

ГЛАВА IV

МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ПРИГОТОВЛЕНИЯ БУРОВЫХ РАСТВОРОВ

Развитие глубокого бурения потребовало расширения исследований в области создания материалов для буровых растворов. Особенно интенсивно эти работы проводились в США, где глубокое бурение начало развиваться уже в 30-е годы.

Крупные фирмы, выпускающие материалы для приготовления буровых растворов, в послевоенные годы резко увеличили объем научно-исследовательских работ.

Все это привело к существенному расширению ассортимента химических реагентов и добавок, придающих буровому раствору требуемые свойства. В настоящее время в США производят более 600 наименований реагентов и добавок для буровых растворов. Усилиями АНИ химические реагенты, утяжелители и глинопорошки были стандартизированы и разработаны необходимые рекомендации по их применению. В настоящее время фирмы США продолжают вести работы по созданию новых, более эффективных материалов для буровых растворов.

§ 1. ГЛИНОПОРОШКИ

Уже достаточно давно в практике бурения не применяют комовых глин из карьеров, так как они не удовлетворяют требованиям, необходимым для получения высококачественных рас-

творов. Считают, что применение глинопорошков имеет ряд преимуществ по сравнению с потреблением комовой глины:

- приготовление бурового раствора из глинопорошков требует меньше времени, раствор получается высокого качества;
- диспергирование (набухание) мелких частиц происходит быстрее и полнее, чем крупных;
- транспортировка глинопорошков, особенно на далекие расстояния, обходится дешевле;
- применение глинопорошков позволяет автоматизировать процесс приготовления бурового раствора на буровой;
- высокое качество бентонитовых порошков обеспечивает получение растворов с малым содержанием твердой фазы.

Первые буровые растворы представляли собой смесь воды и любого типа глины, твердые частицы которой значительное время могут находиться во взвешенном состоянии. Вязкие, липкие глины, называемые «гумбо», рассматривали как глины хорошего качества для приготовления бурового раствора; добавка их в воду рекомендовалась около 20% по весу глины.

В 1921 г. была сделана первая попытка регулирования свойств буровых растворов путем применения специальных добавок. Начиная с 1920 г., применяемые растворы, утяжеленные баритом, имели вязкость и структурные свойства, недостаточные для того, чтобы частицы барита устойчиво находились в растворе во взвешенном состоянии. Это явилось причиной начала обработки растворов химическими реагентами, предназначенными только для повышения вязкости раствора, с целью предотвращения осаждения частиц утяжелителя. Первыми химическими реагентами были каустическая сода и алюминат натрия.

В 1929 г. были выданы патенты Кроссу и Харту, предложившим использовать бентонитовые глины с окисью магния в качестве добавки для улучшения структурных свойств раствора. Пригодность глин для буровых растворов устанавливали по выходу раствора, по прочности геля, которая характеризуется разностью предельного статического напряжения сдвига непосредственно после перемешивания и после 10-минутного покоя, коррелирующими свойствами. Выход раствора определяли коли-

чеством раствора определенной вязкости (обычно 15 сП), полученного из 1 т глины, затворенного на пресной или морской воде.

Таким образом, выход является качественным показателем при приготовлении раствора и многие потребители требуют, чтобы бентониты давали 14,3 м³ раствора вязкостью в 15 сП на 1 т глины. Такой выход является обычным для самых чистых форм натриевого бентонита, например, вайомингского, но его невозможно достичь при использовании кальциевых бентонитов или суббентонитов. Они обычно имеют выход раствора около 4,8 - 9,5 м³/т.

В связи с этим были предприняты попытки обработки глин с целью увеличения выхода раствора. Предлагаемые реагенты для обогащения глин можно разделить на две группы:

- неорганические (кальцинированная сода, перманганаты, алюминат натрия, окись магния);
- органические (водорастворимые полиакриловые кислоты, этиленмалеиновый ангидрид в комбинации с другими веществами).

В некоторых случаях рекомендуют совместное использование органических и неорганических реагентов.

Одним из широко используемых способов обогащения кальциевых глин является способ добавки к глине пептизирующего реагента, такого, как карбонат натрия (кальцинированная сода) в количестве от 1 до 10%. Оптимальное количество - 3-5%. Этот метод основного обмена ионов кальция на ионы натрия не всегда был успешным возможно потому, что ионный обмен невозможно заставить идти до завершения. Не все глины хорошо обогащаются кальцинированной содой.

Рекомендуется применять перманганаты для тех глин, которые плохо обогащаются содой. Количество солей перманганата невелико - 0,2-0,4%. Выход раствора из вайомингского бентонита увеличивается с 13,55 м³/т до 18,75 м³/т при обработке 0,4% KMnO₄, а выход раствора вайомингского бентонита с первоначальным выходом 17,0 м³/т увеличивается до 22,05 м³/т, т.е. на 29,7%. Перманганатом хорошо обогащаются натриевые бентониты.

Для увеличения выхода раствора из кальциевого бентонита и суббентонита применяют сополимеры этиленмалеинового ангидрида с соединениями щелочных металлов, которые являются водорастворимыми, ионизируемыми и имеют анион, способный реагировать с кальцием, образуя водонерастворимый осадок.

Наилучшие результаты дает применение кальцинированной соды. Считают, что функция этой добавки заключается в создании ионов натрия для обмена с ионами кальция в кальциевом монтмориллоните, превращая последний в натриевый монтмориллонит. Однако такой обмен не позволяет превратить кальциевый монтмориллонит в истинно натриевый, такой, как вайомингский бентонит, поэтому для дальнейшего увеличения выхода раствора используют сополимеры этиленмалеинового ангидрида с гексаидиеном (1,5%) или диаллиловым эфиром. Количество кальцинированной соды составляет 3-5%; сополимера – 0,02-0,12% от веса глины. Фирменное название этиленмалеинового ангидрида с удельной вязкостью 0,1 - DX-840-31, а натриевая соль этиленмалеинового ангидрида с удельной вязкостью 0,1 получила название DX-849-54.

При обработке вайомингского бентонита реагентом DX-840-31 выход раствора увеличивается до 22,7 м³/т; при обработке этого бентонита реагентом DX-840-31 с добавкой 0,9% MnO₄ выход раствора увеличивается до 30,3 м³/т.

Хорошие результаты дает обработка глин водорастворимыми полиакриловыми кислотами.

Акрисол А-3 - фирменное название водорастворимой полиакриловой кислоты со средним молекулярным весом 7500. При обработке вайомингского бентонита 0,06% реагента Акрисол А-3 выход раствора увеличивается до 30,8 м³/т. Хорошее действие оказывает совместная обработка бентонита полимером Акрисол А-3 и уксуснокислыми солями кальция или натрия.

Введение реагентов для обогащения, как правило, производится во время помолы, иногда непосредственно в буровой раствор.

Для определения вязкости широко используют ротационный вискозиметр Фанна, который может быть использован для замера структурной вязкости, предельных динамического и статического

напряжения сдвига и других показателей раствора. Более точным и удобным прибором является ротационный вискозиметр Фанна VG-34, который непосредственно без пересчетов показывает вязкость в сантипуазах и напряжение сдвига (статическое и динамическое).

Водоотдачу определяют с помощью прибора фирмы Бароид.

Основные типы глинопорошков, выпускаемых в США. Из общего числа глинопорошков, выпускаемых в США, 68,4% производят из бентонита, 24,4% из других глин и 7,2% из аттапульгита.

Наиболее выгодным сырьем является бентонит, дающий большой выход раствора ($12,0 \text{ м}^3$ из 1 т порошка). Бентонитовые порошки (фирменные наименования - акваджел, магкоджел) имеют влажность не более 10%, очень тонкий помол (92% пробы порошка должны проходить через сито 200 меш), легко размокают; из 1 т порошка при минимальной плотности ($1,03 \text{ г/см}^3$) получают $15,25 \text{ м}^3$ глинистой суспензии вязкостью не менее 15-20 сП (по Стомеру), с водоотдачей $15-20 \text{ см}^3$. Стоимость 1 т бентонита 30 долларов США.

Наряду с производством порошкообразного бентонита выпускают порошки из местных глин двух типов: со средним ($6 - 12 \text{ м}^3$) и малым (до 6 м^3) выходами раствора из 1 т.

Глины с низкой распускаемостью требуются тогда, когда необходимо получить большую плотность и пренебречь вязкостью и коркообразующими свойствами раствора. Порошки из местных глин в ряде случаев вдвое дешевле, чем из бентонита. Глинопорошком с малым выходом раствора является, например, порошок ЭР-95, выпускаемый в Калифорнии: из 1 т этого порошка получается $1,5 \text{ м}^3$ раствора плотностью $1,44 \text{ г/см}^3$. Глинопорошок "кстатклей", стоимость которого на 20% выше порошка ЭР-95, также дает малый выход раствора: $4,4 \text{ м}^3/\text{т}$, водоотдача раствора 15 см^3 по АНИ. Потребление глины такого типа в настоящее время сократилось до 3 тыс. т в год.

Фирмой Магкобар выпускаются комбинированные порошки глин, состоящие из смеси 80-85% порошка низкосортной глины типа "кстатклей", 15-20% бентонита и 2,5% кальцинированной соды. Эта смесь дешевле первосортного бентонита на 27%. При

10%-ной концентрации этой смеси в растворе выход его составляет около $8,8 \text{ м}^3/\text{т}$.

Для приготовления буровых растворов на соленой воде в течение 20 лет широко применяется аттапульгит. Эта глина при полном распускании в соленасыщенной воде создает такую же вязкость, как и в пресной. Bentonит и другого типа глины этими свойствами не обладают.

Суспензии аттапульгита обладают достаточной вязкостью и несущими свойствами, но, к сожалению, они характеризуются высокой водоотдачей (140 см^3 за 30 мин). На практике такая высокая водоотдача обычно конденсируется добавками желатинизированного крахмала, лигносульфоната или квебрахо. Из 1 т аттапульгита при растворении в соленасыщенной воде можно получить 21 м^3 бурового раствора вязкостью 15 сП. Для буровых растворов, затворенных на соленой воде, аттапульгитовой глины требуется меньше, чем монтмориллонитовой.

Аттапульгит в буровом растворе довольно медленно повышает его вязкость и поэтому для увеличения вязкости бурового раствора после добавок аттапульгита требуется некоторое время.

Основными поставщиками материалов для буровых растворов в США являются фирмы Бароид и Магкобар. Фирмой Бароид выпускаются следующие виды глинопорошков: акваджел, барокко, куикджел, цеоджел.

Акваджел – глинопорошок, разработанный фирмой в 1928 году, представляет собой тонкоизмельченную бентонитовую глину. По внешнему виду это порошок белого или светло-серого цвета. Плотность $2,5 \text{ г/см}^3$. Применяется как обычный гелеобразующий коллоид для регулирования вязкости, СНС и уменьшения водоотдачи.

Выход раствора – $15,9 \text{ м}^3/\text{т}$ вязкостью 15 сП на 1 т.

Цеоджел - водный алюмосиликат, широко применяющийся для увеличения вязкости буровых растворов с высокой концентрацией соли. Используется как взвесь в буровых растворах с любым содержанием соли, выход раствора составляет $20,8 \text{ м}^3$ соленасыщенного раствора вязкостью 15 сП на 1 т.

Барокко - сухой молотый суббентонит, используется для буровых растворов с концентрацией соли от низкой до умеренной,

выход составляет $7,2 \text{ м}^3$ раствора вязкостью 15 сП на 1 т глины, затворенной на пресной воде. Хорошие результаты получаются при добавлении воды, содержащей 1,5% соли.

Куиктджел - модифицированный бентонит, который дает в 2 раза больший выход раствора, чем обычный вайомингский бентонит ($32 \text{ м}^3/\text{т}$).

Особенно часто применяется при бурении сейсмических скважин и скважин на воду.

Джелткон - смесь неорганических минералов и органических полимеров, сыпучий порошок. Применяется для регулирования вязкости и фильтрационных свойств бурового раствора с малым содержанием твердой фазы.

Фирма Магкобар выпускает такие виды глинопорошков, как магкоджел, высокосортная глина, куиктик, солтджел.

Магкоджел - чистый вайомингский бентонит.

"Высокосортная глина" - смесь лучших техасских глин с вайомингским бентонитом. Выход раствора составляет примерно $8 \text{ м}^3/\text{т}$. Используется для приготовления раствора с малым содержанием твердой фазы, хорошей вязкостью, гелеобразующими и коркообразующими свойствами.

Применяется при забурировании, бурении и капитальном ремонте скважин. Растворы, приготовленные из этой глины, имеют низкую водоотдачу. "Высокосортная глина" используется как добавка к бентониту в соленой воде и рассолах.

Куиктик - специально приготовленный стойкий эффективный бентонит с выходом раствора около $31,8 \text{ м}^3/\text{т}$ с вязкостью 15 сП. Он быстро образует тонкую фильтрационную глинистую корку.

Солтджел - высокие сорта аттапульгитовой глины с выходом $15,9 \text{ м}^3/\text{т}$ соленасыщенного раствора с вязкостью 15 сП. При флокулирующем воздействии пластовых вод растворы на основе солтджела не меняют своих свойств.

§ 2. УТЯЖЕЛИТЕЛИ

Предупреждение ряда осложнений при бурении нефтяных и газовых скважин достигается регулированием противодействия на пласты. Для этого необходимо повышать плотность буровых растворов добавлением различных тяжелых материалов, называемых утяжелителями. Буровые растворы представляют собой дисперсные системы с сильно развитой поверхностью раздела фаз. Утяжелители особенно влияют на структурно-механические свойства таких систем.

Основным показателем качества любого утяжелителя является утяжеляющая способность, которая зависит от плотности, дисперсности, гидрофильности, химического и минералогического составов утяжелителя. Кроме утяжеляющей способности на технико-экономические показатели бурения значительно влияют также седиментационная устойчивость, абразивные свойства и товарный вид утяжелителей. Например, наличие остатков флото-реагентов на поверхности флотационных баритовых утяжелителей обуславливает аэрацию буровых растворов, что может способствовать возникновению ряда осложнений. Повышенные абразивные свойства утяжелителей вызывают снижение проходки на долото и уменьшение скорости бурения скважин.

Таким образом, требования к утяжеляющим материалам включают в себя регламентирование физико-химических показателей (плотность, химическая инертность, дисперсность) и таких важных свойств, как абразивность, седиментационная устойчивость, способность вызывать аэрацию буровых растворов в процессе утяжеления и др. Кроме того, для улучшения технико-экономических показателей бурения, снижения стоимости буровых растворов (в особенности высокой плотности) большое значение имеет стоимость применяемых утяжелителей.

Ведущие фирмы - производители утяжелителей поставляют на мировой рынок свою продукцию исключительно в соответствии со спецификацией Американского нефтяного института (АНИ) и объединения по материалам нефтяных компаний (ОС-МА), образованного 17-ю компаниями нефтяной промышленности в Лондоне. Некоторые фирмы – крупные производители ба-

рита, например американская «Бароид», проводят дополнительные испытания для проверки технологических качеств растворов. При сравнении различных спецификаций заметно стремление к унификации требований к баритовым утяжелителям [54].

