3}	1.00	10^{6}	10^{9}
1 мКл	10^{-3}	10^{-6}	1.00	10^{3}
1 мкКл	10^{-6}	10^{-9}	10^{-3}	1.00
1 нКл	10^{-9}	10^{-12}	10^{-6}	10^{-3}
1 пКл	10^{-12}	10^{-15}	10^{-9}	10^{-6}

единицы электрического напряжения (электрического потенциала, разности электрических потенциалов, электродвижущей силы)

Единица	В	МВ	кВ	мВ	мкВ
	производная	кратные и дольные			
1 В (Дж/Кл)	1.00	10^{-6}	10^{-3}	10^{3}	10^{6}
1 МВ	10^{6}	1.00	10^{3}	10^{9}	10^{12}
1 кВ	10^{3}	10^{-3}	1.00	10^{6}	10^{9}
1 мВ	10^{-3}	10^{-9}	10^{-6}	1.00	10^{3}
1 мкВ	10^{-6}	10^{-12}	10^{-9}	10^{-3}	1.00

единицы электрической ёмкости

Единица	Ф	мФ	мкФ	нФ	пФ
	производная	кратные и дольные			
1 Ф (Кл·В)	1.00	10^{3}	10^{6}	10^{9}	10^{12}
1 мФ	10^{-3}	1.00	10^{3}	10^{6}	10^{9}
1 мкФ	10^{-6}	10^{-3}	1.00	10^{3}	10^{6}
1 нФ	10^{-9}	10^{-6}	10^{-3}	1.00	10^{3}
1 пФ	10^{-12}	10^{-9}	10^{-6}	10^{-3}	1.00

Продолжение прил.29

единицы электрического сопротивления

Единица	Ом	ТОм	ГОм	МОм	кОм	мОм	МкОм
	производная	кратные и дольные					
1 Ом (В/А)	1.00	10^{12}	10^{-9}	10^{-6}	10^{-3}	10^{3}	10^{6}
1 ТОм	10^{12}	1.00	10^{3}	10^{6}	10^{9}	10^{15}	10^{18}
1 ГОм	10^{9}	10^{-3}	1.00	10^{3}	10^{6}	10^{-12}	10^{15}
1 МОм	10^{6}	10^{-6}	10^{-3}	1.00	10^{3}	10^{9}	10^{12}
1 кОм	10^{3}	10^{-9}	10^{-6}	10^{-3}	1.00	10^{6}	10^{9}
1 мОм	10^{-3}	10^{-15}	10^{-12}	10^{-9}	10^{-6}	1.00	10^{3}
1 мкОм	10^{-6}	10^{-18}	10^{-15}	10^{-12}	10^{-9}	10^{-3}	1.00

единицы удельного электрического сопротивления

Единица	Ом·м	ГОм·м	МОм·м	кОм·м	мОм·м	мкОм·м ($Ом·мм^2/м$)
	основная	кратные и дольные				
1 Ом·м	1.00	10^{-9}	10^{-6}	10^{-3}	10^{3}	10^{6}
1 ГОм·м	10^{9}	1.00	10^{3}	10^{6}	10^{12}	10^{15}
1 МОм·м	10^{6}	10^{-3}	1.00	10^{3}	10^{9}	10^{12}
1 кОм·м	10^{3}	10^{-6}	10^{-3}	1.00	10^{6}	10^{9}
1 мОм·м	10^{-3}	10^{-12}	10^{-9}	10^{-6}	1.00	10^{3}
1 мкОм·м ($Ом·мм^2/м$)	10^{-6}	10^{-15}	10^{-12}	10^{-9}	10^{-3}	1.00
1 нОм·м	10^{-9}	10^{-18}	10^{-15}	10^{-12}	10^{-6}	10^{-3}
1 Ом·см	10^{-2}	10^{-11}	10^{-8}	10^{-5}	10.0	10^{4}
1 мОм·см	10^{-5}	10^{-14}	10^{-11}	10^{-8}	10^{-2}	10.0
1 мкОм·см	10^{-8}	10^{-17}	10^{-14}	10^{-11}	10^{-5}	10^{-2}

6. ПРИСТАВКИ ДЛЯ ОБРАЗОВАНИЯ КРАТНЫХ И ДОЛЬНЫХ ЕДИНИЦ

Приставка	Множитель	Приставка	Множитель
Деци, д	10^{-1}	Дека, да	10^{1}
Санти, с	10^{-2}	Гекто, г	10^{2}
Милли, м	10^{-3}	Кило, к	10^{3}
Микро, мк	10^{-6}	Мега, М	10^{6}
Нано, н	10^{-9}	Гига, Г	10^{9}
Пико, п	10^{-12}	Тера, Т	10^{12}
Фемто, ф	10^{-15}	Пета, П	10^{15}
Атто, а	10^{-18}	Экса, Э	10^{18}

Примечание. Кратные и дольные единицы образуются путём умножения или деления на степень числа 10.

