

Ивенина Ирина Владимировна

**Повышение эффективности ингибирования
глинистых пород путем управления
минерализацией буровых растворов**

Специальность 25.00.15 – Технология бурения и освоения скважин

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Диссертация выполнена на кафедре бурения нефтяных и газовых скважин Ухтинского государственного технического университета.

Научный руководитель: кандидат технических наук, профессор
Уляшева Надежда Михайловна

Официальные оппоненты: доктор технических наук,
доцент
Ланина Татьяна Дмитриевна
кандидат технических наук
Дуркин Василий Вячеславович

Ведущая организация: ООО «Газпром переработка»

Защита состоится 14 апреля 2011 г. в 10 часов на заседании Диссертационного совета Д.212.291.01 при Ухтинском государственном техническом университете по присуждению степени кандидата технических наук по адресу 169300 Республика Коми г. Ухта ул. Первомайская д. 13.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Ухтинского государственного технического университета.

Автореферат размещен на сайте университета: www.ugtu.net

Автореферат разослан 11 марта 2011 г.

Ученый секретарь

кандидат технических наук, профессор



Н.М. Уляшева

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы

Повышение эффективности строительства скважин в значительной степени определяется сохранением устойчивости стенок скважины в процессе бурения. В наибольшей степени разрушению и деформации подвержены глиносодержащие породы, которые составляют существенную долю осадочного комплекса пород в нефтегазовых регионах.

Основным технологическим решением по предупреждению или, по крайней мере, замедлению процессов разрушения является использование специальных буровых растворов. В настоящее время существует большое количество рецептур буровых промывочных жидкостей, основанных на доминирующей роли того или иного вида массопереноса. При этом единого мнения и, следовательно, единого подхода к этой проблеме нет. Из-за отсутствия универсального системного подхода к данной проблеме используемые приемы регулирования химического состава бурового раствора далеко не всегда обеспечивают эффективность в сохранении устойчивости глинистых пород. В связи с этим актуальной является разработка методических основ к выбору ионного состава бурового раствора.

Цель работы

Повышение эффективности ингибирования глинистых пород за счет регулирования качественного и количественного состава минеральной составляющей буровых растворов.

Основные задачи исследований

Для достижения поставленной цели решаются следующие задачи:

1. Анализ теоретических представлений и существующих экспериментальных исследований механизма разрушения глинистых пород.
2. Обоснование методики исследования поведения и свойств глинистых пород.
3. Экспериментальные исследования изменения свойств глинистых пород в зависимости от минерализации и ионного состава водных фильтратов.
4. Разработка рекомендаций по составу фильтратов буровых растворов, способствующих сохранению номинального диаметра скважин при вскрытии глинистых пород различной степени литификации.

Научная новизна

1. Установлено, что коэффициент увлажнения глинистых пород K_c находится в обратной зависимости от коэффициента активности неорганического электролита γ ,

который позволит обосновать концентрацию электролитов в ингибирующих буровых растворах.

2. Установлено, что гидратация литифицированных глинистых пород имеет ярко выраженный ступенчатый характер только в присутствии одновалентных катионов. При четко выраженном увеличении продолжительности периода релаксации с ростом концентрации скорость увлажнения меняется не линейно и имеет минимум при концентрации 6–8 % для хлорида калия и 5–7 % для хлорида натрия.

3. Выявлено влияние анионного состава электролита на интенсивность разрушения глинистых пород, определяемое природой анионов. В частности, понижение относительной скорости гидратации по сравнению с хлорид-ионами в присутствии сульфат-, фосфат- и ацетат-ионов составляет соответственно 40–50, 30–40 и 10–20 %.

Основные защищаемые положения

- Структура и химическая активность глинистых пород в пристенной зоне скважины зависит от состава фильтрата бурового раствора, в частности от коэффициента активности электролита.
- Полупроницаемые свойства глинистой породы, позволяющие регулировать осмотический массоперенос в системе «раствор-порода», проявляются лишь при формировании достаточно широкого увлажненного слоя породы.
- Гидратация глинистых пород происходит неравномерно: период ускоренного увлажнения чередуется с периодом релаксации. При этом продолжительность периодов зависит от концентрации и ионного состава фильтрата.

Практическая значимость

* Коэффициент активности электролитов может быть использован для разработки составов буровых промывочных жидкостей, что позволит сократить время на составление технологических регламентов и может использоваться в технологических проектах строительства скважин.

* Методика оценки скорости увлажнения глинистых образцов на основе определения коэффициента скорости увлажнения K_c может быть использована в качестве экспресс-метода при исследовании воздействия на глины растворов различных составов, а также в учебном процессе. Разработаны методические указания по использованию данного экспресс-метода исследования интенсивности увлажнения глиносодержащих пород.

Апробация работы

Основные положения диссертационной работы докладывались на научно-технических конференциях преподавателей и сотрудников УГТУ (г. Ухта, 2006 –

2009 гг.). По теме диссертации опубликовано 7 работ, в том числе – две в изданиях, определенных ВАК Минобрнауки РФ, и учебно-методическая разработка.

Структура и объем работы

Диссертация состоит из введения, 4 глав, списка литературы и приложения, содержит 150 страниц основного текста, включая 33 рисунка и 26 таблиц.

Благодарности

Автор выражает благодарность, в первую очередь, своему научному руководителю – кандидату технических наук, профессору Уляшевой Н. М. за оказание помощи на всех этапах выполнения диссертационной работы, а также сотрудникам кафедры химии: прежде всего заведующему кафедрой, доктору химических наук, профессору Крупенскому В. И., доктору химических наук, профессору Хаину В. С. (посмертно).

Автор признателен за оказание технической помощи в выполнении экспериментальной части работы сотрудникам кафедр УГТУ: бурения, геологии нефти и газа, физики (в лице кандидата физических наук, доцента Серова И. К.), а также сотрудникам межкафедральной учебной и научно-производственной лаборатории инженерной геологии и технологии минерального сырья.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В введении обсуждается актуальность проблемы, которой посвящена диссертационная работа.

В первой главе рассмотрены проблемы, связанные с устойчивостью глинистых пород различной степени литификации при бурении скважин.

Значительный вклад в изучение механизмов разрушения глинистых пород и разработку методов предупреждения кавернообразования в таких отложениях внесли: Аветисян Н.Г., Ангелопуло О.К., Войтенко В.С., Габузов Г.Г., Гамзатов С.М., Городнов В.Д., Дорошенко В.И., Иванников В.И., Исмайлов Ш.И., Кошелев В.Н., Лебзин Д.Е., Новиков В.С., Новицкая Н.А., Орман Л.М., Рельтов Б.Ф., Рябченко В.И., Садыхов Ю.В., Свиридов Л.А., Сергеев Г.Л., Сеид-Рза М.К., Шеметов В.Ю. и другие. В УГТУ этим вопросом занимались: Ахмадиев Р.Г., Быков И.Ю., Уляшева Н.М. и др.