Общие требования по спецификации АНИ, ОСМА, фирмы «Бароид»

Плотность, г/см ³	≥ 4,2
Содержание щелочноземельных металлов (кальция), %..	≤ 0,025
Остаток на сите, %:	
200 меш (0,074 мм).....	≤ 3,0
325 меш (0,044 мм).....	≥ 5,0
Дополнительные требования ОСМА:	
кажущаяся вязкость водной суспензии плотностью	
2,5 г/см ³ (с гипсом), мПа·с.....	≤ 125
содержание водорастворимых твердых веществ, %....	≤ 0,1
Дополнительные требования фирмы «Бароид»:	
кажущаяся вязкость, мПа·с	≤ 25-45
статическое напряжение сдвига, дин/см ² :	
через 10 с.....	≤ 122
через 10 мин.....	≤ 244

В настоящее время на барит действует стандарт 13А АНИ, изданный в 1985г. добычным департаментом АНИ в г. Далласе, штат Техас [55].

Классификация утяжелителей. В качестве утяжелителей буровых растворов применяют минералы, а также в редких случаях отходы химического и металлургического производств.

Утяжелители из природных минералов различают по методу производства. Так, баритовый утяжелитель можно разделить на гравитационный и флотационный. В зависимости от основы минерала утяжелители из природных руд делятся на несколько видов: баритовые, железистые, карбонатные и галенитовые.

Баритовые утяжелители. *Барит* BaSO_4 (сульфат бария) – минерал, содержащий 65,7% BaO и 34,3% SO_3 , а также примеси: Sr , Ca , Pb , Ra , Fe_2O_3 . Бывает белого, серого, красного и желтого цвета. Плотность его 4,3 - 4,7 г/см³; твердость по шкале Мооса 2,5-3,5.

Железистые утяжелители. *Гематит* – минерал, содержащий 70% Fe_2O_3 . Цвет от железно-черного до стального - серого; землистые разности имеют ярко-красный цвет. Плотность его 5,0-5,3 г/см³, твердость по шкале Мооса 5-6. Выпускается он в виде порошка плотностью 4,15-4,20 г/см³.

Магнетит или магнитный железняк - минерал железных руд. Химический состав его: 31% FeO , 69% Fe_2O_3 . Цвет железно – черный, хрупкий, плотность его 4,9-5,2 г/см³, твердость по шкале Мооса 5,5-6,5, обладает сильными магнитными свойствами. Для утяжеления растворов магнетит применяется в молотом виде плотностью 4,20-4,35 г/см³. Имеет повышенные абразивные свойства.

Карбонатные утяжелители. *Доломит* – минерал состава Ca , $\text{Mg}(\text{CO}_3)_2$. Плотность его 2,8-2,9 г/см³, твердость по шкале Мооса 3,5-4,0. Применяется ограничено для утяжеления буровых растворов плотностью до 1,5-1,7 г/см³.

Известняк – осадочные породы, состоящие главным образом из кальцита, кремнезема. Плотность его 2,70 г/см³.

Сидерит (карбонат железа) – минерал содержит от 44 до 93% FeO и от 3 до 55% CaO , а также примеси окислов Ca , Mg , Si . Плотность его 3,5-3,8 г/см³.

Галенитовые утяжелители. *Галенит* – PbS , или свинцовый блеск, содержит 86,6% Pb и 13,4% S . В качестве примесей в галените встречаются медь, серебро, цинк, иногда селен, висмут, железо и др. плотность его 7,4-7,6 г/см³. Твердость по шкале Мооса 2-3. Галенит применяется как утяжелитель для получения сверхтяжелых буровых растворов.

В зависимости от плотности утяжелители подразделяются на три группы: первая – плотностью до 3,0 г/см³; вторая – плотностью 3,8-4,5 г/см³; третья – плотностью 5,0-7,0 г/см³.

Первую группу утяжелителей составляют тяжелые (малокolloидальные) глины, мергель, мел, известняк и др. Эти мате-

риалы имеют небольшую плотность ($2,6-2,9 \text{ г/см}^3$) и отличаются сравнительно небольшой структурообразующей способностью в буровых растворах, за счет чего их количество в буровом растворе может быть значительным, однако реологические свойства раствора не ухудшаются. При этом резко увеличивается содержание твердой фазы в буровом растворе, что отрицательно сказывается на эффективности бурения. Следует отметить, что материалы с низкой плотностью (мел, сидерит, известняк) целесообразно использовать при вскрытии продуктивных пластов. Их способность растворяться при солянокислых обработках улучшит вызов притока из скважины.

Вторую группу утяжелителей составляют материалы плотностью $3,8-4,5 \text{ г/см}^3$, в которую входят баритовый и железистый утяжелители. Эти утяжелители являются основными для приготовления буровых растворов. Гидростатическое давление, создаваемое буровыми растворами плотностью $2,30-2,35 \text{ г/см}^3$, достаточно для большинства скважин. Такую плотность может обеспечить утяжелитель плотностью не менее $4,2 \text{ г/см}^3$. Использование утяжелителей плотностью $4,15$ и $4,10 \text{ г/см}^3$ позволит достичь плотности бурового раствора, соответственно, $2,25$ и $2,2 \text{ г/см}^3$, при оптимальных физико-химических показателях.

К третьей группе утяжелителей (плотностью $5,0-7,0 \text{ г/см}^3$) относятся материалы, состоящие главным образом из соединений свинца и железа. Эти утяжелители применяются для приготовления буровых растворов плотностью $2,5 \text{ г/см}^3$ и более. Такие буровые растворы необходимы для разбуривания отложений, имеющих в разрезе пласты с давлением, превосходящим геостатическое.

Кроме указанных выше утяжелителей пытались использовать ферромарганец, феррофосфор, ферросилиций, плотность которых $6,5-7,5 \text{ г/см}^3$. Однако эти материалы оказались непригодными вследствие их гидролиза и образования токсичных и взрывчатых веществ.

Флотационные баритовые утяжелители

Основным методом производства утяжелителей является обогащение руд, главным из которых является флотационное и гравитационное обогащение. Для производства широко применяемого у нас в стране и за рубежом баритового концентрата, в основном, используется флотационный метод обогащения и в небольших масштабах гравитационный.

Процесс флотации заключается в следующем. Тонкоизмельченная руда энергично смешивается с водой в присутствии воздуха и флотационных реагентов. При этом частицы полезных минералов избирательно собираются на пузырьках воздуха и с ним вместе поднимаются на поверхности пульпы, образуя минерализованную пену. Пустая порода вследствие хорошей смачиваемости водой остается в пульпе и затем удаляется. Минерализованная пульпа, состоящая из пузырьков воздуха и прилипших к ним частиц полезных минералов, удаляется в виде концентрата.

Важным преимуществом флотационных баритовых концентратов является низкая абразивность по сравнению с железистыми утяжелителями. Так, соотношение абразивности барита и железистых утяжелителей изменяется от 5 до 20 и зависит от ряда факторов, а именно твердость магнетита в 2 раза выше твердости барита; частицы железистых утяжелителей имеют ромбическую и прямоугольную форму с заостренными концами, а частицы барита - округлую. Кристаллы барита окатываются, приближаются к сферическим и на поверхность металла наносят только наклейки. Частицы железистых утяжелителей производят микрорезание поверхности металла.

Кроме того магнетит, в отличие от барита, обладает магнитными свойствами, что значительно ограничивает его применение. Наличие магнитных свойств у магнетита создает условия для возникновения прихватов буровых труб. Причиной возникновения прихватов при использовании магнетита является образование плотных слоев из утяжелителя на поверхности буровых труб и обсадных колонн, уменьшающих эффективное сечение скважины.

Таким образом, экономически более целесообразно применять баритовые утяжелители, так как они обеспечивают лучшие показатели бурения, зависящие, кроме всего прочего, и от абразивности утяжеленного раствора (средняя проходка на долото) и от затрат времени на ремонт гидравлической части насосов и вертлюга. При явных преимуществах баритовых утяжелителей (высокая плотность, низкая абразивность) особенности их производства обуславливают появление у них ряда отрицательных свойств.

Получение баритовых концентратов является одной из ступеней флотационного обогащения полиметаллических руд в процессе извлечения цветных металлов: свинца, цинка, меди, серебра и др. Перерабатывают в основном свинцово-цинково-баритовые и свинцово-баритовые руды. Исходные руды подвергают прежде всего флотационному обогащению свинцом или цинком, затем осуществляется флотация барита. Для извлечения цинка и свинца руды весьма интенсивно измельчают, что обуславливает высокое содержание тонкодисперсных фракций и резко ухудшает качество утяжелителей.

Упрочнение структуры буровых растворов при вводе флотационных баритовых утяжелителей вызывает необходимость обработки растворов реагентами - разжижителями. Вследствие ввода большого количества этих реагентов плотность растворов значительно снижается и требуется дополнительный ввод утяжелителя. Структурообразующие свойства флотационных баритовых утяжелителей не позволяют обеспечить плотность буровых растворов выше $2,15-2,20 \text{ г/см}^3$, что необходимо при бурении в пластах в аномально высокими давлениями.

Одной из актуальных задач улучшения качества баритовых утяжелителей является уменьшение их структурообразующей способности в буровых растворах, что обеспечит снижение их расхода и возможность утяжеления буровых растворов до $2,30 - 2,35 \text{ г/см}^3$, сократит содержание твердой фазы в растворах и, как следствие, позволит значительно повысить технико - экономические показатели бурения скважин.

Другим существенным недостатком флотационных баритовых утяжелителей является наличие на их поверхности остатков

флотореагентов после процесса обогащения барита. Поэтому баритовые утяжелители вызывают аэрацию буровых растворов.

Аэрация является одним из серьезных осложнений при бурении скважин. Из-за высокой воздухомышенности (до 10%) при вводе флотационных утяжелителей снижается плотность буровых растворов, повышается их вязкость, что затрудняет предотвращение водогазопроявлений, кроме того, ухудшается промывка скважин вследствие уменьшения подачи насосов при работе на сжимаемых жидкостях. Насыщенность раствора воздухом, даже до 4%, уже в 1,5-2 раза снижает подачу буровых насосов [56, 57].

Особенно высокая степень аэрации отмечена при вводе сухих порошкообразных баритовых утяжелителей. Для предотвращения насыщения растворов воздухом при утяжелении практиковалось предварительное смачивание баритовых концентратов водой [58]. Но этот метод не нашел широкого применения по двум основным причинам. Во-первых, при смачивании водой гидрофильность утяжелителей практически не меняется, так как десорбция флотореагентов, как правило, малоэффективна (водой смачиваются только небольшие участки поверхности барита), вследствие чего аэрированность раствора сохраняется. Во-вторых, в буровой раствор поступает избыточная жидкость, что приводит к росту водоотдачи, перерасходу утяжелителя и др.

Аэрированный утяжеленный буровой раствор трудно поддается дегазации, что часто обуславливает переутяжеление раствора и связанные с этим гидроразрывы в стволе скважины, поглощения, кроме того, уменьшаются скорости бурения, засоряются продуктивные пласты и нередко возникают осложнения при освоении и эксплуатации скважин.

Физико-химические свойства флотационных баритовых утяжелителей

Плотность. Плотность утяжелителей является одним из важнейших показателей их качества, так как от его значения зависят массовая концентрация утяжелителя, содержание общей твердой фазы в растворе и, следовательно, скорость бурения

скважины. Уменьшение содержания твердой фазы обеспечивает улучшение структурно-механических и реологических показателей буровых растворов.

Отечественный ГОСТ 4682-84 «Концентрат баритовый» регламентирует для марок КБ-1-КБ-4 плотность $4,2 \text{ г/см}^3$ и более. Для утяжелителей марок КБ-5, КБ-6 плотность должна быть соответственно $4,15$ и $4,05 \text{ г/см}^3$. Поэтому баритовый концентрат последних двух марок не отвечает требованиям технологии приготовления буровых растворов высокой плотности.

Химический состав утяжелителей, водорастворимые соли. Утяжелители буровых растворов должны быть химически инертны по отношению к дисперсионной среде. Это означает отсутствие у них растворимости даже при высоких температурах (до $200\text{-}250^\circ\text{C}$), а также отсутствие в составе утяжелителей солей-электролитов и соединений глинистых минералов, которые могут активно участвовать в процессе.

Химическая инертность баритовых утяжелителей зависит от содержания в них сульфата бария. Особенности кристаллической решетки барита обуславливают прочность и комплектность структуры, высокую устойчивость и нерастворимость. От содержания в утяжелителях сульфата бария зависит в первую очередь их утяжеляющая способность. Это происходит по двум причинам. Во-первых, плотность баритовых утяжелителей прямо пропорционально зависит от содержания сульфата бария и, во-вторых, с увеличением содержания сульфата бария резко снижается химическая активность утяжелителей в буровых растворах вследствие их химической инертности, и снижения содержания вредных примесей, вызывающих коагуляцию буровых растворов.

Влияние находящихся в утяжелителях водорастворимых солей (ВРС) на предел утяжеления заключается в том, что при некоторой их концентрации наблюдается коагуляция раствора, характеризующаяся увеличением водоотдачи и резким ухудшением структурно-механических свойств бурового раствора. Отрицательное влияние солей CaSO_4 , MgSO_4 , MgCl_2 , солей двух- и трехвалентного железа особенно проявляется при повышенных температурах и высоких концентрациях утяжелителя. Водораство-

римые соли оказывают вредное влияние при концентрации более 0,30-0,35% , а соли двух-и трехвалентного железа при концентрациях более 0,003-0,004%.

Повышению содержания водорастворимых солей способствуют такие вредные примеси, как сульфиды, в частности пирит, которые в щелочной среде окисляются до гидрата закиси, затем до окиси, оказывая коагулирующее действие на раствор. Коагуляцию вызывают также FeO и Fe [57].

В утяжелителях водорастворимыми солями являются в основном соли натрия, кальция и магния. В глинистых растворах водорастворимые соли хлористого натрия или другой соли, содержащихся в утяжелителях, уменьшают отрицательный заряд частиц глины и силы отталкивания между ними. Снижение сил отталкивания между частицами, взаимное притяжение частиц, обусловленное зарядами разных знаков на краях частиц, заставляют глинистые частицы флокулировать или слипаться в комки, что вызывает увеличение вязкости и статического напряжения сдвига. При этом образуется проницаемая глинистая корка, вследствие чего возрастает водоотдача.

Так как утяжелители применяются для всех видов буровых растворов, содержание водорастворимых солей в них не должно быть таким высоким, при котором происходит флокуляция глинистых частиц в растворах. Концентрация водорастворимых солей (например, NaCl) в утяжеленной глинистой суспензии должна быть такой, при которой не наблюдалось бы заметное увеличение структурно-механических и фильтрационных ее показателей. Исследованиями [59] установлено, что при концентрации соли 2,0-2,5 г/л происходят флокулирование бентонита и рост водоотдачи глинистой суспензии.

Влияние поливалентных катионов, в частности, кальция, на диспергирование, флокулирование и агрегирование глин значительно сильнее влияние одновалентных катионов. Поэтому допустимое содержание ионов кальция должно быть значительно меньше, чем солей натрия. Заметное возрастание вязкости, статического напряжения сдвига и водоотдачи глинистых растворов наблюдается уже при содержании в них ионов кальция 0,04 г/л. Содержание последних в утяжелителях не должно быть более

0,025%. ГОСТ 4682-84 на флотационный баритовый концентрат регламентирует содержание кальция не более 0,05%. Такая норма обоснована большим количеством примесей у флотационных концентратов и необходимостью их высушивания. Уменьшение содержания ВРС и особенно солей кальция в флотационном баритовом концентрате является большим резервом для повышения качества барита.