Приложение 30

ФОРМУЛЫ ПО ОПРЕДЕЛЕНИЮ РАЗМЕРОВ ОСНОВНЫХ ГЕОМЕТРИЧЕСКИХ ТЕЛ

Обозначения: в; а, $в_1$ — стороны тела, основания верхнего и нижнего ребра, катеты;
B, в — площадь оснований;
h, h_1, h_2 — высота, в т.ч. наибольшая и наименьшая;
R, r — радиусы внешний и внутренний;
D, d — диаметр наружный, внутренний, диагональ;
S, S_b, S_n, $S_{кр}$ — площадь, боковая, полная и кривая поверхность;
n — число сторон;
V — объем;
l — длина, боковое ребро, образующая;
K — апофема;
P, p — периметры оснований, перпендикулярного сечения;
m — средняя линия.

Треугольник любой	$S = \frac{bh}{2}$
Треугольник равносторонний	$S = 0.433\,a^2$; $S = 0.578h^2$
Треугольник прямоугольный	$S = \frac{ab}{2}$
Параллелограмм и прямоугольник	$S = bh$
Ромб	$S = \frac{Dd}{2}$
Квадрат	$S = a^2 = \frac{d^2}{2}$
Трапеция	$S = \frac{a+b}{2}\ h = mh$
Многоугольник правильный	$S = \frac{ak}{2}n$
Круг	$S = \frac{\pi D^2}{2} = 0.785\,D^2 = \pi r^2 = 3.142\,r^2$
Круговое кольцо	$S = \frac{\pi}{4}(D^2 - d^2) = \pi(R^2 - r^2)$
Призма прямая	$S_b = ph$; $V = Bh$
Призма наклонная	$S_b = P_{сеч}l$; $V = Bh$

Продолжение прил. 30

Параллелепипед	$S = 2(ab + bc + ca);\ V = abc$
Куб	$S = 6a^2;\ V = a^3$
Пирамида	$V = \frac{1}{4} Bh$
Пирамида правильная	$S_b = \frac{1}{2} pk;\ V = \frac{1}{3} Bh$
Пирамида усеченная	$V = \frac{1}{3} h (B + в + \sqrt{Bb})$
Пирамида правильная, усеченная	$S_b = \frac{1}{2} (P + p) k$
Клин	$V = \frac{1}{6} (2a + a_1) bh$
Цилиндр круглый, прямой	$S_{кр} = 2\pi rh;\ S_n = 2\pi r (r + h);\ V = \pi r^2 h$
Цилиндрическая труба	$V = \pi h (R^2 - r^2);$
Конус круглый, прямой	$S_{кр} = \pi rl = \pi r\sqrt{(r^2 + h^2)};\ S_n = \pi r (r + l);$ $V = \pi r^2 h;$
Конус круглый, прямой, усеченный	$S_{кр} = \pi l (R + r);\ S_n = \pi[R^2 + r^2 + l(R + r)];$ $V = \frac{\pi}{3} h (R^2 + r^2 + Rr)$
Шар	$S_n = 4\pi r^2 = 12.57\ r^2 = \pi d^2 = 3.142 d^2;$ $V = \frac{4}{3} \pi r^3 = 4.189 r^3 = \frac{1}{6} \pi d^3 = 0.524\ d^3$
Бочка круговая	$V = 0.262\ h\ (2D^2 + d^2)$