Основное внимание в работе уделено физико-химическим взаимодействиям глинистых пород с буровыми растворами, в частности, описана роль в этих процессах адсорбционных, диффузионных и осмотических сил, в том числе зависимость интенсивности диффузионно-осмотического массопереноса от степени увлажнения глинистых пород.

Активное воздействие жидкости выражается процессами гидратации поверхности глинистых пород, диссоциации растворимых солей, процесса ионного обмена и химических превращений веществ. Большое значение в этих процессах имеют ем-

кость обменного комплекса глинистых пород и состав жидкостей. Преимущественное воздействие тех или иных процессов, разрушающих глинистую породу, зависит также от глубины ее залегания и, соответственно, от литогенеза, обусловленное различной формой связи влаги в глинистых породах.

Результаты многочисленных исследований доказывают существенную роль осмотических процессов в переносе влаги в системе скважина - пласт. Направленность и интенсивность осмотических перетоков в скважине определяются известными законами Вант-Гоффа, Б.В. Дерягина, законами термоосмоса и обратного осмоса. Механизм осмоса может быть различен и во многом зависит от строения мембраны. Поэтому важным для понимания закономерностей осмотических процессов является установление степени участия в них полупроницаемых перегородок. Установлено, что образующиеся на породе граничные слои и сами глинистые породы обладают достаточно высокими полупроницаемыми свойствами. Время, в течение которого они остаются стабильными, в значительной мере зависит от свойств и состава бурового раствора, а также природы глинистых минералов породы, определяющей их способность к физико-химическому взаимодействию с компонентами бурового раствора. Такое взаимодействие приводит к изменению водопроницаемых свойств граничных слоев, что в конечном итоге снижает или увеличивает темп массопереноса (увлажнения).

В связи с выше сказанным одним из возможных путей решения проблемы гидратации глинистых пород является регулирование состава промывочных жидкостей, основанное на использовании закономерностей осмотического массопереноса в комплексе с ионообменными процессами и химическим взаимодействием между компонентами системы скважина – пласт.

В конце главы сформулированы цель и задачи диссертационной работы.

Во второй главе приведено описание приборов и методик, используемых в экспериментальной работе по теме диссертации. В работе использованы как традиционные методы исследования гидратации глин и их ионообменного комплекса, так и специальные методы определения скорости увлажнения глинистых образцов. Технологические свойства буровых растворов определялись стандартными приборами, входящими в состав лабораторий.

Ионно-обменная активность глин во многом определяет их свойства и особенности взаимодействия с буровыми растворами. В свою очередь, действие неорганических электролитов на увлажнение глин может быть обусловлено такими факторами, как знак и величина заряда иона, радиус и подвижность иона, а также его способность к комплексообразованию и адсорбции на пористой поверхности. Поэтому задачей описываемых методик было: изучение направления миграции ионов в системе «гли-

на-раствор»; исследование изменения количественного и качественного состава ионно-обменного комплекса глин после обработки глины растворами различного химического состава; выявление связи между полученными данными об изменении ионно-обменного комплекса в растворах с результатами исследования скорости увлажнения глин.

Для определения ионного состава фильтрата использовались стандартные методы кислотно-основного качественного анализа. В качестве испытуемых образцов использовалась хлорит-гидрослюдистая и бентонитовая глины.

Для исследования изменения обменного комплекса глинистых пород после обработки электролитсодержащими растворами применялась традиционная методика химического анализа глин.

Структурные изменения глинистого образца после его химической обработки исследовались методом рентгенометрии, основанном на явлении дифракции рентгеновских лучей от кристаллического вещества (рефрактометр ДРОН-ЗМ).

Для исследования увлажнения глинистых образцов при обработке растворами использовался экспресс-метод с применением прибора для определения скорости схватывания цемента. Образцы хлорит-гидрослюдистой породы (как имитатор литифицированных глинистых пород) готовились в виде шайб методом формования влажной глины в кольцевидных формах. Образец, высушенный на воздухе, помещался в специальный стакан с растворами различного состава, устанавливался на столик прибора и по шкале отмечалась глубина погружения индентора, находящегося под давлением (рис. 1).

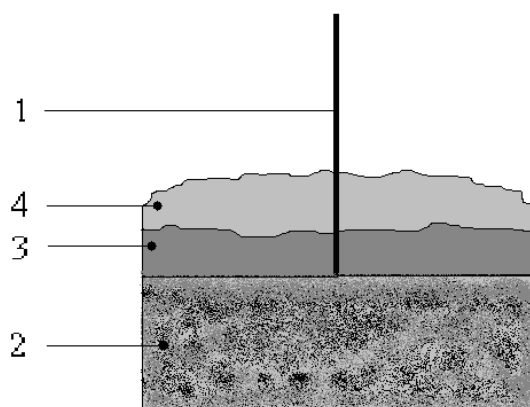


Рисунок 1. Проникновение иглы на глубину увлажнения образца глины:

1 – игла прибора; 2 – часть образца, не подвергшаяся действию раствора; 3 – увлажненная, но недиспергированная часть образца; 4 – диспергированная глина

Временной интервал для наблюдения выбирался на основании контрольного опыта с дистиллированной водой. Как показала серия экспериментов, оптимальной, с точки зрения минимизации погрешностей, оказалась глубина проникновения раство-

ра в глину не менее шести миллиметров. На меньшей глубине и, соответственно, при меньшем времени испытания скорость увлажнения образцов зачастую не дает достоверной информации о дальнейшей гидратации.

Данная методика позволяет получить сравнительную характеристику воздействия различных растворов на скорость увлажнения глинистого образца и может быть использована для предварительной оценки скорости капиллярной пропитки и, косвенно, относительной интенсивности влагопереноса раствора в сравнении с дистиллированной водой.

Для оценки интенсивности увлажнения образца был введен коэффициент скорости увлажнения образца раствором по сравнению с водой K_c при $\tau_{H_2O} = \tau_{раствора}$:

$$K_c = \frac{V_{увл\ раствора}}{V_{увл\ H_2O}} = \frac{\Delta H_{раствора}}{\Delta H_{H_2O}}, \quad (1)$$

где ΔH_{H_2O} , $\Delta H_{раствора}$, τ_{H_2O} , $\tau_{раствора}$ - соответственно глубина увлажнения образца и время увлажнения образца в дистиллированной воде и в растворе.