Дисперсность . Дисперсность утяжелителей является важным фактором, влияющим на свойства бурового раствора. С одной стороны, использование утяжелителей крупного помола обуславливает уменьшение седиментационной устойчивости растворов, усиление абразивного износа бурового оборудования, снижение стойкости долот и, как следствие, уменьшение скорости бурения, а с другой стороны, повышение степени дисперсности увеличивает гидрофильные и адсорбционные свойства утяжелителей, повышает способность утяжелителей к структурообразованию, при этом значительно возрастают вязкость буровых растворов, статическое и динамическое напряжение сдвига. При разжижении растворов их плотность снижается.

Верхний предел размера частиц определяется седиментационной устойчивостью буровых растворов, их минимальными абразивными свойствами и возможностью не удаляться из твердой фазы раствора при его очистке. Нижний предел размера частиц утяжелителя регламентируется их структурообразующей способностью в буровых растворах.

Следует подчеркнуть, что повышенное содержание тонкодисперсных фракций обусловлено очень интенсивным измельчением, для чего требуются специальные мельницы и увеличенный расход энергии. Как правило, при измельчении руд вначале разрушаются крупные фракции, и усиление дисперсности происходит за счет диспергирования именно этих фракций. При этом количество тонкодисперсных частиц коллоидного размера увеличивается незначительно. При интенсивном измельчении возможно увеличение содержания крупных фракций и это, как следствие, не обеспечивает стабильность буровых систем и усиливает абразивный износ бурового оборудования.

При производстве утяжелителей для буровых растворов необходимо равномерное тонкое измельчение, несмотря на некоторое увеличение тонкодисперсных частиц.

Содержание в буровых растворах тонкодисперсных частиц из выбуренной породы, бентонита и утяжелителя существенно влияет на механическую скорость и величину проходки на долото. Поэтому регулирование содержания твердых частиц в буровом растворе является одним из важнейших технологических процессов, обеспечивающих успешность бурения скважин.

По размеру твердые частицы бурового раствора классифицируются в основном на три класса:

- коллоидные частицы 2 мкм и меньше;
- мелкие частицы от 2 до 44 мкм;
- крупные частицы более 74 мкм.

Крупные частицы усиливают абразивный износ бурового оборудования, в особенности опору долот. Большое количество в буровом растворе частиц этого размера способствует снижению механической скорости и проходки на долото. Поэтому механические способы очистки буровых растворов предусматривают отделение в обязательном порядке частиц размером более 74 мкм. В зарубежной практике для этого используются вибросита (например, фирмы «Свако») с мелкоячеистой сеткой (размер ячеек 74 мкм). Исходя из необходимости очистки от частиц размером более 74 мкм, для предупреждения потерь утяжелителя зарубежными стандартами регламентируется верхний предел размера частиц показателем – остаток на смачиваемом сите с размером ячеек 74 мкм должен быть не более 3%. Таким образом, утяжелители для буровых растворов должны состоять в основном из частиц размером менее 74 мкм – 97%. Это обеспечивает стабильность буровых растворов и незначительное его абразивное действие на буровое оборудование и исключает потери утяжелителя при его очистке виброситами. В ГОСТ 4682-84 на баритовый концентрат верхний предел размера частиц регламентируется остатком на сите № 0071К – 6%.

Для определения нижнего предела размера частиц утяжелителя необходима дифференцированная классификация гранулометрического состава с использованием ситового и седиментаци-

онного анализов. Кривые распределения частиц по размерам имеют, как правило, вогнутую область. Это свидетельствует о преобладании тонких фракций в составе утяжелителей. В процессе диспергирования материалов в первую очередь разрушаются менее твердые минералы, например глины. По этой причине коллоидные частицы в утяжелителе состоят из примесей глинистых минералов [60].

Коллоидные частицы вызывают увеличение структурообразования в буровых растворах. Для его предупреждения желательно, чтобы размер частиц утяжелителя превышал размер коллоидных частиц. Целесообразно, чтобы частицы утяжелителя были меньше 44 мкм, но больше 2 мкм. С ростом концентрации частиц размером менее 2 мкм увеличивается вязкость бурового раствора. Необходимо иметь гранулометрический состав утяжелителя, в котором должно быть минимальное содержание тонкодисперсных фракций.

Смачиваемость. Одним из основных необходимых качеств утяжелителей буровых растворов является хорошая смачиваемость частиц дисперсионной средой. Чем лучше частицы утяжелителя смачиваются жидкой фазой, тем более однородным и стабильным является утяжеленный буровой раствор. Для растворов на водной основе частицы утяжелителя должны полностью смачиваться водой, т.е. должны иметь гидрофильную поверхность. Для растворов на неводной (нефтяной) основе частицы утяжелителя не должны смачиваться водой, т.е. должны иметь гидрофобную поверхность.

Ввод утяжелителей в буровые растворы, дисперсионная среда которых не смачивает поверхность утяжелителя, приводит к резкому ухудшению качества буровых растворов: во-первых, вследствие аэрации буровых растворов при увеличении воздуха сухим баритом и прочном прилипании пузырьков воздуха к гидрофобной поверхности; во-вторых, несмачиваемость дисперсионной средой утяжелителя обуславливает образование флоккул из его частиц за счет дисперсионных сил притяжения, которые из-за высокой плотности не удерживаются структурой бурового раствора.

При производстве баритовых утяжелителей путем флотационного обогащения используются различные реагенты, основная роль которых заключается в гидрофобизации поверхности барита. Несмотря на различного вида промывки для удаления флотореагентов на горно-обогатительных фабриках, баритовые концентраты выпускаются с частично гидрофобизованной поверхностью, что является причиной насыщения воздухом буровых растворов в процессе их утяжеления.

Гидрофобность поверхности частиц утяжелителя обуславливает их седиментационную неустойчивость в буровых растворах на водной основе. Этот процесс интенсифицируется особенно в нефтеэмульсионных растворах, так как в них гидрофобные частицы барита смачиваются нефтью с последующим образованием крупных флоккул, которые выпадают из бурового раствора даже при его высоких структурно-механических показателях. Гидрофобность поверхности частиц баритовых утяжелителей может быть вызвана не только флотореагентами, но и воздействием анионоактивных ПАВ (сульфонол, СМАД и др.), применяющихся для обработки растворов [61].

В промысловой практике седиментационная неустойчивость баритовых утяжелителей сопровождается расслоением бурового раствора в желобах циркуляционной системы. В нижнем слое раствора находится масса, состоящая в основном из барита, смоченного нефтью. В стволе скважины вследствие выпадения утяжелителя образуются пробки из плотного осадка барита, что приводит к необходимости их разбуривания и является причиной высоких продажных давлений, ухудшения проходимости бурового инструмента, невозможности проведения каротажных работ и др.

Восстановление стабильности буровых растворов при флокуляции барита является трудоемкой операцией и требует больших затрат времени и материальных средств. Несмотря на использование различных реагентов, стабильность растворов восстанавливается только при почти полной замене бурового раствора или вводе в него железистых утяжелителей.

Для растворов на нефтяной основе требования к утяжелителю по смачиваемости его частиц прямо противоположны требо-

ваниям, рассмотренным выше для водных растворов. Чтобы обеспечить смачиваемость углеводородными жидкостями, частицы утяжелителя для этих растворов должны иметь гидрофобную поверхность.

Флотационные баритовые утяжелители, хотя и имеют на поверхности остатки флотореагентов, недостаточно гидрофобизованы для применения растворов на нефтяной основе. Для полной гидрофобизации поверхность утяжелителей необходимо обрабатывать поверхностно-активными веществами, главным образом, анионоактивного действия. В этом случае поверхность частиц утяжелителя становится полностью гидрофобной, смачивается дисперсионной средой растворов на нефтяной основе.

Аэрация буровых растворов при использовании флотационных утяжелителей

Аэрация буровых растворов при утяжелении их флотационными баритовыми утяжелителями является сложным физико-химическим процессом. Последний связан с образованием трехфазных пен на поверхности раствора и с распределением диспергированных пузырьков воздуха в объеме раствора. Плотная пена с частицами барита обуславливает ухудшение реологических характеристик бурового раствора.

Прочность трехфазной пены повышается с увеличением сил прилипания пузырьков воздуха к твердым частицам. Твердые частицы средних размеров способствуют большей стабилизации пены, чем крупные и мелкие частицы. Наиболее активно стабилизируют пену плоские частицы. При соответствующих условиях могут создаваться «агрегатные пены», характеризующие небольшими размерами пузырьков, высоким содержанием минеральных частиц и высокой стабильностью пены [62].

Из процессов, связанных с аэрацией буровых растворов при их утяжелении флотационными баритовыми концентратами, выделяются две группы: процессы, связанные с прилипанием пузырьков воздуха к частицам утяжелителя, и процессы образования трехфазной пены на поверхности растворов вследствие час-

тичной десорбции остатков флотореагентов с поверхности флотационных баритовых утяжелителей. Эти процессы взаимосвязаны, так как образование обильной пены возможно в условиях свободного подъема пузырьков воздуха, попавших с утяжелителем на поверхность раствора, а устойчивость пены зависит от стабилизирующего действия частиц утяжелителя, которое тем сильнее, чем гидрофобнее их поверхность.

Условия адсорбции воздуха на частицах барита. Повышение эффективности методов предупреждения аэрации буровых растворов при утяжелении в значительной мере зависит от установления ряда факторов, определяющих условия прочности адсорбции частиц воздуха на поверхности баритового утяжелителя.

Образование пузырьков воздуха на частице барита в его водной суспензии связано с тем, что в определенных условиях воздушный пузырек легко вытесняет молекулы воды с поверхности частицы. В процессе утяжеления вследствие увлечения воздуха сухим баритом происходит перенасыщение бурового раствора воздухом. Молекулы воздуха диффундируют к поверхности минеральной частицы сквозь внешние слои диффузной гидратной оболочки. На устойчивость двухфазной пены влияют природа и концентрация пенообразователей, температура, вязкостные свойства растворов и их рН.

Влияние температуры. Сущность влияния температуры на степень воздухомышенности водных растворов пенообразователей, образующих двухфазные или трехфазные флотационные пены (водный раствор ПАВ и минеральные частицы), заключается в том, что при нагревании прочность пленки воздушного пузырька снижается вследствие расширения его объема, что обуславливает подъем пузырька на поверхность, где он разрушается под действием сил внутреннего давления [56, 63]. С ростом температуры наблюдается снижение воздухомышенности (рис. 40).

После прогрева в забойных условиях буровых растворов, утяжеленных флотационными баритовыми утяжелителями, происходит десорбция воздуха из растворов, вследствие чего плотность раствора повышается до величины, пропорциональной количеству введенного утяжелителя.

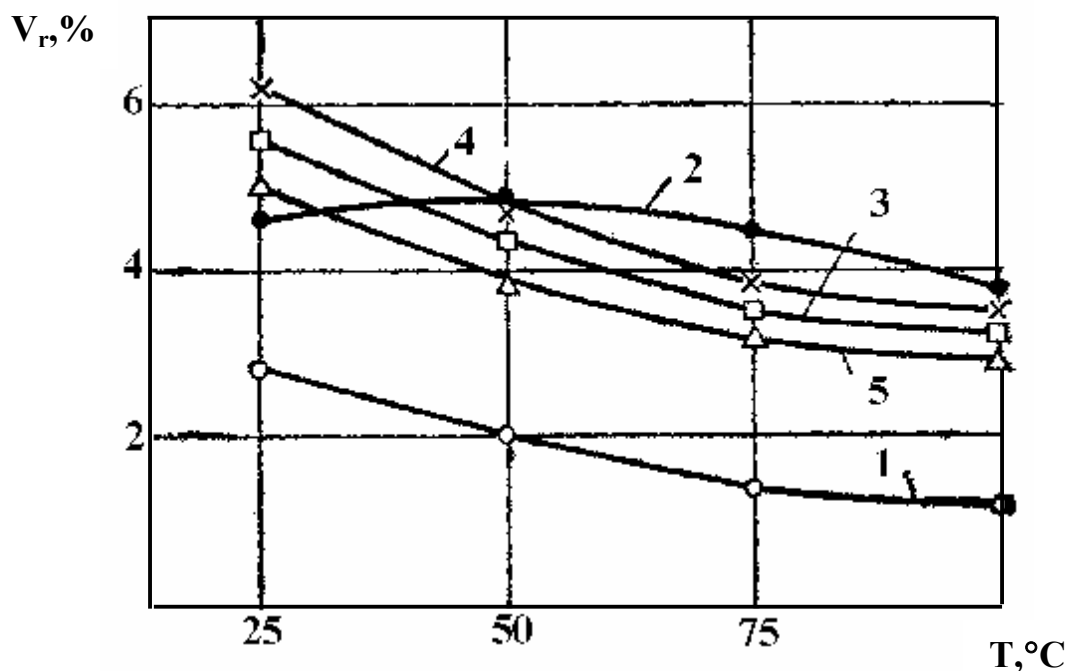


Рис.40. Зависимость аэрации глинистого раствора от температуры и обработки барита:
1 - алкилсульфатная паста; 2 – олеиновая кислота; 3 – окисленный рисайкл; 4 – ЖКФТМ; 5 – салаирский флотационный утяжелитель ($\sigma_{гж}=33,8 \cdot 10^3 \text{ Н/м}$)

Влияние структурно-механических свойств и pH буровых растворов. Степень аэрации раствора резко возрастает при $\theta_1 > 20 \div 30 \text{ мгс/см}^2$ и достигает наиболее высокой величины при $\theta_1 = 70 \div 90 \text{ мгс/см}^2$.

Важно отметить, что остаточная воздухомышенность сохраняется у растворов с $\theta_1 > 30 \text{ мгс/см}^2$ и после термостатирования. Это означает, что при высоких значениях СНС происходит стабилизация пузырьков воздуха в буровых растворах вследствие высоких сопротивлений при движении воздуха к поверхности раствора. По этой причине, несмотря на значительную воздухомышенность, на поверхности раствора образуется меньше пены, что свидетельствует о воздухомыстойчивости аэрированного

раствора. В этом случае даже при высоких забойных температурах аэрация утяжеленного раствора сохраняется длительное время.

Поэтому особое значение приобретает регулирование структурно-механических свойств буровых растворов перед утяжелением. Во избежание повышенной воздухонасыщенности перед вводом флотационных баритовых утяжелителей буровые растворы следует обрабатывать химическими реагентами - разжижителями для достижения статического напряжения сдвига $\theta_1 \leq 15 \div 20$ мгс/см².

На воздухонасыщенность также влияет рН глинистого раствора. При повышении щелочности раствора содержание воздуха после ввода утяжелителя существенно уменьшается, особенно при рН = 8. Это объясняется, с одной стороны, увеличением поверхностного натяжения при добавке едкого натра, с другой стороны, повышением степени ионизации, возможной десорбцией непрочного закрепленных молекул флотореагентов с поверхности барита, что увеличивает его относительную гидрофильность.

Влияние флотореагентов. Действие флотареагентов на аэрацию утяжеленных растворов связано, главным образом, с гидрофобизацией баритовых утяжелителей и с их адсорбцией на границе раздела газ – жидкость в результате частичной десорбции с поверхности флотационного барита при его вводе в буровые растворы.