Приложение 31

ДЕЙСТВИЯ СО СТЕПЕНЯМИ И КОРНЯМИ

Действия	Правило
Степень произведения и частного	$(abc...)^n = a^n \cdot b^n \cdot c^n...;\quad \left(\frac{a}{в}\right)^n = \frac{a^n}{в^n}$
Умножение и деление степени с одинаковыми основаниями	$a^m \cdot a^n = a^{m+n};\quad \frac{a^m}{a^n} = a^{m-n}$
Возведение степени в степень	$(a^m)^n = a^{m \cdot n}$
Корень из произведения и частного	$\sqrt[n]{abc...} = \sqrt[n]{a}\ \sqrt[n]{b}\ \sqrt[n]{c}...;\quad \sqrt[n]{\frac{a}{в}} = \frac{\sqrt[n]{a}}{\sqrt[n]{в}}$
Возведение корня в степень	$\left(\sqrt[n]{a}\right)^p = \sqrt[n]{a^p}$
Извлечение корня из степени и корня	$\sqrt[n]{a^p} = \sqrt[n]{a}^p;\quad \sqrt[p]{\sqrt[n]{a}} = \sqrt[np]{a}$
Нулевой, отрицательный и дробный показатели	$a^0 = 1;\ a^{-n} = \frac{1}{a^n};\ a^{\frac{1}{n}} = \sqrt[n]{a};\ a^{\frac{m}{n}} = \sqrt[n]{a^m};\quad a^{\frac{m}{n}} = \frac{1}{\sqrt[n]{a^m}}$

Приложение 32

ПРОЦЕНТЫ

Процентом какого-либо числа называют сотую часть этого числа и обозначают знаком % (5/100 = 0.05 или 5% некоторой величины).

Тысячную долю числа называют промилле и обозначают ‰. Например, 0.055 = 5.5% = 55‰.

Нахождение процентов данного числа.

Чтобы найти (х) процентов числа А, достаточно число А разделить на 100 и умножить на число процентов (х), т. е. х% числа А равны А · х/100.

Нахождение числа по данной величине его процента.

Чтобы найти число А, х% которого равны (а), нужно величину (а) разделить на (х) и умножить на 100, т.е. если х% числа А равны (а), то число А равно $\frac{а \cdot 100}{х}$

Нахождение процентного отношения двух чисел.

Чтобы найти процентное отношение числа (а) к числу (в), нужно (а) разделить на (в) и умножить на 100, т.е. процентное отношение числа (а) к числу (в) равно а·100/в%.

Из приведенных правил вытекает общее правило: во всех случаях известная величина принимается за 100 %, неизвестная — за х, у и т. д.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

ГЛАВА 1, ПРИЛОЖЕНИЯ

Алексеев В.Н. Курс качественного химического полумикроанализа / В.Н. Алексеев. — М.:Химия, 1973. — 584 с.

Ахмадеев Р. Г. Химия промывочных и тампонажных жидкостей / Р. Г. Ахмадеев, В.С. Данюшевский. — М.: Недра, 1981. — 152 с.

Анисимов Э.В. Общетехнический справочник / Э. В. Анисимов, В. П. Законников, С.Н. Денисова. — М.: Машиностроение, 1971. — 464 с.

Будников П.П. Неорганические материалы / П.П. Будников. — М.: Наука, 1968. — 420 с.

Браун Т. Химия в центре наук /Т. Браун, Г.Ю. Лепий.: пер. с англ. — М.: Мир, 1983. — 520 с.

Воюцкий С.С. Курс коллоидной химии /С.С. Воюцкий. — М.: Химия, 1976. — 512 с.

Герасимов Я.И. Курс физической химии /Я.И. Герасимов, В.П. Древинг, Е.Н. Еремин. — М.: Химия, 1973. — Т. 1 — 592 с.; 1973. — Т. 2 — 623 с.

Захарченко Е.Н. Коллоидная химия / Е.Н. Захарченко. — М.: Высшая школа, 1989. — 238 с.

Крешков А.П. Курс аналитической химии / А.П. Крешков, А.А. Ярославцев. — М.: Химия, 1968. — Т. 1 — 496 с.

Липатов Ю.С. Справочник по химии полимеров / Ю.С. Липатов, А.Е. Нестеров, Т.Н. Гриценко. — Киев.: Наукова думка, 1971. — 536 с.

Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии / Ю.Ю. Лурье. — М.: Химия, 1989. — 447 с.

Некрасов Б.В. Основы общей химии / Б.В. Некрасов. — М.: Химия, 1969. — Т. 1 — 518 с.; 1969. — Т. 2 — 399 с.; 1970. — Т. 3 — 415 с.

Никольский В.П. Справочник химика / В.П. Никольский, О.Н. Григорьев, М.Е. Позин. — М.: Химия, 1962. Т. 1 — 1073 с.; 1964. — Т. 2 — 1168 с.; 1966. — Т. 4 — 974 с.

Позин М.Е. Технология минеральных солей / М.Е. Позин. — М.: Химия, 1970. — Т. 1 — 791 с.; 1970. — Т. 2 — 791 с.

Перри Дж. Справочник инженера – химика /Дж. Перри.: пер. с англ. — М.: Мир, 1969. — Т. 1 — 639 с.; 1969. — Т. 2 — 504 с.