Соответственно, чем ближе K_c к единице, тем меньше исследуемый раствор способен к предотвращению первичной гидратации глины, связанной с капиллярной пропиткой. При значении $K_c > 1$ можно сделать вывод, что компоненты данного раствора, напротив, способствуют гидратации образца.

Результаты измерений отражались в виде графиков зависимости глубины увлажнения образца от времени экспозиции ($\Delta H = f(\tau)$) или зависимости времени разрушения образца от концентрации раствора ($\tau = f(C)$).

В главе 3 представлены результаты экспериментальной работы по исследованию ионного обмена в системе «раствор – глинистая порода» и структурных изменений глинистых минералов под действием растворов с использованием методик, описание которых приведено в гл.2.

Наблюдения за ионообменными процессами между глиной и раствором показали, что в дистиллированной воде практически не экстрагируются ионы из глины, а размокание образца обусловлено капиллярным смачиванием поверхности микропор и микротрещин породы с последующим возникновением расклинивающих капиллярных сил. В растворах электролитов, помимо проникновения воды, наблюдается также ионообменный процесс, которому в различной мере способствуют те или иные ионы.

Для обработки хлорит-гидрослюдистой глины использовались растворы следующих электролитов (в порядке увеличения pH): HCl (для получения кислотной вытяжки), $Al_2(SO_4)_3$, $MgCl_2$, KCl, $(NH_4)_2CO_3$, KOH. При этом установлено, что:

- в кислой среде экстрагируются в основном катионы ($\text{Fe}^{2+,3+}$, Mg^{2+} , Ca^{2+}), которые в породе образуют плохо растворимые соединения (карбонаты); в щелочной среде активно вытесняются с поверхности анионы (CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , Cl^-), а катионы остаются в составе образца и не обнаруживаются в растворе;

- насыщенные растворы с рН, близкой к семи, (например KCl) менее склонны к экстракции ионов из глинистой породы по сравнению с разбавленными: в этом случае, по-видимому, преобладают процессы адсорбции ионов из раствора;

- происходит активная адсорбция глиной ионов Al^{3+} и Cl^- ; практически не адсорбируются ионы NH_4^+ и Mg^{2+} ; видимо, это обусловлено химическим сродством и величиной радиусов ионов (для катионов, например, радиусы для Al^{3+} , Mg^{2+} , NH_4^+ соответственно равны 0,72; 0,82; 1,42 Å); радиус Cl^- относительно велик (1,81 Å), но ионы хлора могут удерживаться на поверхности пор и микротрещин породы за счет избыточного положительного заряда катионов на «сколах» структурных элементов глинистых минералов;

- за счет образования новых химических связей происходит включение ионов SO_4^{2-} , CO_3^{2-} в состав, скорее всего, неглинистых минералов породы;

На бентонитовой глине испытано действие растворов, предназначенных для разбухания глинистых пород: NaCl , KCl , CaCl_2 , CH_3COONa , KOH , Na_2HPO_4 , MgCl_2 ; а также, для сравнения, растворов: NH_4Cl , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, MgSO_4 . При обработке любыми растворами электролитов из глины экстрагируются ионы: катионы (Mg^{2+} , Ca^{2+} , $\text{Fe}^{2+,3+}$) и анионы (SO_4^{2-} , Cl^- , CO_3^{2-} , PO_4^{3-}). Наблюдения за ионным обменом и внешними изменениями бентонита в среде различных растворов привело к следующим выводам.

- В растворах солей натрия отмечена частичная экстракция ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} из глины и, видимо, замена их на ионы натрия, что не приводит стабилизации кристаллической структуры монтмориллонита. Процесс проникновения в бентонит гидратированных ионов Na^+ , видимо, превалирует над процессом экстрагирования ионов из глины, что и вызывает ее сильное набухание. Способствует этому присутствие хлорид-ионов. В определенной степени предотвращают экстракцию ионов в раствор (в основном Ca^{2+}) карбонат-, гидрофосфат- и ацетат-ионы в составе солей Na_2CO_3 , NaH_2PO_4 , CH_3COONa , а присутствие сульфат-ионов значительно предотвращает набухание, видимо, за счет ограничения подвижности ионов натрия.
- Степень диспергирования частиц бентонита зависит от ионного состава раствора: диспергированию способствуют все соли натрия и хлорид магния.
- В наименьшей степени «экстракции» ионов из бентонитовой глины способствуют соли магния (MgSO_4 , MgCl_2) и гидроксид калия.

- Обработка бентонита растворами ниже перечисленных электролитов приводит к стабилизации структуры монтмориллонита, снижающей обменную активность ионов обменного комплекса глины (Mg^{2+} , Ca^{2+}) при последующих контактах ее с растворами. При этом: $\text{MgSO}_4 > \text{KOH} > \text{MgCl}_2 > \text{CaCl}_2 > \text{KCl}$ (при равных эквивалентных концентрациях).
- В щелочной среде идет активный обмен ионов OH^- на анионы глинистой породы (SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , PO_4^{3-}).

Таким образом, способность бентонита к набуханию и диспергированию в среде различных растворов обусловлена в большей мере не составом экстрагированных ионов, а составом адсорбированных ионов. Направление и интенсивность ионного потока в системе глина-раствор зависит от pH, ионного состава и концентрации раствора.

Учитывая роль различных ионов в поддержании структуры глинистой породы, на основании данных экспериментов можно предположить, что, помимо ионообменных процессов в глинистых минералах, причиной неустойчивости глинистых пород в щелочной среде является экстракция анионов, а в кислой среде – катионов металлов из породы, что влечет за собой изменение химического состава сопутствующих минералов. Это влечет за собой нарушение ионного баланса породы и в итоге является одной из причин ее разрушения.

Исследование структурных изменений глин под действием растворов позволило изучить один из механизмов разрушающего действия ионов – дестабилизацию кристаллической структуры глины.

Рентгенографические исследования позволяют определить, насколько интенсивное и необратимое воздействие оказывает минерализованный раствор на глинистую породу. Очевидно, что наименьшее воздействие будет оказывать тот электролит, который произведет наименьшее количество структурных изменений глинистых минералов или минералов включений. Исследовалось воздействие на хлорит-гидрослюдистую и бентонитовую глины растворов солей калия, кальция, натрия, аммония, магния и цинка, а также гидроксида калия и ряда полимерных реагентов. Результаты некоторых определений приведены в таблицах 1, 2.