Как следует из рис. 40, наибольшая воздухонасыщенность наблюдается в буровом растворе, утяжеленном баритом после обработки жирнокислотной фракцией таллового масла и олеиновой кислотой. В значительно меньшей степени аэрируется раствор, обработанный алкилсульфатной пастой.

Исследования подтверждают прямую зависимость аэрации буровых растворов при их утяжелении от гидрофобности частиц флотационных баритовых концентратов. Чем меньше краевой угол смачивания, тем меньше воздухонасыщение буровых растворов. Таким образом, для снижения воздухонасыщенности буровых растворов при их утяжелении необходимо использовать флотационные концентраты, как можно лучше очищенные от флотореагентов. В этой связи следует подчеркнуть целесообраз-

ность более широкого применения при флотационном обогащении баритовых руд водорастворимых реагентов, например алкилсульфатной пасты. Этот флотореагент имеет хорошую водорастворимость и легко удаляется с поверхности частиц флотационного барита.

Модифицированный баритовый утяжелитель

Поскольку флотационные баритовые концентраты являются у нас в стране основным видом утяжелителей, вопрос повышения их качества имеет большое значение. Для повышения качества флотационных баритов предлагались различные методы удаления флотореагентов с поверхности частиц, уменьшения содержания вредных примесей путем дополнительной отмывки солей, отделения тонкодисперсных фракций в гидроциклонах и др. Однако осуществить эти методы на горно-обогатительных предприятиях не удастся вследствие сложности и неэкономичности процессов, больших потерь утяжелителя и др. Удаление флотореагентов с поверхности баритовых частиц термической обработкой с помощью растворов неионогенных детергентов оказалось технологически неосуществимым.

При разработке методов улучшения качества флотационных баритовых утяжелителей был проведен комплекс научно-исследовательских работ с целью создания теоретических основ модифицирования. В результате автором были разработаны метод и заводская технология, коренным образом улучшающая качество флотационных баритовых утяжелителей путем их модифицирования конденсированными фосфатами натрия. Выбор этих реагентов для улучшения качества флотационных баритов основан на ряде замечательных свойств, присущих конденсированным фосфатам.

Установлено, что при модифицировании триполифосфатом или пирофосфатом натрия флотационных баритовых концентратов исключается целый ряд их отрицательных свойств.

Устраняется вредное влияние остатков флотореагентов в результате гидрофилизации поверхности. Об этом свидетельствует уменьшение краевых углов смачивания и работы адгезии,

уменьшение коэффициента флотуруемости, увеличение скорости капиллярной пропитки.

Нейтрализуется структурообразующее действие коллоидных частиц утяжелителя. Буровой раствор с модифицированным утяжелителем имеет гораздо меньшее значение показателей реологических свойств. Эксперименты показывают, что действие фосфата как понизителя структурообразующих свойств утяжелителя адекватно удалению из них коллоидных частиц. Уменьшение структурообразующей способности коллоидных баритовых образцов фосфатами обуславливается адсорбцией реагента на ребрах (вершинах) частиц, имеющих ненасыщенные валентности. Это приводит к нейтрализации положительного заряда и вызывает взаимное отталкивание частиц, предупреждая тем самым упрочнение структуры бурового раствора.

Сокращается содержание в утяжелителях растворимых солей кальция. Конденсированные фосфаты обладают способностью переводить растворимые соли кальция в нерастворимые соединения, что обеспечивает уменьшение коагуляции буровых растворов.

На рис. 41 показано снижение содержания ионов кальция в утяжелителях в зависимости от используемого при обработке количества триполифосфата. Из рис. 41 следует, что при обработке баритовых концентратов конденсированными фосфатами существенно уменьшается содержание водорастворимых солей кальция. В результате резко улучшается качество флотационных баритовых концентратов. Последующее их введение в буровые растворы не вызывает интенсивной коагуляции, которая приводит к повышению структурно-механических и фильтрационных показателей. Это исключает необходимость дополнительной обработки буровых растворов, что, как правило, приводит к снижению плотности растворов и повышению расхода утяжелителя.

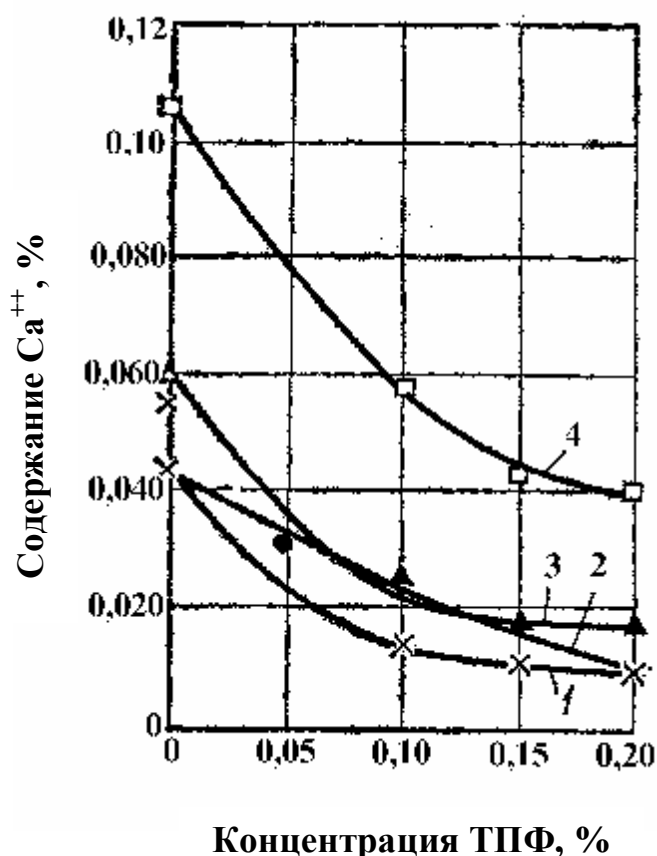


Рис. 41. Зависимость содержания Ca^{++} от концентрации триполифосфата в баритовом утяжелителе различных производителей (комбинатов):
1 – Ачполиметалл; 2 – Текелийский;
3 – Салаирский; 4 – Майкаинзолото

Таким образом, в усилении процессов структурообразования и коагуляции многокомпонентных неоднородных растворов, какими являются буровые растворы, большую роль играют тонкодисперсные фракции и растворимые соли поливалентных ионов флотационных баритовых утяжелителей. Усиление процесса структурообразования обуславливает значительное ухудшение структурно-механических и реологических свойств растворов.

Эффективным способом предупреждения образования высокопрочных сопряженных структур буровых растворов является снижение адсорбционной активности утяжелителя путем их об-

работки водными растворами конденсированных фосфатов (триполифосфата или кислым пирофосфатом). При этом достигается и значительное ослабление процессов коагуляции в растворах вследствие образования фосфатами с поливалентными ионами (в особенности кальция), присутствующими в утяжелителях нерастворимых соединений. Однако проверять положительные свойства модифицированных утяжелителей необходимо в процессе приготовления буровых растворов, так как только в этом случае можно оценить эффективность модифицирования флотационных баритовых концентратов.

Эффективность гидрофилизации поверхности. Эффективность модифицирования барита может быть оценена по содержанию в буровых растворах воздуха, по максимально достигаемой в процессе утяжеления плотности растворов и по седиментационной устойчивости баритовых утяжелителей в нефтеэмульсионных растворах, содержащих ПАВ, т.е. в тех случаях, когда наиболее отчетливо установлено отрицательное влияние на буровые растворы флотационных баритовых концентратов.

В проведенных опытах [64] исходный буровой раствор (8% глины, 88% воды, 4% УЦР) утяжелялся флотационным баритом в количестве от 10 до 40 объемных %. Флотационные концентраты модифицировали триполифосфатом натрия в различном соотношении к массе утяжелителя.

Содержание воздуха в буровом растворе определялось компрессионным методом по известной методике. В опытах использовались модифицированные утяжелители рудоуправления Кутбарит и Текелийского свинцово-цинкового комбината. Результаты экспериментов представлены на рис. 42.

Анализ полученных данных показывает, что при использовании модифицированных баритовых концентратов по сравнению с исходными образцами воздухом насыщенность бурового раствора резко снижается. При этом наблюдается максимум воздухом насыщенности растворов, что объясняется улучшением очистки растворов с ростом их плотности.

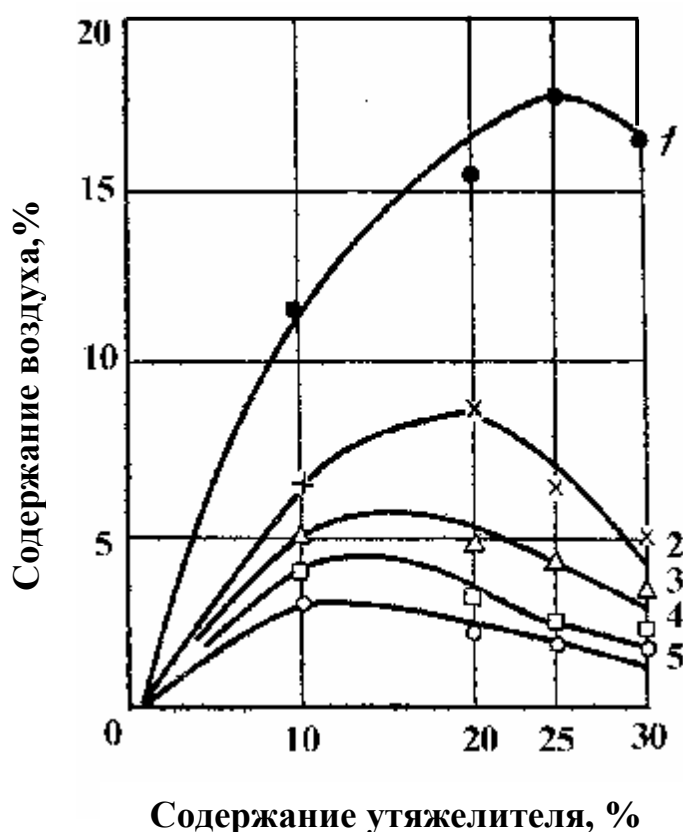


Рис. 42. Зависимость содержания воздуха в буровом растворе от концентрации утяжелителя рудоуправления Кутбарит:

1 – исходный баритовый утяжелитель;
исходный образец с добавкой триполифосфата:
2 – 0,05%; 3 – 0,10%; 4 – 0,15%; 5 – 0,20%

Гидрофилизация поверхности модифицированных флотационных баритовых концентратов снижает адсорбцию воздуха на частицах барита и позволяет избежать аэрации утяжеленных буровых растворов и дополнительных затрат утяжелителя.

Модифицирование пробы (табл. 34) позволило снизить содержание кальция в барите почти в 3 раза. Аналогичный результат получен и при отмывке из этой пробы солей кальция.

Сравнивая структурно-механические и реологические показатели буровых растворов, утяжеленных этими образцами, можно заметить улучшение вязкости и прочностных показателей растворов с утяжелителем, обработанным реагентом, и утяжелите-

лем с удаленным кальцием по сравнению с раствором, в котором частично удалены коллоидные частицы. Причем показательно, что параметры буровых растворов (кривые 2 и 3 на рис.43) с модифицированным образцом и удаленным кальцием примерно одинаковые.

Таблица 34

Наименование пробы	Содержание BaSO ₄ , %	Плотность, г/см ³	До модифицирования				После модифицирования			
			Содержание ВРС, %		Содержание фракций с размером частиц <5 мкм, %	Коэффициент коллоидальности К, %	Содержание ВРС, %		Содержание фракций с размером частиц <5 мкм, %	Коэффициент коллоидальности К, %
			общее	в том числе Са ⁺⁺			общее	в том числе Са ⁺⁺		
Исходный образец гравитационного утяжелителя	88,5	4,25	0,13	0,19	5,00	0,052	0,10	0,010	5,0	0,0
Тот же образец без коллоидных частиц	88,5	4,25	0,08	0,017	1,02	0,024	0,05	0,006	1,02	0,013
Тот же образец без коллоидных частиц и кальция	88,5	4,25	0,08	0,009	1,00	0,030	-	-	-	-

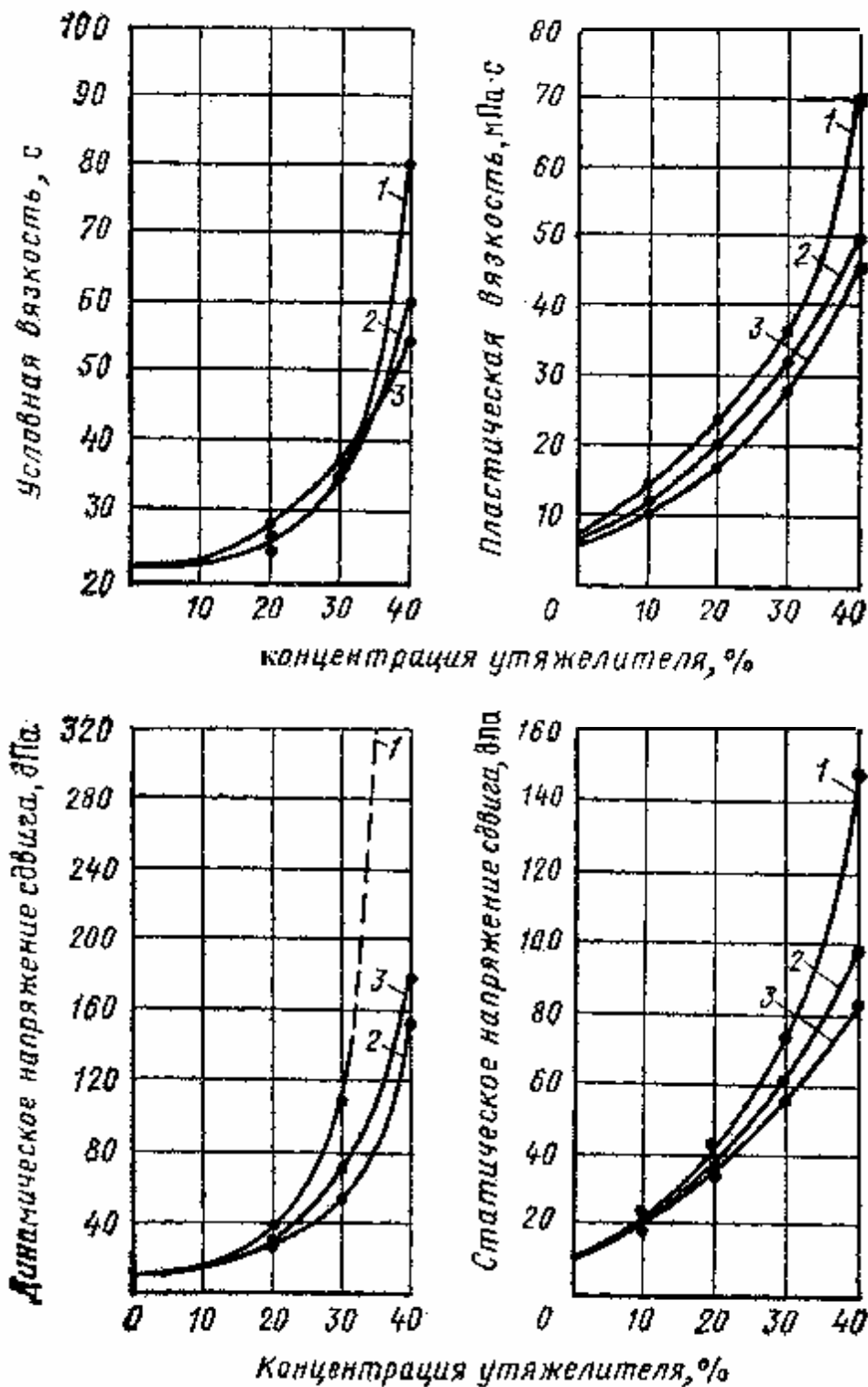


Рис. 43. Зависимость структурно-механических и реологических свойств буровых растворов от концентрации утяжелителя:
 1- гравитационный утяжелитель без коллоидальных частиц;
 2 – тот же образец, модифицированный триполифосфатом;
 3 – гравитационный утяжелитель без коллоидных частиц и кальция.