Поллер З. Химия на пути в третье тысячелетие / З. Поллер.: пер. с нем. — М.: Мир, 1982. — 400 с.

Слейбо У. Общая химия / У. Слейбо, Т. Персонс.: пер. с англ. — М.: Мир, 1979. — 550 с.

Сена Л.А. Единицы физических величин и их размерности / Л.А. Сена. — М.: Наука, 1988. — 431 с.

Унанянц Т.П. Химические товары / Т.П. Унанянц, Г.Я. Бахаровский, А.М. Шерешовский. — М.: Химия, 1967. — Т. 1 — 280 с.; 1969. — Т. 11 — 512 с.

Шейхет Ф.М. Материаловеденье химикатов, красителей и моющих средств / Ф.М. Шейхет. — М.: Легкая индустрия, 1969. — 323 с.

ГЛАВЫ 2,3,4

Агабальянц Э.Г. Промывочные жидкости для осложненных условий бурения / Э.Г. Агабальянц. — М.: Недра, 1982. — 184 с.

Абрамзон А.А. Поверхностно-активные вещества / А.А. Абрамзон, В.В. Бочаров, Г.М. Чаевой и др. — М.: Химия, 1979. — 376 с.

Ахмадеев Р.Г. Химия промывочных и тампонажных жидкостей / Р.Г. Ахмадеев, В.С. Данюшевский. — М.: Недра, 1981. — 152 с.

Булатов А.И. Справочник по промывке скважин / А.И. Булатов, А.И. Пеньков, Ю. М. Проселков. — М.: Недра, 1984. — 317 с.

Булатов А.И. Теория и практика закачивания скважин / А.И. Булатов, П.П. Макаренко, В.Ф. Будников и др. — М.: Недра, 1998. — Т. 4 — 496 с.; — Т.5 — 375 с.

Булатов А.И. Справочник инженера по бурению / А.И. Булатов, А.Г. Аветисов. — М.: Недра, 1985. — 414 с.

Городнов В.Д. Исследование глин и новые рецептуры глинистых растворов / В.Д. Городнов, В.М. Тесленко, П.И. Колесников и др. — М.: Недра, 1971. — 203 с.; 1975. — 271 с.

Городнов В.Д. Буровые растворы / В.Д. Городнов. — М.: Недра, 1985. — 206 с.

Грей Дж. Р. Состав и свойства буровых агентов (промывочных жидкостей) / Дж. Р. Грей, Г.С.Г. Дарли.: пер. с англ. — М.: Недра, 1985. — 509 с.

Грязнов Г.С. Конструкции газовых скважин в районах многолетнемерзлых пород / Г.С. Грязнов. — М.: Недра, 1978. — 137 с.

Гукасов Н.А. Справочное пособие по гидравлике и гидродинамике в бурении / Н.А. Гукасов. — М.: Недра, 1982. — 304 с.

Дедусенко Г.Я. Буровые растворы с малым содержанием твердой фазы / Г. Я. Дедусенко, В.И. Иванников, М.И. Липкес. — М.: Недра, 1985. — 159 с.

Дюков Л.М. Бурение газовых и газоконденсатовых скважин / Л.М. Дюков, И.И. Ханмурзин. — М.: Недра, 1979. — 196 с.

Жуховицкий С.Ю. Промывочные жидкости в бурении / С.Ю. Жуховицкий. — М.: Недра, 1976. — 200 с.

Зарипов С.З. Лабораторный контроль при бурении нефтяных и газовых скважин / С.З. Зарипов. — М.: Недра, 1977. — 193 с.

Ивачев Л.М. Промывочные жидкости в разведочном бурении / Л.М. Ивачев. — М.: Недра, 1975. — 216 с.

Липатов Ю.С. Справочник по химии полимеров / Ю.С. Липатов, А.Е. Нестеров, Т.Н. Гриценко. — Киев.: Наукова думка, 1971. — 536 с.

Литяева З.А. Глинопорошки для буровых растворов / З.А. Литяева, В.И. Рябченко. — М.: Недра, 1992. — 192 с.

Мавлютов М.Р. Технология бурения глубоких скважин / М.Р. Мавлютов, Л.А. Алексеев, К.И. Вдовин.— М.: Недра, 1982. — 287 с.

Маковей Н. Гидравлика бурения / Н. Маковей.: пер с рум. — М.: Недра, 1986. — 536 с.

Михайлов Н.В. Основы физики и химии полимеров / Н.В. Михайлов, В.А. Шершнев, Г.А. Шарай. — М.: Высшая школа, 1977. — 248 с.