Таблица 1 – Результаты воздействия растворов электролитов на образец хлорит-гидрослюдистой глины по данным рентгеноструктурного анализа

Состав раствора	Изменения, выявленные рентгенографическим методом
Раствор KCl (0,5н)	Образование иллита. Адсорбция ионов калия и хлора

Продолжение таблицы 1

Раствор K₂SO₄ (0,5н)	Адсорбция ионов K ₂ SO ₄ и связанное с этим изменение структуры каолинита в области малых межплоскостных расстояний Неравномерное увеличение межплоскостного расстояния в структуре монтмориллонита за счет адсорбции ионов электролита (K ⁺)
Раствор NaCl (0,5н)	Поглощение гидратированных ионов натрия. Частичное разрушение кальцита. В структуре глинистых минералов не наблюдается существенных изменений в области больших межплоскостных расстояний; результатом ионного обмена является уменьшение межплоскостного расстояния на малых значениях у гидрослюда и монтмориллонита
Раствор ZnSO₄ (0,5н)	Частичное разрушение кальцита (возможно переход кальция из карбоната в сульфат кальция). Частичное изменение межплоскостного расстояния каолинита вследствие ионного обмена

Анализ дифрактограмм показал следующее.

- Наибольшие изменения глинистых минералов (монтмориллонит, каолинит), связанные с уменьшением межплоскостного расстояния в структуре этих минералов, среди исследованных растворов вызвал раствор сульфата калия. Исследования обменного комплекса глины после обработки сульфатом калия показало уменьшение его обменной активности. Учитывая, что данные изменения благоприятно сказываются на устойчивости глинистых минералов, можно предположить, что разрушение глинистой породы в данном случае обусловлено дестабилизацией связей между структурными элементами минералов породы.
- Изменения, производимые хлоридом калия, выражены на рентгенограмме в меньшей степени и заключаются в основном в превращении некоторых исходных глинистых минералов в иллит. Исследование обменного комплекса также показало его уменьшение, что, видимо, характерно для всех солей калия.
- Раствор хлорида натрия оказал воздействие как на некоторые глинистые минералы (гидрослюда, монтмориллонит), так и на другие минералы породы (кальцит), которые могут выполнять цементирующую роль.
- Действие сульфата цинка сходно с действием хлорида натрия с тем лишь отличием, что в ионообменную реакцию с солью цинка вступает только каолинит, и обмен происходит лишь в области больших межплоскостных расстояний; видимо, это обусловлено большим зарядом ионов соли, а также частичным гидролизом солей цинка и связанной с этим кислой средой раствора.
- Если говорить о структурных изменениях, то отмечена большая «чувствительность» каолинита в составе данной глины к присутствию сульфат-ионов и монтмориллонита – к присутствию хлорид-ионов.

- Наличие полимерных реагентов (ПАА, КМЦ, PAC-R) в растворе не вызывает изменений в структуре глинистых пород.

Изменения, наблюдавшиеся в ходе рентгенографических исследований, после обработки образцов бентонита растворами электролитов, по сравнению с эталонным приведены в табл. 2. В таблице также даются возможные объяснения наблюдаемых эффектов.

Таблица 2 – Результаты воздействия растворов электролитов на образец бентонита по данным рентгеноструктурного анализа

Раствор соли	Изменения, выявленные рентгенографическим методом
NaCl (0,5н)	Адсорбция воды монтмориллонитом. Набухание монтмориллонита; пептизация монтмориллонита – распад на отдельные «чешуйки» - трехслойные пакеты. Частичное разрушение калыцита*.
CH₃COONa (0,5н)	Адсорбция воды монтмориллонитом. Набухание монтмориллонита за счет адсорбции воды или гидратированных ионов в межпакетное пространство. Частичная пептизация.
Na₂CO₃ (0,5н)	Адсорбция воды монтмориллонитом. Неравномерное изменение межплоскостного расстояния и обусловленное этим неравномерное набухание (адсорбируются катионы и молекулы воды) и пептизация.
Na₂HPO₄ (0,5н)	Не наблюдается поглощение воды на малых значениях <i>м.п.р.</i> **»; однако между слюдными пакетами (на больших значениях <i>м.п.р.</i>) происходит полное (по сравнению с исходным образцом) заполнение мономолекулярного слоя молекулами воды, что объясняет набухание глины.
K₂SO₄ (0,5н)	Отсутствие изменений интенсивности пиков в области малых межплоскостных расстояний свидетельствует о том, что монтмориллонит не адсорбирует воду, сам претерпевает изменения: значительная часть монтмориллонита переходит в иллит. Происходит пептизация
KOH (0,5н)	Незначительная адсорбция воды монтмориллонитом. Интенсивные ионообменные процессы у монтмориллонита, возможно – адсорбция ионов OH ⁻ ; адсорбция ионов калия в межпакетное пространство монтмориллонита. Пептизация.
KCl (0,5н)	Увеличение содержания адсорбированной воды в монтмориллоните. Вследствие проникновения в межпакетное пространство монтмориллонита ионов калия образуется фракция бентонитового порошка, в которой не только не происходит набухания, но и происходит сжатие слоев; но, видимо, вследствие недостаточного количества калия в растворе полного ингибирования набухания не происходит; наблюдается пептизация. Образование небольшого количества иллита.
MgCl₂ (0,5н)	Сильное набухание за счет адсорбции воды между пакетами монтмориллонита, чему, видимо способствуют ионы магния; пептизации нет.

Продолжение таблицы 2

MgSO₄ (0,5н)	Сильное набухание за счет адсорбции воды между пакетами монтмориллонита, чему, видимо способствуют ионы магния; пептизации нет.
Al₂(SO₄)₃ (0,5н)	Адсорбция воды; набухание и неравномерное диспергирование монтмориллонита. Сильное разрушение кальцита. Адсорбция ионов алюминия и связанное с этим удержание в породе сульфат-ионов.
Na₂SO₄ (0,5н)	Появление пиков с меньшим значением <i>м.п.р.</i> – свидетельство адсорбции гидратированных ионов натрия (ионный обмен); появление пиков с большим значением <i>м.п.р.</i> связано с набуханием и пептизацией монтмориллонита. Образование соединения состава MgSO ₄ ·Na ₂ SO ₄ ·nH ₂ O.