Лучшее значение СНС и τ_0 у модифицированного образца, так как содержание кальция в нем меньше, чем в образце, у которого частично удалены соли кальция. Исследования убедительно показывают эффективность модифицирования путем связывания солей кальция. Это равно по эффективности отмыву баритовых концентратов от солей. Однако последнее является длительным процессом (необходимо производить двух-трехкратную отмывку) и на обогатительных фабриках его не применяют. Более технологичным и практически не влияющим на стоимость производства утяжелителей (стоимость реагента невысока, и процесс модифицирования совмещается с сушкой утяжелителей) является уменьшение солей кальция обработкой флотационных баритовых концентратов триполифосфатом натрия.

Эффективность модифицирования определяется при сравнении структурно - механических и реологических показателей бурового раствора, утяжеленного немодифицированным и модифицированным баритовым концентратом, выпускаемым серийно.

Серийный выпуск модифицированного утяжелителя осуществляется на Ильском заводе «Утяжелитель» по технологической схеме, представленной на рис.46.

Физико-химические показатели серийных немодифицированных и модифицированных баритовых утяжелителей, а также параметры буровых растворов, утяжеленных этими образцами, приведены в табл. 35 и 36.

Таблица 35

Показатели баритовых концентратов	Ильский завод		Константиновский завод		Комбинат Ачполиметалл	
	немо- дифи- циро- ванный	моди- фици- рован- ный	немо- дифи- циро- ванный	моди- фици- рован- ный	немо- дифи- циро- ванный	моди- фици- рован- ный
1	2	3	4	5	6	7
Плотность, г/см ³	4,20	4,20	4,22	4,22	4,15	4,15
Содержание влаги, %	1,2	0,5	0,8	0,2	1,5	1,0

Продолжение таблицы 35

1	2	3	4	5	6	7
Содержание водорастворимых солей кальция, %	0,045	0,009	0,040	0,013	0,021	0,011
Содержание остатка после просева на сите с сеткой № 009К (ГОСТ 3584 – 73), %	2,5	1,4	2,2	2,0	2,2	0,8
Утяжеляющая способность, г/см ³	2,12	2,32	2,14	2,36	2,08	2,27
Условная вязкость утяжеленного раствора, с	61	52	59	48	60	58
Коэффициент флотуируемости	0,82	0,35	0,75	0,27	0,66	0,10

Таблица 36

Плотность, г/см ³	Содержание ионов кальция в барите, %		Показатели бурового раствора, утяжеленного баритом			
	немодифицированном	модифицированном	немодифицированным		модифицированным	
			плотность, г/см ³	условная вязкость, с	плотность, г/см ³	условная вязкость, с
4,17	0,045	0,012	2,13	59	2,36	36
4,22	0,041	0,015	2,15	60	2,36	38
4,17	0,047	0,010	2,17	60	2,37	59
4,19	0,034	0,010	2,14	60	2,31	60
4,26	0,028	0,012	2,15	60	2,30	59
4,21	0,038	0,015	2,20	58	2,40	60
4,23	0,042	0,009	2,18	59	2,37	60
4,24	0,031	0,007	2,18	60	2,38	59

Результаты сравнения свидетельствуют о снижении расхода модифицированного утяжелителя (на 10-12%) и о значительном улучшении его качества.

Гидрофобизованный баритовый утяжелитель

Буровые растворы на водной основе часто вредно влияют на разбуриваемые породы, что вызывает серьезные осложнения в стволе скважины. Кроме того, при вскрытии пластов фильтраты растворов на водной основе загрязняют продуктивные пласты и тем самым затрудняют вызов притока из скважины, снижают дебит продуктивного горизонта и т.д. Этими недостатками не обладают растворы на нефтяной основе.

Компонентами растворов на нефтяной основе являются нефтяная фаза, структурообразователь и при необходимости утяжелитель. Наибольшее распространение в нашей стране получил известково-битумный раствор (ИБР), исходными компонентами которого являются дизельное топливо, высокоокисленный битум, известь и ПАВ.

Основные требования к утяжелителям для растворов на нефтяной основе – их способность к нефтесмачиванию и тонкость помола. Утяжелитель, применяющийся в растворах на нефтяной основе, должен быть сухим и иметь гидрофобную поверхность.

В связи с необходимостью гидрофобизации утяжелителей для растворов на нефтяной основе наиболее целесообразно применять флотационные баритовые утяжелители. Так как они обладают, во-первых, гидрофобизацией из-за наличия адсорбированных на частицах флотореагентов жирных кислот, которые закрепляются хемосорбционно, и, во-вторых, лучшей адсорбцией поверхностно-активных веществ на частично гидрофобизированной поверхности.

Способы гидрофобизации баритового утяжелителя не позволяют добиться необходимой степени покрытия поверхности частиц утяжелителя адсорбированным слоем гидрофобизирующего ПАВ, а также требуют больших затрат средств и времени. Известен, например, способ гидрофобизации баритового утяже-

лителя в условиях буровой. Гидрофобизация осуществляется в пульпе утяжеленного известково-битумного раствора (ИБР), состоящей из известково-битумного концентрата (ИБК), дизельного топлива, сульфонола НП-3 и сухого баритового утяжелителя, путем перемешивания компонентов в приемной емкости насосов или в емкости установки УПР-Р-2.

Однако, этот способ имеет существенные недостатки. Во-первых, приготовление пульпы утяжеленного ИБР трудоемкая и непроизводительная операция: на приготовление 35 м^3 утяжеленного ИБР затрачивается в среднем 8-10 ч [65]. Во-вторых, при повышении плотности бурового раствора в процессе бурения путем приготовления пульпы резко увеличивается избыточный объем раствора, что обуславливает высокий расход утяжелителей. В-третьих, количественно оценить степень гидрофобизации поверхности частиц утяжелителя в пульпе, например по коэффициенту флотуемости K_f [66], невозможно, что часто приводит к недостаточной гидрофобизации поверхности утяжелителей и, как следствие, к потере стабильности буровых растворов на углеводородной основе. Поэтому был разработан способ гидрофобизации баритового утяжелителя, который легко осуществлялся в заводских условиях и давал возможность поставлять на буровые предприятия готовый порошкообразный барит с гидрофобными свойствами.

При разработке утяжелителя для растворов на нефтяной основе было предложено поверхность баритового утяжелителя гидрофобизировать алкиларилсульфонатом (сульфонолом НП-3). Была определена зависимость гидрофобизации баритовых концентратов сульфонолом от его концентрации в водном растворе, pH среды, а также от температуры [67]. В исследованиях использовался гравитационный баритовый утяжелитель, импортируемый из Болгарии, плотностью $4,35 \text{ г/см}^3$ и флотационный концентрат Салаирского рудоуправления плотностью $4,2 \text{ г/см}^3$.

Критерием гидрофобности барита является коэффициент флотуемости, который определяется опытным путем при флотации обработанных проб барита в машине УФЛ-67.

Обработка результатов исследований методами математической статистики позволила определить эмпирическую зависи-

мость коэффициента флотуируемости барита (т.е. его гидрофобизации) от концентрации сульфанола в суспензии, температуры прогрева, концентрации баритового утяжелителя и рН среды [67]:

$$K_{\phi} = 0,965 + 2 \cdot 10^{-6} (T - 150)^2 + 0,035 \exp (-0,12(C_1 - 10)) - \\ - 0,212 \exp (-5,3C_2) + 0,02 \exp (-1,21(x - 9)^2), \quad (4.1)$$

где Т – температура прогрева суспензии в °С; С₁ – концентрация барита в %; С₂ – концентрация сульфанола (34%) в %; х - рН среды.

Наибольшее влияние на К_ф оказывает содержание сульфанола в суспензии. Почти полная гидрофобизация поверхности флотационного барита происходит уже при его добавке 0,2% (сухого вещества). Термостатирование суспензии до 225°С практически не влияет на степень гидрофобизации. Наиболее высокая гидрофобизация достигается при рН 8÷10.

Наиболее оптимальным для гравитационного баритового концентрата является содержание ПАВ 0,5%, так как дальнейшее повышение содержания гидрофобизированного реагента не приводит к существенному увеличению гидрофобизации поверхности утяжелителя.

Для проверки эксплуатационных качеств гидрофобизованного баритового утяжелителя им был обработан известково-битумный раствор (ИБР) до плотности 1,95 г/см³. В полученный ИБР добавляли воду и 10% бентонитовой суспензии (гидрофилизующих факторов), затем помещали смесь в автоклав (термообработкой) на 6 ч при 150°С.

Результаты замера параметров раствора в процессе его обработки представлены в табл. 37. Во всех опытах после автоклавирования растворы остались стабильны, флокуляции утяжелителя не наблюдалось. Это указывает на достаточную степень гидрофобизации его поверхности, что обеспечивает устойчивость утяжеленных буровых растворов на нефтяной основе.

Таблица 37

Последовательность воздействия на раствор	Параметры известково-битумного раствора			
	ρ , г/см ³	Т,с	СНС, мгс/см ²	
			1 мин	10 мин
Исходный ИБР	1,05	22	3	3
Утяжеление	1,95	67	9	27
Термообработка	1,95	48	3	15
Добавка 5% пресной воды	1,93	42	3	12
Термообработка	1,93	57	3	9
Добавка 5% пресной воды	1,90	62	3	9
Термообработка	1,90	63	3	15
Добавка бентонитовой пасты	1,88	75	6	12
Термообработка	1,88	75	6	12
Добавка 5% бентонитовой пасты	1,86	103	6	15
Термообработка	1,86	98	6	12

Одной из основных причин, вызывающих потерю стабильности буровых растворов на нефтяной основе, является недостаточная смачиваемость утяжелителей углеводородными жидкостями. По этой причине степень гидрофобизации барита предложено оценивать по коэффициенту нефтесмачиваемости β .

Нефтесмачиваемость баритового утяжелителя определяется по следующей методике. При интенсивном перемешивании готовили суспензию следующего состава (в % объемн.): 60% воды, 10% нефти (вязкость 15 сСт), 30% барита. Затем смесь центрифугировалась и по количеству отделившейся нефти определяли часть ее, адсорбированную на поверхности частиц утяжелителя. Коэффициент нефтесмачиваемости β подсчитывали как отношение адсорбированной нефти к общему ее количеству. Как следует из рис. 44, значение коэффициента нефтесмачиваемости β находится в прямой зависимости от концентрации сульфонола в водном растворе при гидрофобизации утяжелителя.

Полученные таким образом данные позволили определить оптимальный режим обработки и сушки баритового утяжелителя

и осуществить выпуск гидрофобизованного утяжелителя на Ильском заводе «Утяжелитель».

Поступающий на сушку барит обрабатывали с помощью распылительной установки на дисковом питателе ДП-10 10%-ным водным раствором сульфонола в количестве 0,5% к массе барита. Обработанный таким образом барит сушили в барабане СМ-147А в прямотоке сушильного агента при следующем режиме:

Скорость вращения барабана, об/мин.....	5,6
Средняя подача сухого материала, т/ч.....	5,65
Температура, °С:	
входящих дымовых газов.....	450-500
выходящих дымовых газов.....	100-120
готового баритового порошка.....	70-90
Средняя влажность, %:	
исходного барита.....	8,5
барита, обработанного водным раствором сульфонола...	10,5
Время сушки, мин.....	25-30

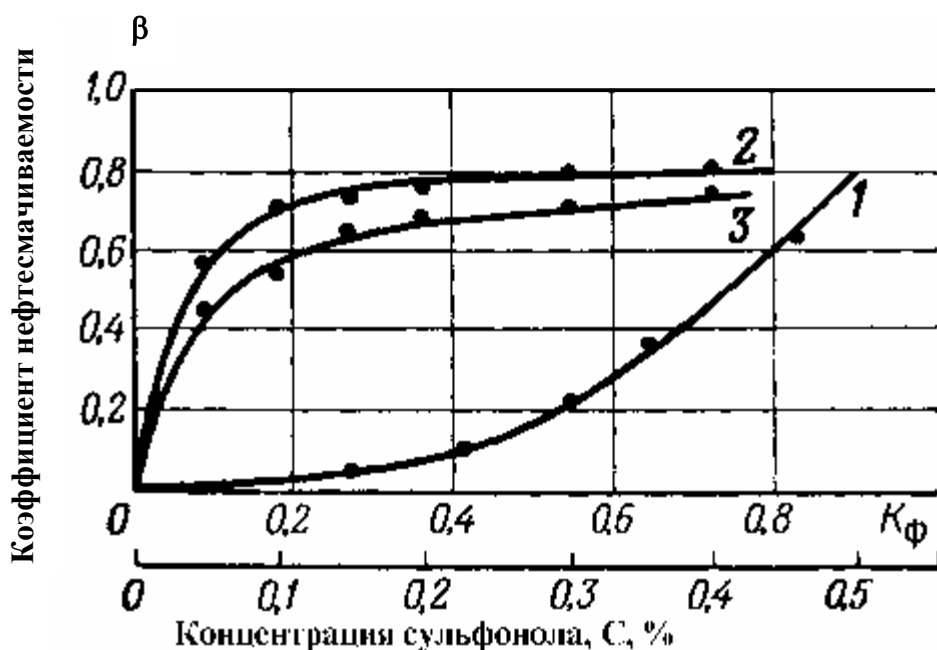


Рис. 44. Зависимость нефтесмачиваемости β от коэффициента флотуемости K_{ϕ} и концентрации (C) сульфонола НП-3:
1- зависимость β от K_{ϕ} ; 2 – зависимость β флотационного барита от C ; 3 – зависимость β гравитационного барита от C .

Качество готового продукта контролировали систематически по величине K_{ϕ} , определяемой на лабораторной флотомашине, и по нефтесмачиваемости. Средний коэффициент флотиремости всей опытной партии составил 0,92 против 0,818-0,887, получаемого при лабораторных исследованиях. Это объясняется тем, что заводские установки для гидрофобизации барита более благоприятны. При сушке в барабане материал непрерывно перемешивается подъемно-лопастной и винтовой насадками. Кроме того, градиент температуры постепенно уменьшается от входа в барабан к его выходу.

Для опытной партии гидрофобизованного барита коэффициент $\beta=0,85$. Для негидрофобизованного баритового утяжелителя коэффициент нефтесмачиваемости $\beta=0,20\div0,25$.