Михеев В.Л. Технологические свойства буровых растворов / В.Л. Михеев. — М.: Недра, 1979. — 239 с.

Мищевич В.И. Справочник инженера по бурению / В.И. Мищевич, Н.А. Сидоров. — М.: Недра, 197 . — Т. 1 — 519 с.; 1973. — Т. 2 — 375 с.

Муравьев В.М. Эксплуатация нефтяных и газовых скважин/ В.М. Муравьев. — М.: Недра, 1978. — 448 с.

Паус К.Ф. Буровые растворы / К.Ф. Паус. — М.: Недра, 1973 — 303 с.

Рабиа Х. Технология бурения буровых скважин

Рабинович Н.Р. Инженерные задачи механики сплошной среды в бурении / Н.Р. Рабинович. — М.: Недра, 1989. — 270 с.

Резниченко И.Н. Утяжеление буровых и тампонажных растворов / И.Н. Резниченко, А.И. Булатов, С.А. Рябоконь. — М.: Недра, 1978. — 286 с.

Рябоконь С.А. Утяжелители для буровых растворов и технология их применения / С.А. Рябоконь. — М.: Недра, 1981. — 239 с.

Рябченко В.И. Управление свойствами буровых растворов / В.И. Рябченко. — М.: Недра, 1990. — 230 с.

Рязанов Я.А. Справочник по буровым растворам / Я.А. Рязанов. — М.: Недра, 1979. — 215 с.

Яров А.Н. Буровые растворы с улучшенными смазочными свойствами / А.Н. Яров, Н.А. Жидовцев, К.М. Гильман и др. — М.: Недра, 1975. — 143 с.

ГЛАВА 5

Ашрафьян М.О. Повышение качества разобщения пластов в глубоких скважинах / М.О. Ашрафьян. — М.: Недра, 1982. — 152 с.

Ашрафьян М.О. Технология разобщения пластов в осложненных условиях / М. О. Ашрафьян. М. О. — М.: Недра, 1989. — 228 с.

Балицкая З.А. Тампонажные растворы для глубоких скважин / З.А. Балицкая, И.Г. Верещака, В.В. Сачков и др. — М.: Недра, 1976. — 120 с.

Булатов А.И. Тампонажные материалы / А.И. Булатов, В.С. Данюшевский. — М.: Недра, 1989. — 280 с.

Булатов А.И. Управление физико-механическими свойствами тампонажных систем / А. И. Булатов. — М.: Недра, 1976. — 248 с.

Булатов А.И. Справочник по креплению нефтяных и газовых скважин / А.И. Булатов, Л.Б. Измайлов, В.И. Крылов. — М.: Недра, 1977. — 253 с.

Булатов А.И. Справочник инженера по бурению / А.И. Булатов, А.Г. Аветисов. — М.: Недра, 1985. — 407 с .

Булатов А.И. Тампонажные шлаковые цементы и растворы для цементирования глубоких скважин / А.И. Булатов — М.: Недра, 1975. — 224 с.

Булатов А.И. Теория и практика закачивания скважин / А. И. Булатов, П.П. Макаренко, В.Ф. Будников и др. — М.: Недра, 1998. — Т. 4 — 496 с.

Бутт Ю.М. Химическая технология вяжущих материалов / Ю.М. Бутт, М.М. Сычев, В.В. Тимашев. — М.: Высшая школа, 1980. — 472 с. .

Гукасов С.М. Применение вяжущих веществ в нефтяных и газовых скважинах / С.М. Гукасов. — М.: Недра, 1983. — 184 с.

Данюшевский В.С. Справочное руководство по тампонажным материалам / В.С. Данюшевский, Р.М. Алиев, И.О. Толстых. — М.: Недра, 1987. — 373 с.

Данюшевский В.С. Справочное руководство по тампонажным материалам / В. С. Данюшевский, Н.М. Мильштейн, И.О. Толстых. — М.: Недра, 1973. — 312 с.

Данюшевский В. С. Проектирование оптимальных составов тампонажных цементов / В.С. Данюшевский. — М.: Недра, 1978. —293 с.

Детков В.П. Цементирование наклонных скважин / В.П. Детков. — М.: Недра, 1978. — 247 с.

Ивачев Л.М. Промывка и тампонирование геологоразведочных скважин / Л.М. Ивачев. — М.: Недра, 1989. — 247 с.

Костырин В.И. Тампонажные материалы и химреагенты / В.И. Костырин. — М.: Недра, 1989. — 144 с.