**в растворах с pH, близкой к семи, частичное разрушение кальцита объясняется частичным растворением CaCO₃ при обработке растворами, кроме случая с раствором сульфата алюминия, кислая среда которого способствует разложению карбоната кальция;*

***м.п.р. – межплоскостное расстояние.*

Растворы электролитов оказывают различное действие на монтмориллонитовую глину и, как показала рентгенограмма абсолютных ингибиторов набухания или диспергирования подобных глин среди используемых электролитов нет (по крайней мере при используемых концентрациях). Однако в действии данных растворов есть определенные закономерности:

- практически во всех растворах, содержащих Na⁺, происходит интенсивная гидратация монтмориллонитовой глины с последующим сильным ее набуханием; однако в растворах гидроортофосфата и сульфата натрия этот процесс имеет свои особенности в связи с тем, что ионы HPO₄²⁻ и SO₄²⁻, обладая большим зарядом и малой подвижностью, по-видимому, ингибируют гидратацию данного минерала, но только в области малых межплоскостных расстояний, поэтому набухание с последующей пептизацией происходит только за счет увеличения межпакетного расстояния более 10 ангстрем;

- хлорид калия в приведенной концентрации (0,5 н или 3,7 %) не является ингибитором разрушения породы; частичный переход структуры монтмориллонита в структуру иллита предотвращает интенсивное набухание глины, но неравномерное изменение межплоскостного расстояния способствует нарушению структуры породы в целом и диспергированию бентонитовой глины;

- значительное количество иллита образовалось в растворе сульфата калия в меньшей степени – в растворе хлорида калия; таким образом, сульфат-ионы усиливают ингибирующее действие калия как ингибитора набухания;

- соли двухвалентных металлов (кальция и магния), ионы которых, видимо, не проникают в промежутки малых межплоскостных расстояний элементарных слоев

монтмориллонита, но, тем не менее, вызывают увеличение межплоскостного расстояния в межпакетном пространстве ($m.p. > 10 \text{ \AA}$), являясь переносчиками воды; при этом интенсивной пептизации не наблюдается, т.к. гидратированные катионы, встраиваясь в межпакетное пространство, связывают «пакеты» между собой;

- сильные разрушения произвела в отношении глины как щелочная (например, в растворах KOH; Na_2CO_3), так и кислая среда (в растворе $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$); в меньшей степени отмечались структурные изменения монтмориллонита, когда среда раствора была близка к нейтральной (рН не более 7–8).

Таким образом, при контакте глины с раствором, содержащим ионы электролита, происходит избирательный ионный обмен. Состав адсорбируемых ионов обусловлен их природой (т.е. зарядом, размерами, подвижностью, способностью к гидратации и комплексообразованию с компонентами глины). Состав десорбируемых ионов обусловлен ионно-обменным комплексом самой глины, а также составом раствора, с которым она вступает во взаимодействие (в отношении возможности изоморфного замещения). Устойчивость глинистых пород к гидратации обусловлена их способностью противостоять дестабилизирующему действию адсорбируемых ионов.

В четвертой главе приведены результаты исследования разрушения глинистых образцов вследствие гидратации при контакте с водными растворами и рекомендации по составу ингибиторов гидратации.

Исследования скорости увлажнения глинистых образцов в растворах электролитов позволили установить, что зависимость ее от концентрации носит нелинейный характер. К примеру, в таблице 3 приведены результаты определения K_c при обработке глины растворами хлорида калия.

Таблица 3 - Зависимость глубины увлажнения образца за фиксированный промежуток времени от концентрации раствора хлорида натрия

Раствор	K_c
NaCl 1% (0,17н)	0,98
NaCl 2% (0,52н)	0,98
NaCl 3% (0,88н)	1
NaCl 4% (1,25н)	1,01
NaCl 5% (1,83н)	1,04
NaCl 6% (2,23н)	1,07
NaCl 7% (2,79н)	1,05
NaCl 8% (3,12н)	1,04
NaCl 9% (3,58н)	1,03

Графическое сравнение значений коэффициента активности и экспериментальных данных о скорости разрушения глины в растворах электролитов позволило

сделать вывод о связи этих двух параметров растворов электролитов. Во всех случаях наблюдается обратная связь: скорость гидратации глины растет с уменьшением коэффициента активности и уменьшается с его увеличением (рис. 2).

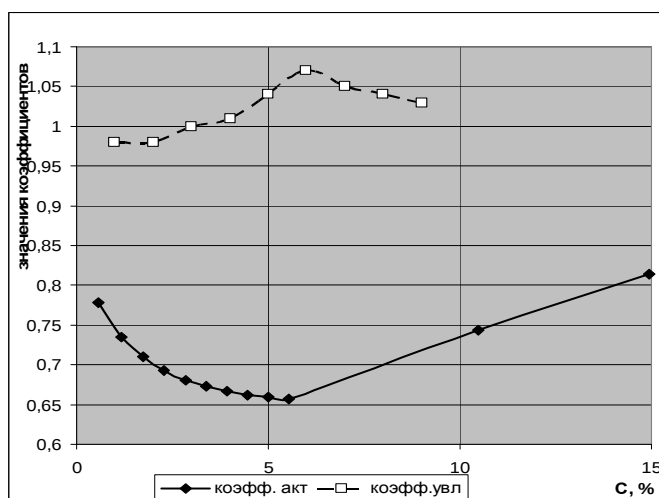


Рисунок 2. Зависимость коэффициента активности и коэффициента увлажнения от концентрации раствора хлорида натрия

Пики максимума на графиках, иллюстрирующих интенсивность гидратации глины, соответствуют или близки точкам минимума на графиках изменения коэффициентов активности. В любом случае можно провести ось симметрии, в том числе и для электролитов, коэффициент активности которых с увеличением концентрации постоянно убывает (рис. 3).

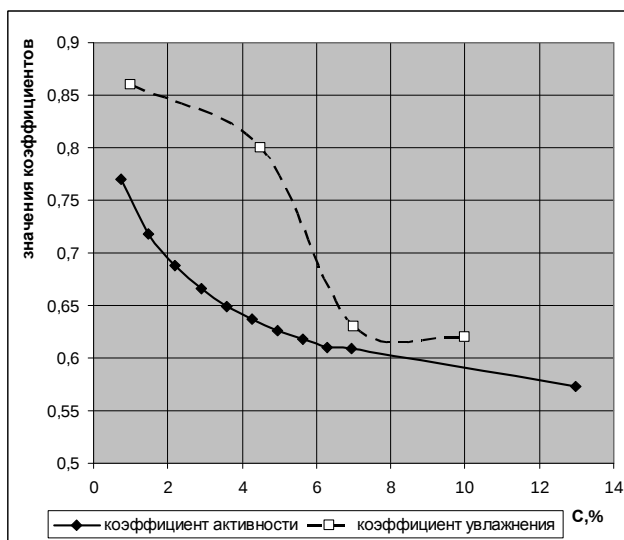


Рисунок 3. Зависимость коэффициента активности и коэффициента увлажнения от концентрации раствора хлорида калия

Итак, имея перед глазами схему зависимости коэффициента активности от концентрации для растворов какой-либо соли, можно прогнозировать их поведение в отношении гидратации глин, имея лишь 2-3 экспериментальные точки.

При исследовании воздействия дисперсных систем и буровых растворов на интенсивность увлажнения образца хлорит-гидрослюдистой глины по той же методике были получены следующие данные (табл. 4).