Промышленное применение гидрофобизованного баритового утяжелителя в ОАО «Краснодарнефтегаз» показало:

- упрощение технологии утяжеления РНО и сокращение времени на проведение этой операции;
- сокращение расходов утяжелителя для поддержания проектных параметров РНО;
- влияние добавок порошкообразного гидрофобизованного баритового утяжелителя на параметры РНО и их термостабильность во времени;
- экономическую эффективность применения гидрофобизованного баритового утяжелителя.

Сопоставимые показатели, полученные с использованием обычного и гидрофобизованного баритов, приведены в табл. 38. Применение гидрофобизованного порошкообразного баритового утяжелителя позволило снизить удельный расход его с 496 до 392 кг/м, т.е. на 21%. Снизились также расходы сульфанола (на 61,5%) и других реагентов для поддержания проектных параметров ИБР.

Указанное снижение расходов утяжелителя и реагентов достигнуто за счет упрощения технологии утяжеления ИБР. Так как гидрофобизованный баритовый утяжелитель хорошо смачивается известково-битумными растворами, его можно непосредственно вводить в циркулирующий ИБР, в связи с чем ликвидируется непроизводительная и трудоемкая операция по приготовлению

пульпы и значительно сокращаются затраты времени. В сравнимых интервалах удельные затраты времени на приготовление, утяжеление и обработку раствора снизились с 0,29 до 0,064 ч/м, т.е. на 78%.

Таблица 38

Номер скважины	Утяжелитель	Интервал бурения, м	Проходка в интервале, м	Затраты на приготовление, утяжеление и обработку раствора, ч/м	Расход утяжелителя, кг/м	Расход реагентов, кг/м					
						сульфонол	дизельное топливо	нефть	СМАД-1	битум	известь
140	Гидрофобизованный баритовый	2895-3570	675	0,064	392	16	57	12	18	3	44
130		3375-3718	411,6*	0,29	496	53,4	126,3	129,2	29,2	2,7	-

Примечание: Проходка в интервале выражена в приведенных (к условиям скв. 140) метрах; расход реагентов по скв. 130 Левкинская дан в килограммах на приведенный метр проходки.

Таким образом применение гидрофобизованного утяжелителя обеспечивает:

- исключение флокуляции;
- стабильность растворов на углеводородной основе, благодаря гидрофобным свойствам поверхности;
- упрощение технологии утяжеления растворов на углеводородной основе;

-полное исключение непроизводительной операции по гидрофобизации утяжелителя в условиях буровой.

В целом гидрофобизованный барит является эффективным утяжелителем растворов на нефтяной основе. Экономический эффект от использования гидрофобизованного баритового утяжелителя достигается за счет снижения времени и затрат (на 20-25%) на приготовление и обработку растворов на углеводородной основе, а также за счет сокращения расхода утяжелителя для поддержания проектных параметров раствора.

Производство гидрофобизованного баритового утяжелителя

Серийный выпуск гидрофобизованного баритового утяжелителя освоен ильским заводом «Утяжелитель». Он представляет собой сухой тонкоизмельченный баритовый концентрат, обработанный гидрофобизирующим реагентом. Сырьем для его получения являются влажные баритовые концентраты – отечественные (салаирский, ачисайский и др.), выпускаемые по ТУ 48-6-17-72 или ГОСТ 4682-84 и импортные (болгарский и др.).

В качестве гидрофобизирующего реагента применяется анион-активное синтетическое ПАВ – технический сульфонол НП-3 (алкилбензолсульфонат), выпускаемый по ТУ 84-509-74 и ТУ 6-01-18-11-74.

На ильском заводе «Утяжелитель» процесс гидрофобизации баритового утяжелителя осуществляется с помощью распылительной установки, разработанной ВНИИКРнефтью и заводом (рис. 45) [68].

Поступающий на завод товарный сульфонол НП-3 сливается в приемную емкость 1, обогреваемую паром в зимнее время с помощью пароподогревателя 2. Насосом 28 через кран 4 и вентили 30 сульфонол закачивается в емкость 6 и разбавляется водой до рабочей концентрации (18-24%). Через сетчатый фильтр 21 и вентили 29, 30 насосом 28 раствор подается на циркуляцию (10-15 мин) до выравнивания концентрации по всему объему, после чего лаборатория берет пробу раствора для определения концентрации. Во избежание кристаллизации и выпадения солей при

температуре 20°C и для ускорения процесса растворения сульфанола емкость 6 снабжена ребристым пароподогревателем 18.

Трубопровод 23 подачи товарного сульфанола из приемной емкости 1 в емкость 6 снабжен паровым спутником 3 и теплоизолирован стекловатой 5. Через сетчатый фильтр 21, вентили 29, 27 насосом 28 готовый раствор сульфанола с температурой не выше 60°C закачивается в расходную емкость 17, снабженную указателем уровня 19 на резиновых шлангах 20. Термометры 26 предназначены для контроля за температурой раствора в емкостях 6, 17.

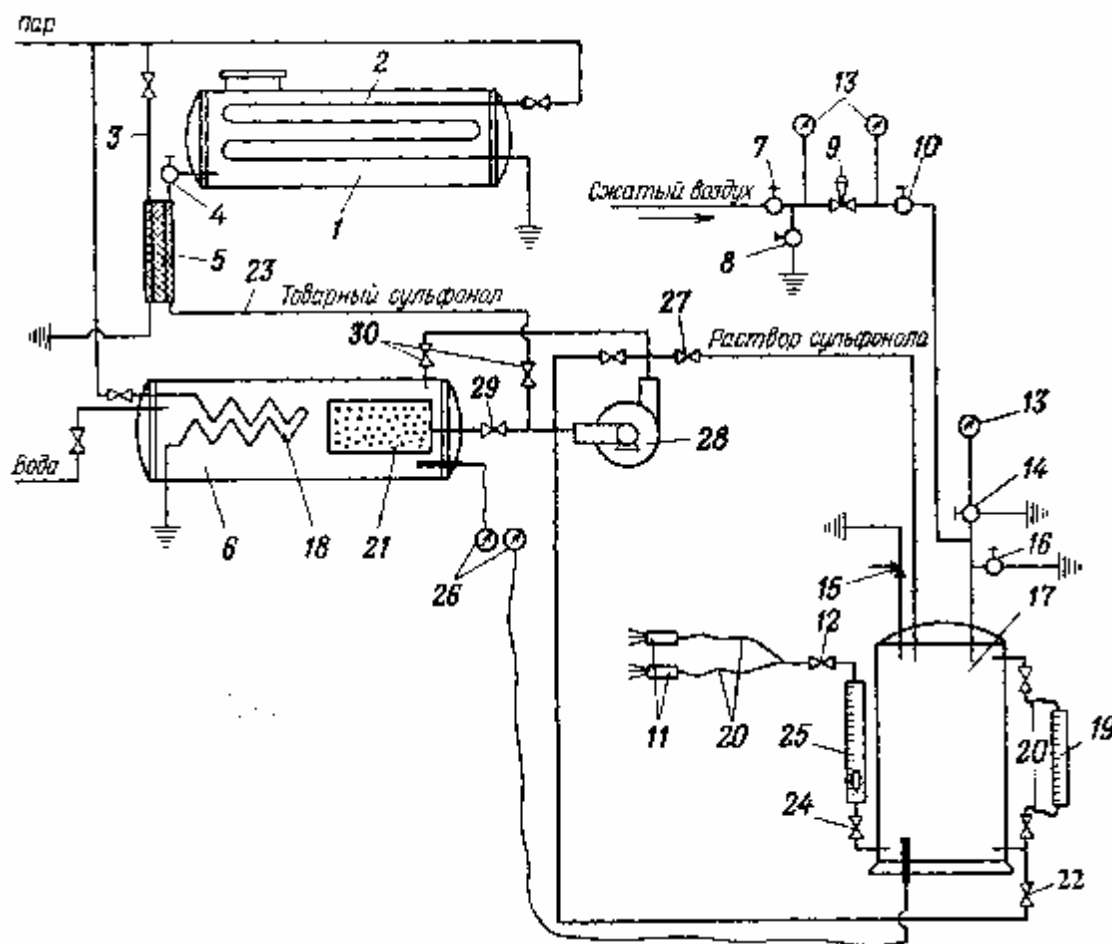


Рис. 45. Технологическая схема распылительной установки для гидрофобизации баритового утяжелителя на Ильском заводе «Утяжелитель»

Рабочий раствор из емкости 17 сжатым воздухом через краны 7, 10 и регулятор давления РКД-8-61 9 подается через вентили 24, 12 и ротаметр 25 к форсункам 11, которые расположены над дисковым питателем ДЛ-10 на расстоянии не более 20 см от поверхности утяжелителя. Расход раствора сульфонола контролируется дозировщиком по ротаметру РС-5 25 с помощью крана 12.

Давление в воздушной линии и емкости 17 контролируется по манометрам 13. Для снижения давления в емкости 17 служит кран 16, а трехходовой кран 14 предназначен для проверки манометра 13. Кран 8 предохраняет регулятор давления 9 от попадания влаги. Для подогрева раствора в емкости 17 предусмотрена линия возврата; вентиль 22 – насос 28 – вентиль 30 – емкость 6. Емкость 17 снабжена предохранительным клапаном 15, срабатывающим при давлении $1,2 \text{ кгс/см}^2$.

Общая технологическая схема производства гидрофобизованного баритового утяжелителя показана на рис. 46.

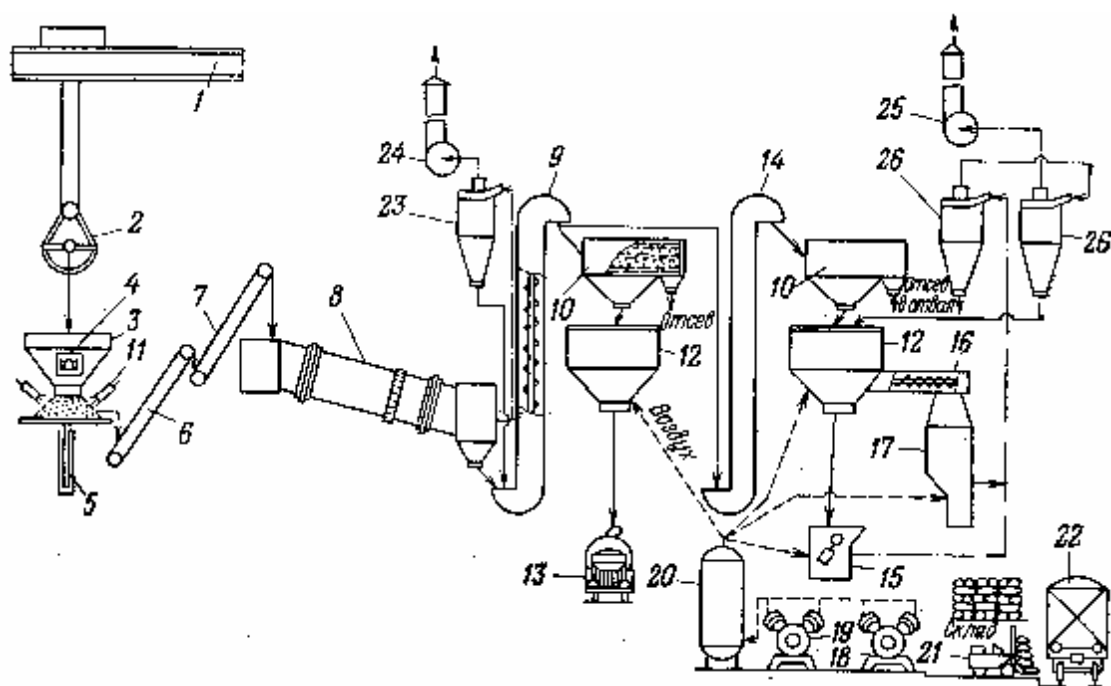


Рис. 46. Технологическая схема производства гидрофобизованного порошкообразного баритового утяжелителя на Ильском заводе «Утяжелитель»

Баритовый концентрат с влажностью 5-16% с помощью крана 1 и грейфера 2 загружается в приемный бункер 3, снабженный вибратором 4. Исходный барит подается на дисковый питатель ДЛ-10 5, где обрабатывается водным раствором сульфонола 18-24%-ной концентрации с помощью форсунок 11.

Ленточными транспортерами 6, 7 обработанный барит загружается в сушильный барабан 8, работающий в прямотоке сушильного агента и высушиваемого материала. Через 20-30 мин высушенный гидрофобизованный барит с температурой 70-90°C подается элеватором ЭЛГ-350 9 в просеивающий грохот 10, снабженный двойной сеткой с ячейками 5 x 15 мм и 2,5 x 1,5 мм. Очищенный от механических примесей гидрофобизованный барит подается в бункер готовой продукции 12, оборудованный под загрузку автобаритовозов 13. В бункер 12 гидрофобизованный барит подается элеватором ЭЛГ-320 14 через второй просеивающий грохот 10. Механические примеси, отделенные на просеивающих грохотах, идут в отвал. Готовый гидрофобизованный барит упаковывается в крафт-мешки с помощью шнекового питателя 16 на упаковочных машинах 15, 17 и электропогрузчиками 21 загружается в железнодорожные вагоны 22 или складировается.

Система пылеочистки выходящих дымовых газов сушильного барабана включает циклон 23 и вентилятор 24.

Сжатый воздух для работы упаковочных машин и аэрации днищ бункеров готового гидрофобизованного барита подается от компрессоров 18, 19 через ресивер 20. Пылеулавливание при упаковке гидрофобизованного барита в мешки осуществляется с помощью циклонов 26 и вентилятора 25. Выходящие дымовые газы очищаются от пыли с помощью циклона 23 и вентилятора 24.

Сушка утяжеленного барита осуществляется в следующем режиме:

Температура входящих газов, °С.....	450-500
Температура выходящих газов, °С.....	100-120
Скорость вращения барабана, об/мин.....	6
Влажность исходного продукта, %.....	7-8
Влажность барита, обработанного сульфонолом, %.....	10

Остаточная влажность сухого продукта, %.....	0,1-0,5
Средняя производительность сушки по сухому продукту, т/ч.....	5,65
Температура готового продукта, °С.....	70-90

Гидрофобизованный баритовый утяжелитель, выпускаемый по разработанным ВНИИКРнефтью ТУ 39-080-75 Ильским заводом «Утяжелитель», имеет следующие показатели:

Плотность, г/см ³	4,20-4,30
Влажность, %.....	0,15
Содержание ВРС, %, общее.....	0,5-0,6
В том числе Са ⁺⁺	0,03-0,035
Тонкость помола (остаток на сите № 009К по ГОСТ 6613-86), %.....	1,5-2
Показатель нефтесмачиваемости.....	0,90-0,95

Гравитационный баритовый утяжелитель

Одним из путей достижения высокого качества баритовых утяжелителей является получение их путем гравитационного обогащения из собственно баритовых руд, содержащих не менее 55-60% BaSO₄. Преимущества этих утяжелителей заключаются в отсутствии на их поверхности флотореагентов, низком содержании водорастворимых солей и оптимальном гранулометрическом составе. Применение гравитационного баритового утяжелителя по сравнению с флотационным позволяет сократить его расход, предотвратить аэрацию буровых растворов, обеспечить более высокие предельные плотности буровых растворов.

В США стремятся разрабатывать месторождения монобаритовых руд и обогащать их гравитационным методом.