Каримов Н.Х. Тампонажные смеси для скважин с аномальным пластовым давлением / Н.Х. Каримов, Б.Н. Хахаев и др. — М.: Недра, 1977. — 192 с.

Мирзаджанзаде А.Х. Повышение качества цементирования нефтяных и газовых скважин / А.Х. Мирзаджанзаде, Н.И. Титков и др. — М.: Недра, 1975. — 232 с.

Мирзаджанзаде А.Х. Гидравлика в бурении и цементировании нефтяных и газовых скважин / А.Х. Мирзаджанзаде, А.К. Каркев и др. — М.: Недра, 1977. — 230 с.

Рахимбаев Ш.М. Регулирование технических свойств тампонажных растворов / Ш.М. Рахимбаев. — Ташкент.: Фан, 1967. — 160 с.

ГЛАВА 6

Абдрахманов Г.С. Исследование и изоляция поглощающих пластов в процессе проводки скважин / Г.С. Абдрахманов, Н.И. Рылов, В.И. Крылов. — М.: ВНИИОНГ, 1973. — 136 с.

Андресон Б.А. Нейтрализация сероводорода и борьба с сульфатредукцией в нефтеперерабатывающей промышленности / Б.А. Андресон, Р.К. Андресон , Э.И. Огаркова. — М.: ВНИИОНГ, 1985. — 48 с.

Ахметов И.М. Применение композитных систем в технологических операциях эксплуатации скважин / И.М. Ахметов, В.Ю. Шерстнев. — М.: Недра, 1989. — 213 с.

Ахметшин Э.А. Бурение скважин в условиях сероводорода / Э.А. Ахметшин, М.Р. Мавлютов, З.И. Юнусов. — М.: ВНИИОНГ, 1983. — 43 с.

Аветисян Н.Г. Предупреждение нарушения устойчивости горных пород под действием осмотического массопереноса /Н.Г. Аветисян, В.Ю. Шеметов. — М.: ВНИИОНГ, 1980. — 43 с.

Бадовский Н.А. Борьба с осложнениями при бурении глубоких скважин за рубежом / Н.А. Бадовский, В. П. Файман. — М.: ВИЭМС, 1986. — 57 с.

Бочко Э.А. Упрочнение неустойчивых горных пород при бурении скважин / Э.А. Бочко, В.А. Никишин. — М.: Недра, 1979. — 168 с.

Булатов А.И. Закачивание скважин в условиях проявления сероводорода / А.И. Булатов, А.П. Крезуб. — М.: ВНИИОНГ, 1986. — 62 с.

Винниченко В.М. Предупреждение и ликвидация аварий и осложнений при бурении разведочных скважин / В.М. Винниченко, А.Е. Гончаров, Н.Н. Максименко. — М.: Недра, 1991. — 170 с.

Войтенко В.С. Борьба с проявлениями горного давления в глубоких скважинах / В.С. Войтенко. — М.: ВИЭМС, 1983. — 28 с.

Войтенко В.С. Управление горным давлением при бурении скважин / В.С. Войтенко. — М.: Недра, 1985. — 181 с.

Выдра В.А. Коррозия и защита крепежных изделий нефтепромыслового оборудования / В.А. Выдра, А.Е. Кузмак, Н.И. Рыжов — М.: ВНИИОНГ, 1983. — 50 с.

Городнов В.Д. Физико-химические методы предупреждения осложнений в бурении / В.Д. Городнов. — М.: Недра, 1977. — 280 с.

Гутман Э.М. Защита нефтепромыслового оборудования от коррозии / Э.Н. Гутман, К.Р. Низамов, М.Д. Гетманский и др. — М.: Недра, 1983. — 152 с.

Колотыркин Я.М. Металл и коррозия / Я.М. Колотыркин. — М.: Металлургия, 1985. — 88 с.

Межлумов А.О. Осложнения и аварии при бурении скважин с использованием газообразных агентов / А.О. Межлумов, Н.С. Макурин. — М.: Недра, 1970. — 193 с.

Мищевич В.И. Гидродинамические исследования поглощающих пластов и методы их изоляции / В.И. Мищевич. — М.: Недра, 1974. — 208 с.

Потапов А.Г. Нейтрализация сероводорода в буровом растворе / А.Г. Потапов, А.П. Ананьев, Г.И. Заручаев и др. — М.: ВНИИОНГ, 1987. — 57 с.

Проскуряков Н.М. Физические свойства соляных пород / Н. М. Проскуряков, Р. С. Пермяков, А.К. Черников.— Л.: Отд. Недра, 1973. — 271 с.