Таблица 4 – Зависимость коэффициента скорости увлажнения образца за фиксированный промежуток времени от состава раствора

№ п/п	Состав раствора	Коэффициент увлажнения K_c
1	Бентонит+вода ($\rho=1100 \text{ кг/м}^3$); NaCl (2%)	1
2	Бентонит+вода ($\rho=1100 \text{ кг/м}^3$)	0,85
3	Бентонит+вода ($\rho=1100 \text{ кг/м}^3$); NaCl (2%); УЦР (1г/л)	0,92
4	Бентонит+вода ($\rho=1100 \text{ кг/м}^3$); 2% MgCl_2 (2%)	0,77
5	Бентонит+вода ($\rho=1100 \text{ кг/м}^3$); 2% CaCl_2 (2%)	0,77
6	Бентонит+вода ($\rho=1100 \text{ кг/м}^3$); NaCl (2%); ПАА (0,05%)	0,77
7*	Хлоркальциевый р-р: Бентонит до $\rho=1100 \text{ кг/м}^3$; CaCl_2 (1%); КССБ 5%, КМЦ 1%; изв. молоко 0,3%	0,69
8	Бентонит+вода ($\rho=1100 \text{ кг/м}^3$); NaCl (2%); ПАА (0,05%); УЦР (1г/л)	0,62
9	Малоглинистый раствор I: $\rho_{\text{суспензии}} 1020 \text{ кг/м}^3$; ПАА 2 г/л; КМЦ 2 г/л; КОН до pH 8-9; KCl 2%	0,47
10*	Лигносульфонатный р-р: Бентонит до $\rho=1100 \text{ кг/м}^3$; КССБ 3%; КМЦ 0,3%; КОН 0,5%	0,46
11*	Известковый р-р: Бентонит до $\rho=1100 \text{ кг/м}^3$; КССБ 3%; КОН 0,5%; Изв. молоко 2,5%	0,46
12	Малоглинистый раствор II: $\rho_{\text{суспензии}} 1020 \text{ кг/м}^3$; Dextrit 4 г/л; РАС-R 3 г/л; КОН до pH 9; KCl 5%	0,41
13	Малоглинистый раствор IV: $\rho_{\text{суспензии}} 1030 \text{ кг/м}^3$; Dextrit 4 г/л; РАС-R 3 г/л; NaOH до pH 9; гипс 1%	0,4
14*	Хлоркалийевый р-р: Бентонит до $\rho=1100 \text{ кг/м}^3$; KCl (3%); КССБ 3%; КМЦ 0,5%; КОН 0,5%	0,38
15	Малоглинистый раствор III: $\rho_{\text{суспензии}} 1020 \text{ кг/м}^3$; Dextrit 4 г/л; РАС-R 3 г/л; КОН до pH 9; гипс 1%	0,38

* Традиционные составы буровых растворов (приведены для сравнения).

Анализ результатов исследований показал, что хлорид натрия (в данной концентрации) не только не снижает скорость пропитки образца, но, напротив, способствует ускорению этого процесса. Причиной являются ионы натрия, относительно легко проникающие в межплоскостное пространство глинистых минералов и выполняющие роль «ионных насосов», закачивающих воду.

Наиболее эффективными из приведенных для снижения скорости проникновения фильтрата в глину являются добавки солей двухвалентных ионов Mg^{2+} , Ca^{2+} . Результаты опытов показали, что ионы многовалентных металлов не способствуют проникновению молекул воды в глинистые структуры с малыми межплоскостными расстояниями и сами мало адсорбируются, в то время как одновалентные катионы проявляют «сверхадсорбционные» способности, т. е. наряду с ионным обменом имеет место преимущественное проникновение катионов в породу.

Добавление органических полимеров (ПАА, КМЦ), также способствуют снижению скорости пропитки, что, по-видимому, связано с модификацией поверхности глинистой породы и образованием фильтрационной корки, ограничивающей гидратацию и диспергирование глин.

Существенное снижение коэффициента увлажнения K_c и минимальные структурные изменения глинистого образца, подтвержденные результатами рентгенометрии, показали полимер-глинистые растворы, в состав которых включен гипс, что позволяет рекомендовать их для использования, в частности, для вскрытия литифицированных глинистых пород.

Изучение скорости пропитки образца до определенной глубины позволило косвенно установить влияние на увлажняющую способность растворов электролитов по отношению к глинам осмотического давления.

Для того чтобы установить действие осмотических сил, применены были те же методики исследования скорости увлажнения глинистых образцов. Учитывая, что скорость разрушения образца будет зависеть от концентрации раствора, можно сказать, что, если действие осмотических сил действительно имеет место, то с увеличением концентрации будет происходить замедление процесса гидратации.

Для сравнения взяты растворы хлорида калия с концентрацией 1–10 %. По результатам измерений построен график зависимости времени увлажнения глинистого образца (до 2, 4, 10 и 12 мм) от концентрации раствора (рис. 4).

На графиках видно, что с увеличением глубины пропитки разность концентраций растворов сказывается все в большей мере. Для отметок «2 мм» и «4 мм» графики имеют более сглаженный характер, т.е. на небольшой глубине от поверхности концентрация раствора электролита практически не оказывает влияния на скорость проникновения воды в систему капилляров и пор глины. Очевидно, что на этой глубине осмотические силы практически отсутствуют (в случае малой и средней степени увлажненности глин).

Однако с увеличением глубины пропитки образуется достаточно широкий увлажненный слой, в пределах которого возможно возникновение осмотических сил, некоторое время препятствующих дальнейшему прохождению воды в глубокие слои.

Уже на глубине 10–12 мм от поверхности образца эта закономерность становится заметной.

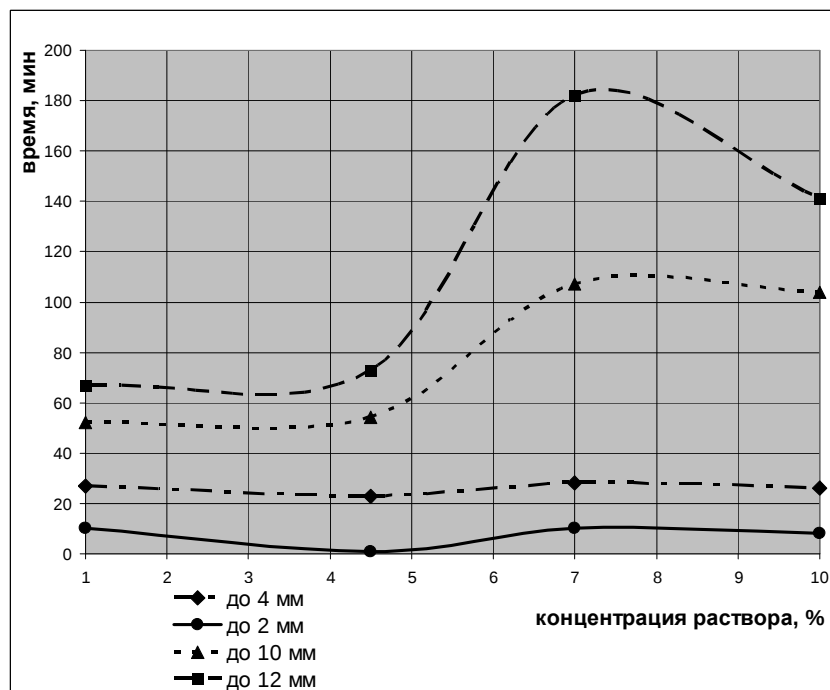


Рисунок 4. Время разрушения образца глины до различной глубины растворами хлорида калия