При поиске отечественной сырьевой базы был проведен предварительный анализ открытых месторождений и проявлений баритовых и барито-полиметаллических руд. Особый интерес представляют крупные собственно баритовые месторождения с большим содержанием основного компонента, из которого мож-

но получить высококачественный утяжелитель гравитационным методом обогащения. Анализ материалов показал, что ряд месторождений собственно баритовых руд по объективным причинам (географическая отдаленность, незначительные запасы и др.) не представляет практического интереса. Весьма перспективными месторождениями баритовых руд на территории России являются Войторское, Толченнское, Хойлинское.

Войторское месторождение расположено в приуральском районе Ямало-Ненецкого автономного округа, тюменской области. Войторское месторождение приурочено к низам Яйюской свиты ниже-среднего карбона и представляет два сближенных баритовых пласта, приуроченных к брекчированным углистыми известнякам и их доломитизированным разностям. Руды по составу преимущественно мономинеральные баритовые, представлены от богатых и средних полосчатых до бедных брекчиевиднопятнистых. Часто баритовому оруднению сопутствует карбонат стропция, возможно присутствие целестина. Иногда в руде находятся мелкие гнезда гематита. В жильном материале вмещающих пород многочисленные гнезда и вкрапленность пирита, реже встречаются мелкие гнезда сфалерита и галенита. Баритовые рудные зоны залегают в известняках с подчиненными прослоями глинисто-кремнистых и углисто-кремнисто-глинистых сланцев. Содержание сернокислого бария в руде около 65%.

Толченнское месторождение расположено в Богградском районе Красноярского края. На месторождении имеются Главное рудное тело и Северная залежь. Главное рудное тело имеет форму линзы длиной 387 м, видимая мощность от 25 до 100 м. Глубина залегания рудного тела 150 м.

Рудное тело представлено чередующимися прослоями собственно баритов мощностью от 3 до 10 м и пустых пород, которые составляют баритизированные окремненные известняки, глинистые и кремнисто-глинистые сланцы, мощностью от 0,001 до 1-5 м. Руды состоят из мелкозернистых агрегативных скоплений барита, развитых параллельно напластованию пород. Основными рудообразующимися минералами являются барит, кальций и доломит. Среднее содержание сернокислого бария 64,6%. Содержание BaSO_4 колеблется от 50,0 до 87,8%; содержание других

компонентов в рудах изменяется в пределах: кремнезем – от 1,58 до 59,2%; окись железа – от 0,4 до 8,7%; окись кальция – от 0,12 до 28,3 %, окись магния – от 0,05 до 2,4%.

Хойминское месторождение баритовых руд расположено в 100 км от г.Воркуты, разрабатывается АО «Полярноуралгеология». Основные запасы сосредоточены в трех рудных телах: восточное рудное тело – среднее содержание $BaSO_4$ – 86,4%; западное рудное тело – среднее содержание $BaSO_4$ – 85,2%; центральное рудное тело – среднее содержание $BaSO_4$ – 84,3%.

По вещественному составу руды относятся к монобаритовым (54% от разведанных), кальцит-баритовым (20%), кварц-баритовым (20%), кварц-кальцит-баритовым (6%). Наиболее высоким содержанием $BaSO_4$ характеризуются монобаритовые руды 88-89%.

Руды этих месторождений объединяет высокое содержание сульфата бария (> 50%), поэтому не может быть существенного различия в разработке технологической схемы обогащения для получения гравитационных баритовых концентратов.

В НПО «Бурение» для этих месторождений разработана принципиальная схема обогащения баритовых руд, представленная на рис. 47, выбрано основное технологическое оборудование по подготовке и помолу баритового концентрата, налажен выпуск гравитационного баритового утяжелителя на Ильском заводе «Утяжелитель».

Разработанный гравитационный утяжелитель полностью соответствует стандарту АНИ 13А и имеет следующие технические характеристики:

- плотность, $г/см^3$, не менее – 4,20;
- массовая доля влаги, %, не более – 2,0;
- массовая доля водорастворимого кальция, % не более-0,025;
- массовая доля остатка на сетке № 005К, %, не менее-5,0.

Применение баритового утяжелителя мирового стандарта, по сравнению с флотационным, позволит сократить его расход в среднем на 18-20% (т.к. является более качественным материалом и позволяет получать буровые растворы большей утяжеляющей способности) и исключить необходимость химической обра-

ботки бурового раствора, что в свою очередь приведет к уменьшению стоимости 1 м³ бурового раствора.

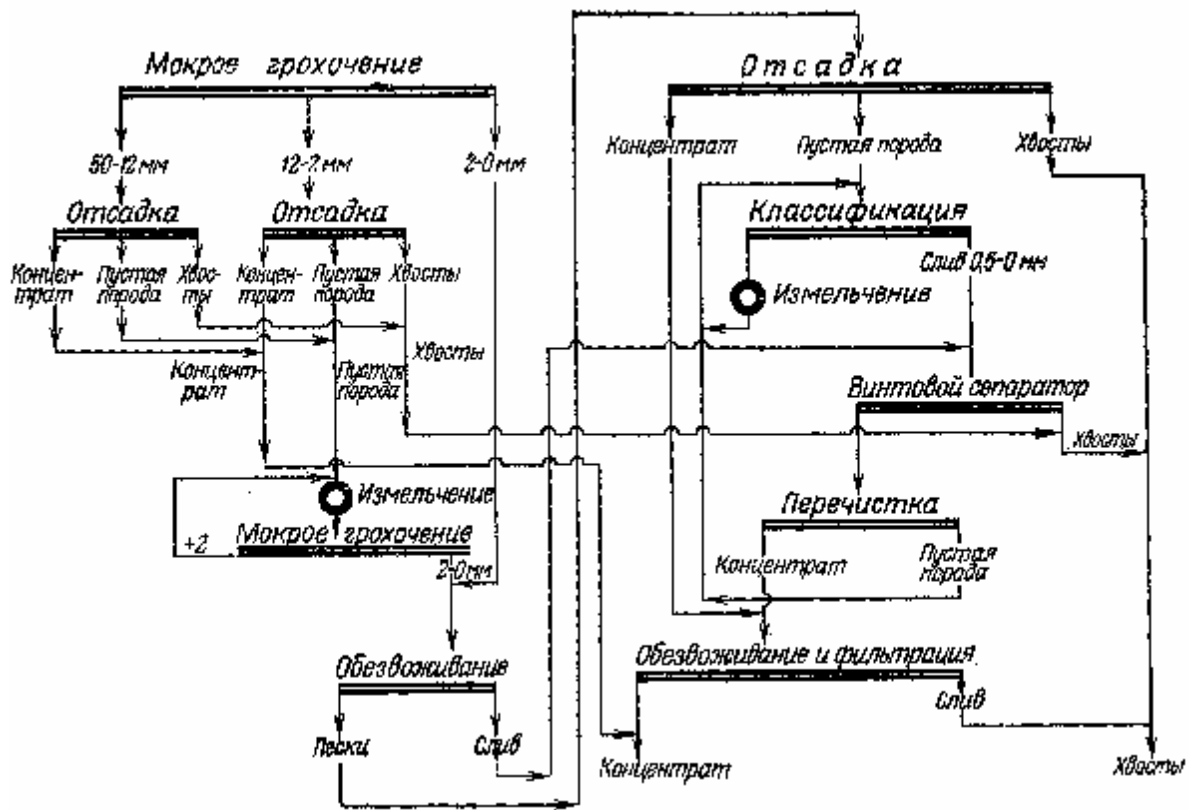


Рис. 47 Гравитационная схема обогащения баритовой руды.

В таблице 39 приведены сравнительные характеристики физико-химических показателей гравитационных и волгоградского флотационного модифицированного утяжелителей, а также их технико-экономические показатели.

Как следует из приведенных данных, при введении в буровой раствор 40% (объемн.) гравитационного баритового утяжелителя НПО «Бурение» и прогрева этого раствора в течение 6 часов при $T=150^{\circ}\text{C}$, достигается плотность $2,33 \text{ г/см}^3$. При введении того же количества турецкого баритового утяжелителя – $2,22 \text{ г/см}^3$, волгоградского – лишь $2,03 \text{ г/см}^3$.

Определить удельный расход турецкого гравитационного утяжелителя, необходимый для доутяжеления раствора плотностью $2,22 \text{ г/см}^3$ до плотности $2,33 \text{ г/см}^3$, можно по следующей формуле:

$$\rho = \frac{\rho_y (\rho_{yp} - \rho_{up})}{\rho_y - \rho_{yp}} = \frac{4,15(2,33 - 2,22)}{4,15 - 2,33} \approx 0,25 \text{ т/м}^3$$

Аналогично проведен расчет дополнительного расхода волгоградского флотационного утяжелителя, который составил $0,68 \text{ т/м}^3$.

Как видно из приведенных данных гравитационный утяжелитель НПО «Бурение» является более качественным материалом и позволяет получить буровые растворы большей утяжеляющей способности.

Применение менее качественных материалов вызывает их дополнительный расход по сравнению с утяжелителем НПО «Бурение», что в свою очередь приводит к удорожанию стоимости 1 м^3 раствора: при утяжелении турецким утяжелителем (с учетом стоимости химических реагентов для обработки бурового раствора): при утяжелении волгоградским утяжелителем:

$$(1,66+0,68) \cdot 1170 + 350 = 3087 \text{ тыс.руб.},$$

в то время как стоимость 1 м^3 бурового раствора с утяжелителем НПО «Бурение» составит:

$$1,70 \cdot 1164 = 1978 \text{ тыс.руб.}$$

Таким образом, более целесообразно использование утяжелителя гравитационного НПО «Бурение», т.к. он за счет сокра-

щения расхода материала и исключения необходимости химической обработки бурового раствора экономически выгоднее других сравниваемых утяжелителей.

Барито-магнетитовый утяжелитель

При бурении в условиях аномально высокого пластового давления необходимо приготовление растворов с плотностью более $2,5 \text{ г/см}^3$.

Для решения этой задачи необходимы утяжелители плотностью не менее $5,0 \text{ г/см}^3$, поэтому лучшие из применяемых в настоящее время в практике бурения баритовые утяжелители не могут обеспечить необходимую плотность для сверхтяжелых буровых растворов, т.к. плотность чисто минерала BaSO_4 составляет $4,4 \text{ г/см}^3$.

Анализ зарубежной и отечественной литературы и промышленной практики позволил установить перспективность использования смешанного материала на основе барита и магнетита в качестве утяжелителя для сверхтяжелых буровых растворов.

В результате многочисленных научно-исследовательских работ во ВНИИКРнефти [72] создан новый полиминеральный утяжелитель «Магбар» содержащий искусственную смесь баритового концентрата и концентрата на основе окиси железа, характеризующийся повышенной утяжеляющей способностью при одновременном сохранении вязкости бурового раствора. Сравнительная оценка физико-химических и эксплуатационных свойств утяжеляющих материалов на базе железистых концентратов позволила выбрать эффективный компонент на основе оксида железа для создания Магбара – магнетитовый концентрат (дообогащенный, плотностью $4,95\text{-}5,00 \text{ г/см}^3$) следующего состава:

Массовая доля	Fe _{общ}	Fe _{маг}	FeO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	S	P	K ₂ O + Na ₂ O
	70,0	67,3	29,97	2,68	0,13	0,09	0,22	0,074	0,102	0,056+0,065

Наиболее благоприятным для получения сверхтяжелых буровых растворов следует считать диапазон концентраций барита в смеси с магнетитом 40-60 мас.%, при котором достигается максимальный эффект повышения утяжеляющей способности, больший, чем у его составляющих. При содержании барита менее 40 мас.% преобладающее значение приобретают высокие загущающие свойства магнетита, вследствие чего резко уменьшаются значения предельной утяжеляющей способности (плотность утяжеленного раствора при условной вязкости $\pm 60 \pm 5$ с) и критической концентрации утяжелителя (концентрация утяжелителя, при которой достигнута предельная утяжеляющая способность).

В суспензиях, содержащих утяжелитель, в котором имеется не более 40% магнетита, происходит ослабление сил сцепления при увеличении содержания магнетита. При содержании магнетита более 40% силы сцепления возрастают. По-видимому, в области таких концентраций на силы сцепления кроме электростатических значительно влияют магнитные силы притяжения.

Уменьшение сил сцепления при концентрации магнетита в смеси не более 40% можно объяснить как результат действия двух факторов. Во-первых, при относительно небольшом числе частиц магнетита в дисперсиях (на одну частицу магнетита в среднем происходит 3-5 частиц барита) происходит практически полное экранирование магнитных сил. Во-вторых, частицы оксидов железа имеют, как правило, больший отрицательный заряд, чем частицы барита, в связи с чем электростатические силы отталкивания между частицами барита и магнетита больше таковых только для частиц барита. В результате наблюдается рост утяжеляющей способности полименерального утяжелителя при увеличении содержания магнетита в смеси до 60%. Это позволяет создать качественные утяжелители с большей утяжеляющей способностью, чем у барита и магнетита.

Абразивные свойства разработанного Магбара не сильно отличаются от абразивных свойств барита (см.табл. 40) . Резкий рост абразивности происходит при переходе от смеси, содержащей 40 мас.% барита и 60 мас.% магнетита, к чистому магнетиту. Невысокая абразивность Магбара объясняется экранирующим действием барита.

Кроме того, расчетами установлено, что абразивность 1 м³ утяжеленного бурового раствора с баритом и Магбаром незначительно отличаются друг от друга, что подтверждается результатами их применения.

Влияние различных составов полиминерального утяжелителя на утяжеляющую способность, реологические свойства и абразивность некоторых типов буровых растворов представлены в таб.40.

Таблица 40

Буровой раствор	Параметры бурового раствора	Состав утяжелителя, %			
		барит	барит-60 магнетит-40	барит-40, магнетит-60	магнетит
Хромлигносульф. (бентонит-3об.%, КССБ-5,4% хромпик 0,04% окзил 0,4% морск.вода ост.)	Плотность утяжелителя, г/см ³	4,32	4,578	4,701	4,95
	плотность, г/см ³	2,3	2,48	2,50	2,40
	пред.конц.способ. %	40,6	40,2	39,9	34,4
	услов.вязкость, с	63	50	58	57
	пласт.вязк.МПа·с	42	53	50	34
	динам.напр. сдвига дПа	182	114	396	234
Бур.р-р, обработ. УЦР (бентонит-3 об.%, УЦР-3% вода остал.)	плотность, г/см ³	2,30	2,49	2,51	2,42
	пред.конц.способ.%	49,8	41,3	39,5	35,4
	услов.вязк., с	60	60	60	60
	пласт.вязкость, МПа·с	68	68	78	44
	динам.напряж.сдвига, ДПа	96	348	296	315
	водоотдача	9	10	10	13
Гипсовый бур.р-р (бентонит-3%, КМЦ-1%, окзил 0,5%, гипс-1%, щелочь – 0,06%, остальн.вода)	Абразивный износ стального кольца Р·10 ⁻³ , г	9	10,5	9,7	18
	плотность, г/см ³	2,42	2,50	2,53	2,40
	пред.конц.способ., %	40	41,8	40,2	35,2
	услов.вязк., с	58	62	60	61
	пласт вязк. МПа·с	30	56	68	40
	динам.напряж.сдвига, ДПа	150	141	270	294
	водоотдача, см ³	15	14	14	22

Таким образом, при смешивании барита с магнетитом в определенном диапазоне соотношений наблюдается не только возрастание плотности утяжелителя при переходе от барита к магнетиту, но и увеличение его концентрационной способности, связанное как с уменьшением магнитных сил притяжения между частицами магнетита (вследствие их экранирования частицами барита), так и с улучшением условий течения в суспензиях, содержащих наполнители различной кристаллической структуры. Последнее объясняется улучшением условий заполнения системы дисперсными частицами, т.е. повышением критической концентрации наполнителя, соответствующей плотнейшей упаковке частиц при движении. Об этом свидетельствуют также уменьшение фильтрации буровых растворов при утяжелении их смесями барита и магнетита при сравнении с растворами, утяжеленными чистыми концентратами.