Пустовойтенко И.П. Предупреждение и ликвидация аварий в бурении / И.П. Пустовойтенко. — М.: Недра, 1973. — 311 с.

Саакиян Л.С. Защита нефтепромыслового оборудования от коррозии / Л.С. Саакиян, А.П. Ефремов. — М.: Недра, 1982. — 230 с.

Саакиян Л.С. Защита нефтепромыслового оборудования от коррозии / Л.С. Саакиян, А.П. Ефремов, И.А. Соболева и др. — М.: Недра, 1985.— 206 с.

Самотой А.К. Предупреждение и ликвидация прихватов труб при бурении скважин / А.К. Самотой. — М.: Недра, 1979. — 182 с.

Серяков А.С. Электрическая природа осложнений в скважинах и борьба с ними / А.С. Серяков, Л.К. Мухин, В.З. Лубан и др. — М.: Недра, 1980. — 134 с.

Сурикова О.А. Предупреждение и ликвидация осложнений в трещиноватых породах / О.А. Сурикова, Б.М. Курочкин, М.В. Алексеев. — М.: ВНИИОНГ, 1985. — 58 с.

Шевцов В.Д. Борьба с выбросами при бурении скважин / В.Д. Шевцов. — М.: Недра, 1977. — 133 с.

Шерстнев Н.М. Предупреждение и ликвидация осложнений в бурении / Н.М. Шерстнев, Я.М. Расизаде, С.А. Ширинзаде. — М.: Недра, 1977. — 304 с.

Шмелев П.С. Бурение глубоких скважин в условиях аномального воздействия коррозионно-активных сред / П.С. Шмелев. — М.: Наука, 1998. — 351 с.

Юхневич Р. Техника борьбы с коррозией / Р. Юхневич, В. Богданович, Е. Валашковский и др.: пер. с польск. / Под ред. А.М. Сухотина. — Л.: Химия, 1980. — 224 с.

Ясов В.Г. Осложнения в бурении / В.Г. Ясов, М.А. Мыслюк. — М.: Недра, 1991. — 334 с.

ГЛАВА 7

Головко В.Н. Оборудование для приготовления и очистки промывочных жидкостей / В.Н. Головко. — М.: Недра, 1978. — 136 с.

Дегтев Н.И. Контроль и дегазация буровых промывочных жидкостей / Н.И. Дегтев, А.И. Зинкевич. — М.: Недра, 1978. — 152 с.

Палашкин Е.А. Справочник механика по глубокому бурению / Е.А. Палашкин. — М.: Недра, 1981. — 510 с.

Резниченко И.Н. Приготовление, обработка и очистка буровых растворов / И.Н. Резниченко. — М.: Недра, 1962. — 230 с.

ГЛАВА 8

Андерсон Д.М. Экология и наука об окружающей среде: биосреда, экосистемы, человек / Д.М. Андерсон. — Л.: Гидрометеоиздат, 1985. — 164 с.

Бабенков Е.Д. Очистка воды коагулянтами / Е. Д. Бабенков. — М.: Наука, 1977. — 356 с.

Бочкарев Г.П. Пути утилизации отработанных буровых растворов / Г.П. Бочкарев, А.У. Шарипов, Е.А. Брахфогель // Нефтяное хозяйство, 1982. — №4 — 64 с.

Булатов А.И. Охрана окружающей среды в нефтегазодобывающей промышленности / А.И. Булатов, П.П. Макаренко, В.Ю. Шеметов. — М.: Недра, 1997. — 483 с.

Вейцер Ю.И. Высокомолекулярные флокулянты в процессах очистки воды / Ю.И. Вейцер, О.Н. Минц. — М.: Стройиздат. 1985. — 200 с.

Гаев А.Я. Подземное захоронение сточных вод на предприятиях газовой промышленности / А.Я. Гаев. — М.: Недра, 1981. — 165 с.

Гладовская М. А. Способность среды к самоочищению / М.А. Гладковская // Природа, 1979. — №5. — с. 217-224.

Гусейнов Т. Н. Охрана природы при освоении морских нефтегазовых месторождений: Справ. пособие. / Т.Н. Гусейнов, Р.Э. Алекперов. — М.: Недра, 1989. — 142 с.

Использование отработанных буровых растворов в Техасе (США). Бурение: зарубежный опыт. — 1983. — М.: — с. 14-15.

Касимов Р. Ю. Влияние химических реагентов на молодь рыб и кормовые организмы. — 1974. — Т. 8 — с. 29-34.

Квасников Е. И. Микроорганизмы — деструкторы нефти в водных объектах / Е.И. Квасников, Т.Н. Клюшникова. — Киев: Наукова думка, 1981. — 192 с.