Дальнейшее продвижение воды в породу обусловлено, видимо, разрушением порово-капиллярной системы на данном участке – ситуации, в которой осмотическое торможение дальнейшего продвижения воды вглубь неосуществимо. То есть продолжительность времени действия увлажненного слоя глины в роли полупроницаемой перегородки будет ограничена интенсивностью деструктивных изменений кристаллической структуры глинистых минералов, а также подвижностью ионов, создающих градиент концентраций на разных сторонах капилляров.

Таким образом, проблемой становится не только, а вернее не столько концентрация, сколько способность раствора электролита как можно дольше поддерживать целостность капиллярной системы породы.

В ходе исследования динамики увлажнения образца до окончательного его разрушения установлено, что вода проникает в глину неравномерно (рис. 5).

На графике отчетливо видны периоды остановки увлажнения образца, образующие «ступени», чередующиеся с периодами увеличения скорости пропитки. Аналогичная «ступенчатость» наблюдается и в опытах с раствором хлорида калия. Изменение динамики пропитки образца имеет волнообразный характер. Продолжительность пауз имеет тенденцию к росту с увеличением глубины пропитки. Достаточно стабильно разрушение глины задерживается на глубине не менее 9 мм от поверхности. А выраженность пауз (а именно их количество и продолжительность) растет с

увеличением концентрации раствора (от 1 до 10 %). Это еще раз свидетельствует о наличии осмотических сил. Следует отметить, что изменение скорости увлажнения глинистых образцов в межрелаксационный период с ростом концентрации, как показал эксперимент, не связано с изменением продолжительности периодов релаксации.

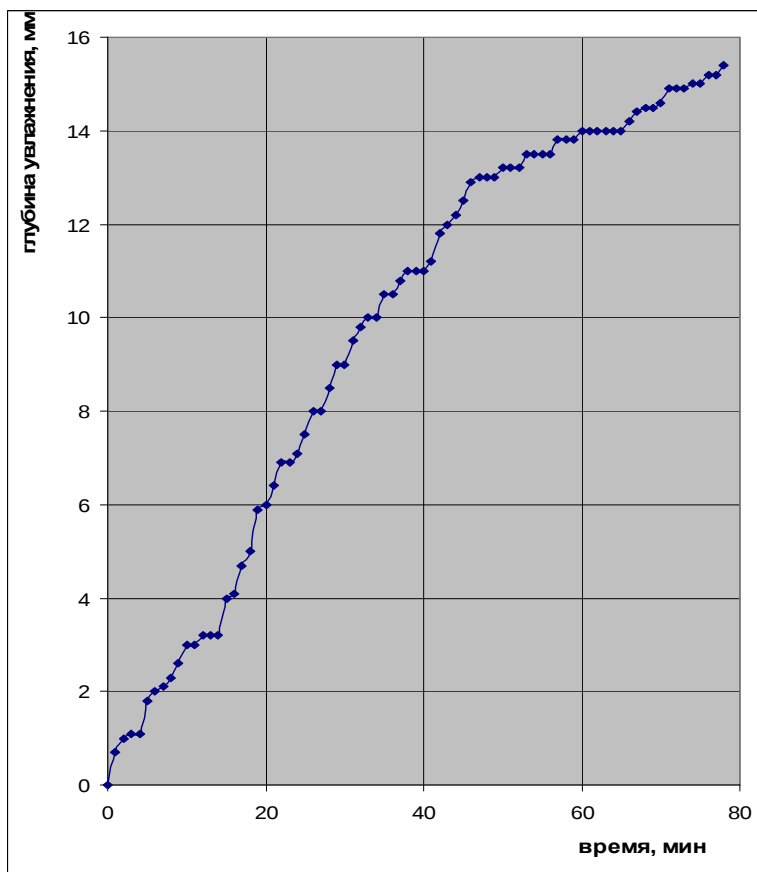


Рисунок 5. Разрушение образца глины в растворе хлорида натрия (8%)

Согласно гипотезе О.К. Ангелопуло и других, роль полупроницаемой перегородки в пристволенной зоне скважины выполняет слой, непосредственно контактирующий с раствором. В этом слое между буровым раствором и поровой жидкостью породы может установиться осмотическое равновесие, что и подтверждает данный эксперимент.

В этом случае должна соблюдаться закономерность: чем выше концентрация электролита, тем выше осмотическое давление раствора, тем дольше должен быть период «осмотической работы» слоя породы, контактирующего с раствором. Установлено, однако, что при дальнейшем повышении концентрации растворов не только не наблюдается снижения скорости гидратации глин, но в некоторых случаях, наоборот, разрушение породы ускоряется. Это объясняется тем, что высокое содержание электролита в растворе создает условия для ускорения химических процессов (в частности, комплексообразования), способствующих дальнейшему разрушению структуры глин. Таким образом, дальнейшее повышение концентрации какой-либо соли в буро-

вом растворе выше определенного уровня (для определенной группы электролитов) не только не имеет смысла, но и в значительной мере снижает ингибирующие способности раствора.

Под действием расклинивающего давления воды и нарушения катионно-анионного равновесия в структуре глины верхний увлажненный слой разрушается. Причем в растворах солей одновалентных металлов (K^+ , Na^+), это происходит не постепенно, а скачкообразно (это подтверждают и результаты буровой практики). Практически не выражен «ступенчатый» характер увлажнения при обработке глины растворами многовалентных металлов, поскольку в растворах с поливалентными катионами разрушение верхнего увлажненного слоя породы происходит постепенно. Данный факт может быть объяснен различной адсорбционной способностью катионов, а именно высокой способностью к проникновению в породу ионов K^+ и Na^+ и относительно малой способностью к адсорбции ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} . Таким образом, действие одновалентных катионов сказывается на достаточно большой глубине их проникновения: разрушается сразу целый слой породы (хотя механизм этого разрушения для солей калия и натрия различен). А действие поливалентных катионов ограничивается поверхностным слоем глины.