В дополнение к своим утяжеляющим свойствам Магбар может выполнять роль нейтрализатора сероводорода и применяться для его удаления при бурении скважин. Исследованиями установлено, что емкость поглощения сероводорода Магбар (отношение количества поглощенного H_2S к количеству поглотителя) составляет 50-60 м³/т.

Так как смешанный утяжелитель имеет высокую плотность, а частицы магнетита обладают магнитными свойствами, имелись опасения, что сочетание этих факторов может привести к трудностям при его пневмотранспортировании. Однако, исследованиями установлено, что I- сыпучесть магбара, оцениваемая по углу откоса, у барита, магнетита и магбара одинакова и составляет $38^{\pm} 1^{\circ}$; 2 – слеживаемость магбара, оцениваемая как сопротивление просасыванию воздуха по мере увеличения уплотняющей нагрузки, имеет промежуточное значение между баритом и магнетитом.

Таким образом, разработанный для сверхтяжелых буровых растворов утяжелитель Магбар имеет следующие свойства.

Физико-химические:

-плотность, г/см ³ , не менее.....	4,5
-массовая доля влаги, %, не более.....	2,0
-массовая доля водорастворимого кальция, % не более	0,025

-массовая доля остатка на сетке

№0071К, % не более.....	3,0
№005К, %, не менее.....	5,0

Технологические:

- обеспечивает плотность буровых растворов до $2,5 \text{ г/см}^3$;
- утяжеление Магбаром позволяет получить стабильные буровые растворы с оптимальным структурно-реологическими показателями;
- совместим со всеми видами буровых растворов;
- обладает высокой поглотительной способностью по отношению к сероводороду; 1 т Магбара поглощает в среднем $50\text{-}60 \text{ м}^3 \text{ H}_2\text{S}$;
- не слеживается при транспортировании и хранении;
- обладает невысокой стоимостью, недефицитен;
- экологически безопасен.

Выпуск Магбара организован на заводе НПО «Бурение», в соответствии с ТУ 39-00147001-185-99.

Сидеритовый утяжелитель

Утяжелитель сидеритовый предназначается для повышения плотности буровых растворов при бурении, заканчивании, перфорации и глушении нефтяных и газовых скважин.

Баритовые утяжелители, применяемые в настоящее время в отрасли при первичном вскрытии продуктивного пласта, а также при заканчивании и глушении, вызывают необратимую закупорку пор или трещин нефтенасыщенных коллекторов, что является причиной низкого качества заканчивания и ремонта скважин и отрицательно сказывается на разработке месторождений. Кроме того, применение баритовых утяжелителей при плотности бурового раствора до $1,8 \text{ г/см}^3$ не является экономически оправданным.

Для этих условий более подходящими являются кислоторастворимые утяжелители, способные растворяться в кислотах и легко удаляться из порового пространства при освоении скважин.

Сырьевой базой для получения сидеритового утяжелителя являются руды Бакальского месторождения (Челябинская обл.).

Сидеритовый утяжелитель содержит от 44 до 93% окислов железа в виде минерала сидероплезита, от 2,7 до 55% окислов кальция, магния, двуокиси кремния в виде доломита, кварца, кварцита, барита.

Сидеритовый утяжелитель благодаря почти полному растворению (до 90%) в минеральных кислотах, является кислоторастворимым утяжелителем, что позволяет эффективно и легко удалять его из порового пространства нефтеносного коллектора в результате солянокислотной обработки, а это в свою очередь позволяет восстанавливать первоначальную проницаемость продуктивных пластов, увеличивать дебит нефтяных и газовых скважин.

Бакальский сидеритовый утяжелитель обладает хорошей растворимостью в соляной кислоте: при комнатной температуре он более растворим, чем другие соединения железа, такие, например, как гематит. Кинетика растворимости некоторых видов утяжелителей показана на рис.48. Особенно высока скорость растворения в первые 15 минут. С повышением температуры от комнатной до 50°C происходит резкое увеличение растворимости и при температуре 90°C все карбонатные составляющие растворяются полностью, независимо от давления.

В табл. 41 представлены результаты исследований по определению проницаемости кернов при воздействии на образец буровым раствором, утяжеленным сидеритовым и баритовым утяжелителем, а также изменение проницаемости после солянокислотной обработки.

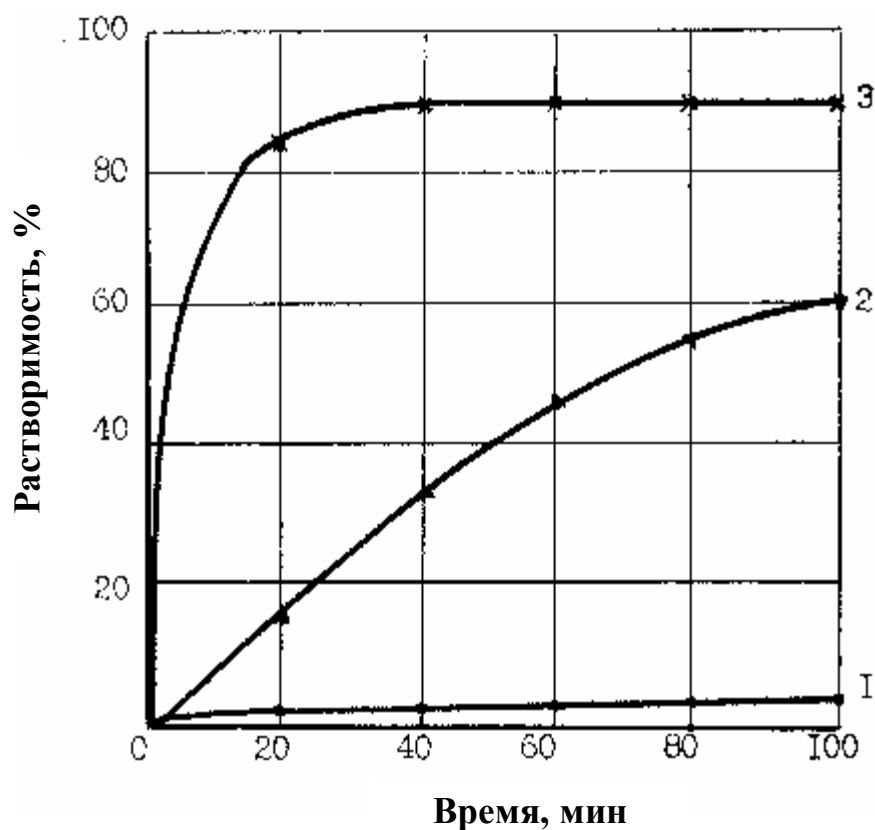


Рис. 48. Растворимость утяжелителей в соляной кислоте:
1- барит; 2 – гематит; 3 – сидерит

Таблица 41

Применяемый утяжелитель	Первоначальная проницаемость образцов, Π_1 , мкм ²	Проницаемость образцов после контакта с раствором, Π_2 , мкм ²	Снижение проницаемости $K = \frac{\Pi_1 - \Pi_2}{\Pi_1}$ %	Проницаемость после солянокислообработки, Π_3 , мкм ²	Коэффициент восстановления проницаемости, $K_1 = \frac{\Pi_3}{\Pi_1} - 100\%$
Сидеритовый	0,054	0,029	53,2	0,054	100
	0,952	0,289	69,6	0,629	66
	0,124	0,058	53,0	0,114	92
	0,414	0,110	73,5	0,356	86
Баритовый	0,912	0,190	79,3	0,244	27
	0,590	0,079	86,5	0,110	19
	0,253	0,088	65,1	0,098	31
	0,312	0,108	65,5	0,115	37

Как видно из приведенных данных, коэффициент восстановления проницаемости образцов после кислотной обработки при использовании бурового раствора, утяжеленного сидеритом, составляет 66-100%, в то время как при применении бурового раствора с баритом коэффициент восстановления проницаемости составляет 19-37%.

При выборе утяжелителя для приготовления бурового раствора большое значение имеют его абразивные свойства. Абразивные свойства утяжеленных растворов в значительной степени зависят от природы, удельной поверхности и концентрации утяжелителей, а также их фракционного состава.

Проведенными исследованиями установлено, что сидеритовый утяжелитель, имеющий оптимальный гранулометрический состав, характеризуется абразивными свойствами на уровне баритовых утяжелителей и меньше абразивности магнетитовых утяжелителей в 3-4 раза. Сравнение абразивных свойств некоторых утяжелителей приведено в табл. 42.

Таблица 42

Наименование утяжелителя	Удельная поверхность, см ² /г	Остаток на ситах, %		Абразивный износ кольца в суспензии с содержанием утяжелителя, мг			
		№0071К	№005К	10%	20%	30%	40%
Барит гравитационный (хойленский)	1814	3,0	15,6	8,0	12,0	20,0	27,0
Сидеритовый утяжелитель (бакальский)	1917	2,9	16,9	9,0	15,0	25,0	38,0
Магнетитовый концентрат (криворожский)	1580	2,8	16,6	30,0	60,0	90,0	110,0

Производство и применение сидеритового утяжелителя.

Утяжелитель сидеритовый получают из сидеритовой руды путем дробления, измельчения в шаровых мельницах и последующей классификацией продукта в сепараторах и циклонах.

Сидеритовый утяжелитель выпускается на заводе НПО «Бурение» в соответствии с ТУ 39-00147-180-98.

Для снижения отрицательного влияния на буровой раствор сидеритового утяжелителя с повышенным содержанием водорастворимым солей кальция, осуществляется его модифицирование путем дополнительной обработки в заводских условиях триполифосфатом натрия или калия. При модифицировании конденсированными фосфатами происходит гидрофилизация поверхности сидерита и связывание водорастворимых солей кальция, как вредных примесей, входящих в состав утяжелителя.

Сидеритовый утяжелитель предназначается для утяжеления различных типов буровых растворов.

Совместимость бакальского сидеритового утяжелителя с различными типами буровых растворов проверена на гуматном, пресном малоглинистом, полимерсолевом, минерализованном глинистом и гидрогелевом растворах. Полученные результаты приведены в табл. 43.

Влияние сидеритового утяжелителя на структурно-механические показатели рассматривалось на промысловых (№ 6, № 8 и № 12) и приготовленных в лабораторных условиях (№ 1, № 10 и № 14) буровых растворах.

Полученные результаты показали совместимость сидеритового утяжелителя со всеми основными типами буровых растворов и возможность его использования для получения необходимых значений плотности в малоглинистых, глинистых, гидрогелевых и безглинистых полимерных растворах. Исследованиями установлено, что целесообразно использовать сидеритовый утяжелитель для получения растворов с плотностью не более $2,0 \text{ г/см}^3$.

Таблица 43

Характеристика раствора	Структурно-механические показатели растворов				
	плотность, кг/м ³	условная вязкость, с	водоотдача за 30 мин, см ³	СНС _{1/10} , Па	рН
1. Пресный малоглинистый: 3% бентонита – 0,1% Na ₂ CO ₃ +0,5% NaOH + 0,5% КМЦ	1020	20	7,0	0,2/0,4	12,0
2. Раствор № 1 + утяжельитель	1270	32	7,2	0,5/0,7	12,0
3. Раствор № 1 + утяжельитель	1560	57	7,5	1,6/2,9	11,9
4. Раствор № 1 + утяжельитель	1760	68	7,5	1,8/3,2	11,8
5. Раствор № 1 + утяжельитель	2020	104	7,7	7,8/9,6	11,8
6. Минерализованный глинистый раствор (промысловый буровой раствор)	1300	40	13,5	4,8/7,3	6,0
7. Раствор № 6 + утяжельитель	1560	56	13,5	5,2/8,7	6,0
8. Безглинистый полимер-солевой (на основе биополимера ХСД – ксантан-биополимера)	1240	20	6,0	0,1/0,2	7,0
9. Раствор № 8 + утяжельитель	1620	64	6,7	2,3/3,0	7,0
10. Гидрогелевый раствор (на основе алюмохлорида)	1180	32	3,5	0,5/0,8	7,2

Продолжение таблицы 43

Характеристика раствора	Структурно-механические показатели растворов				
	плотность, кг/м ³	условная вязкость, с	водоотдача за 30 мин, см ³	СНС _{1/10} , Па	рН
11. Раствор № 10 + утяжелитель	1300	48	3,5	1,2/1,8	7,2
12. Безглинистый шлам-лигниновый (промысловый буровой раствор)	1070	25	5,0	0,3/0,4	10,0
13. Раствор № 12 + утяжелитель	1240	28	5,5	0,7/0,9	10,0
14. Гуматный: 2,5% бентонита, 0,65% УЦР	1040	25	9,0	0,21/0,27	7,8
15. Раствор № 14 + утяжелитель	1290	28	9,0	0,44/0,60	7,8
16. Раствор № 14 + утяжелитель	1540	38	9,0	1,41/2,05	7,9
17. Раствор № 14 + утяжелитель	1780	60	9,5	2,25/2,42	8,0

Сравнение результатов, полученных при утяжелении сидеритом и баритом марки КБ-4, показало, что сидеритовый утяжелитель не приводит к значительному увеличению структурно-механических свойств, так как он более инертен по отношению к буровым растворам, чем барит, из-за гидрофильности поверхности и отсутствия флотореагентов на частицах утяжелителя. Эти свойства сидеритового утяжелителя способствуют незначительному его воздействию на показатели структурно-реологических свойств буровых растворов в сравнении с воздействием на них флотационного барита.

Таким образом, кислоторастворимый сидеритовый утяжелитель имеет следующие технологические преимущества:

- не вызывает необратимую закупорку пор или тещин продуктивных коллекторов;
- легко удаляется из порового пространства при освоении скважин;
- обеспечивает плотность буровых растворов до $2,0 \text{ г/см}^3$;
- совместим со всеми основными типами буровых растворов и обеспечивает получение необходимой плотности в малоглинистых, глинистых, гидрогелевых и безглинистых полимерных растворах;
- позволяет получать буровые растворы с технологичными структурно-реологическими показателями;
- абразивные свойства сидеритового утяжелителя, имеющего оптимальный гранулометрический состав, идентичны абразивным свойствам баритовых утяжелителей и меньше абразивности магнетитовых утяжелителей в 3-4 раза;
- обладает невысокой стоимостью, недефицитен.

Все вышеперечисленные преимущества обуславливают повышение экономической эффективности при применении буровых растворов, содержащих сидеритовый утяжелитель, которая складывается из получения дополнительной добычи нефти (газа) за счет повышения начальной продуктивности скважин, сокращения сроков и трудоемкости освоения скважин; повышения качества вскрытия продуктивных пластов; сокращения затрат на буровой раствор в результате более низкой (в 2-3 раза меньше, чем у баритового) стоимости утяжелителя.