Ковалева Н.Г. Биохимическая очистка сточных вод предприятиями химической промышленности / Н.Г. Ковалева, В.Г. Ковалев. — М.: Химия, 1987. — 160 с.

Ливчак И.Ф. Охрана окружающей среды / И.Ф. Ливчак, Ю.В. Воронов. — М.: Строй-издат., 1988. — 192 с.

Мирзаев Г.Г. Научно-методические основы инженерной экологии / Г.Г. Мирзаев, Б.А. Иванов, В.М. Щербаков. — Л.: изд. ЛГИ, 1988. — 87 с.

Миронов Е.А. Закачка сточных вод нефтяных месторождений в продуктивные и поглощающие горизонты / Е.А. Миронов. — М.: Недра, 1986. — 168 с.

Никитин Д.П. Окружающая среда и человек / Д.П. Никитин, Ю.В. Новиков. — М.: Высшая школа, 1986. — 415 с.

Конюхов А.В. Охрана окружающей среды при проведении геологоразведочных работ в районах Крайнего Севера / А.В. Конюхов, И.А. Братишко, Ю.С. Кузьмин и др. — М.: ВНИИОЭНГ, 1985. — 29 с.

Панов Г.Е. Охрана окружающей среда на предприятиях нефтяной и газовой промышленности / Г.Е. Панов, Л.Ф. Петряшин, Г.Н. Лысяный — М.: Недра, 1986. — 244 с.

Перельман А.И. Геохимия биосферы и ноосферы / А.И. Перельман. — М.: Недра, 1987. — 86 с.

Глебов В.Д. Пленочные противофильтрационные устройства гидротехнических сооружений / В.Д. Глебов, И.Е. Кричевский, В.П. Лысенко и др. — М.: Энергия, 1986. — 196 с.

Протасов В.Ф. Экология, здоровье и природопользование в России / В.Ф. Протасов, А.В. Молчанов. — М.: «Финансы и статистика», 1995. — 525 с.

Яков Андреевич Рязанов
ЭНЦИКЛОПЕДИЯ ПО БУРОВЫМ РАСТВОРАМ

Редактор С. Портнова
Дизайн, компьютерная верстка В. Кашин
Корректор С. Портнова

Сдано в набор 27.09.2004. Подписано в печать 15.12.2004.
Формат 60×84/16. Усл. печ. л. 41,5. Бумага офсетная. Печать офсетная.
Гарнитуры: Newton, FranklinGothic. Тираж 3000 экз. Заказ № 4615.

ООО «Издательство «Летопись».
460000, г. Оренбург, ул. Бурзянцева, 25.

Отпечатано с готовых файлов
в издательско-полиграфическом комплексе «Звезда».
614990, г. Пермь, ГСП-131, ул. Дружбы, 34.

ОПЕЧАТКИ
по тексту книги «Энциклопедия по буровым растворам»

№ стр.	№ строки	Текст книги	Правильный текст
7	13-я снизу	глин	проб
40	2-я сверху	полиэксиэтилен	полиоксиэтилен
68	2-я сверху	1,1955	1,195
127	10-я сверху	$см^3$/за мин	$см^3$/30 мин
156	1-я снизу	закачивания	заканчивания
191	3-я сверху	комплектность	компактность
240	4-я сверху 11-я снизу	софэксин антигидритами	софэксил ангидритами
266	2-я графа сверху	талолового	таллового
273	6-я сверху	разделе	раздела
355	8-я сверху	смыленными	омыленными
371	7-я снизу	диэтаноамина	диэтаноламина
387	заголовок 3-го столбца	плоность	плотность
427	11-я снизу	кардное	кордное
452	16-я снизу	влага	влаги
489	1-я снизу	АПТЖ-4	АППЖ-4
551	11-я сверху	счистки	очистки
558	1-я сверху после табл. и примечания	в воздухе к	в воздухе и
575	5-я сверху	освоения	осаждения
582	№ 39 № 40	$CuSO_4 \cdot 5H_2O$ $CuSO_4$	$CuSO_4$ $CuSO_4 \cdot 5H_2O$
588	№ 89	$KOH \cdot H_2O$	$KOH \cdot 2H_2O$
657	15-я сверху	закачивания	заканчивания
658	14-я снизу	буровых скважин	нефтяных скважин. Пер. с англ. М.: Недра, 1989.— 413 с.
659	15-я сверху	закачивания	заканчивания
660	13-я снизу	закачивание	заканчивание