Проведенные исследования позволяют сформировать следующие рекомендации к концентрациям растворов солей, используемым для приготовления буровых растворов. По найденным закономерностям можно привести подобные рекомендации и для других солей, представленные табл. 5.

Таблица 5 – Рекомендации по электролитному составу фильтратов буровых растворов

Электролит	Рекомендуемая концентрация
NaCl	Не менее 10%
KCl	5-7%
CaCl ₂	Не менее 10%
MgCl ₂	Не менее 6%
MgSO ₄	Не менее 9 %
CaBr ₂	Не менее 11%
MgBr ₂	Не менее 7%
Na ₂ SO ₄	Не менее 36% (только в сильноминерализованных растворах)
CH ₃ COONa	Не менее 8%

Использование одновалентных катионов в растворах, предназначенных для литифицированных глин, как показал весь комплекс исследований, должно быть огра-

ничено, поскольку, втягиваясь в интенсивный ионный обмен, они вызывают максимальные структурные изменения глинистых и сопутствующих минералов.

Ионы многовалентных металлов в значительно меньшей степени адсорбируются глинистой породой, а также снижают интенсивность катион-обменных процессов в системе «глина-раствор». В этом случае происходят меньшие структурные нарушения, нежели с одновалентными катионами. Оптимально эти свойства проявляются при концентрациях, приведенных в табл.5. К тому же при достаточной высокой степени полупроницаемости они способствуют возникновению разности осмотических давлений на границе раздела между раствором и массивом породы, непосредственно не контактирующей с ним. Поэтому прежде, чем повышать минерализацию промышленной жидкости, необходимо обеспечить полупроницаемость фильтрационной корки и поверхностного слоя глинистой породы, контактирующей с раствором. Это возможно за счет использования полимеров (биополимеров и крахмальных реагентов) и добавления гипса. Последний одновременно играет коагулирующую роль, а также роль источника ионов кальция.

Нежелательно присутствие в фильтрате бурового раствора большого количества хлорид-ионов, дестабилизирующих глинистую породу. Присутствие карбонат-ионов индифферентно, а наличие фосфат-, сульфат- и ацетат-ионов способствуют повышению устойчивости глинистой породы к осыпанию.

Необходимо поддержание водородного показателя раствора на допустимо низком уровне (ограничивающим фактором являются процесс коррозии металлического оборудования, эффективность полимеров в зависимости от pH среды и деструкция карбонат-содержащих компонентов породы), т. е. около 7–9. Высокая щелочность (избыток OH^-) провоцирует ускорение ионообменного процесса, негативным последствием которого является дестабилизирующее действие гидроксид-ионов на межпакетные связи глинистых минералов и последующим диспергированием. Найденные выше закономерности применимы в случае обратимости ионообменных процессов в системе «буровой раствор – глинистая порода».

На основе комплекса исследований, включающих изменение ионного комплекса глины; рентгеноструктурные исследования; изучение скорости увлажнения глинистого образца, может быть рекомендован малоглинистый раствор, содержащий в своем составе высокомолекулярные реагенты (водорастворимые полисахариды, эфиры целлюлозы и акрилаты) – для модификации поверхности глины и упрочнения фильтрационной корки, и гипс – как адгезионный коагулянт и источник некоторого количества ионов кальция. В частности, малоглинистый раствор следующего состава: бентонит до $\rho=1020 \text{ кг/м}^3$; Dextrit 4 г/л; PAC-R 3 г/л; КОН до pH 9; гипс 1 %.

Основные выводы

1. Установлено, что объективным критерием интенсивности увлажнения глинистых пород при взаимодействии их с водными растворами может служить определяемый экспериментально коэффициент скорости увлажнения K_c .

2. Экспериментально установлено, что в случае обратимости ионообменных процессов в системе «глинистая порода-раствор» с ростом концентрации наблюдается обратная связь между коэффициентом активности электролита γ и коэффициентом скорости увлажнения K_c .

3. Установлено, что в случае необратимости ионообменных процессов в системе «буровой раствор-глинистая порода», т.е. при химической реакции, приводящей к образованию новых соединений, идет однонаправленный не поддающийся регулированию процесс коагуляции породы за счет образования плохо растворимых соединений либо разрушения неглинистых минералов.

4. Установлено, что растворы некоторых электролитов стабилизируют структуру глин за счет снижения интенсивности ионообменных процессов в глинистых минералах. По убыванию этой способности электролиты ранжируются в следующий ряд (при равных эквивалентных концентрациях):



5. Подтверждено, что добавление гипса, коагулирующего породу и являющегося источником ионов кальция, обеспечивает ингибирование гидратации литифицированных глин и повышает эффективность буровых растворов.

6. Установлено, что возникновение осмотических сил, противодействующих продвижению воды в породу, возможно при образовании увлажненного слоя глины не менее 10-12 мм. При меньшей толщине действие осмотических сил практически не сказывается. Таким образом, повышение минерализации раствора для поддержания высокого осмотического давления целесообразно лишь в том случае, когда состав фильтрата на длительное время способен обеспечить стабильность капиллярной системы увлажненной глинистой породы.

7. Установлено, что при использовании солей одновалентных металлов наблюдается ступенчатый характер гидратации литифицированных глинистых пород, обусловленный высокой подвижностью и адсорбционной способностью ионов калия и натрия. Продолжительность периодов релаксации растет с увеличением концентрации соли. Периоды релаксации чередуются с интенсивным разрушением породы, обусловленным диспергированием (пептизацией) глинистого минерала.

8. Доказано, что наличие в растворе анионов: сульфатов, фосфатов и ацетатов – повышает ингибирующие свойства электролитов. Присутствие хлорид-ионов при прочих равных условиях, напротив, облегчает процессы разрушения глинистых пород.

9. Разработаны рекомендации по минерализации фильтрата и компонентному составу буровых растворов для вскрытия литифицированных глин.

10. Разработана методика оценки скорости увлажнения глинистых пород, которая в настоящее время используется в учебном процессе по дисциплине «Физико-химические методы борьбы с осложнениями».

Основное содержание диссертации опубликовано в работах:

1. Уляшева, Н.М. К вопросу увлажнения глинистых пород в водных растворах электролитов [Текст] / Н.М. Уляшева, И.В. Ивенина // Строительство нефтяных и газовых скважин на суше и на море. – 2010. – № 4. – С. 24–27.
2. Уляшева, Н.М. Влияние ионной силы раствора на скорость увлажнения глинистых пород [Текст] / Н.М. Уляшева, И.В. Ивенина // Строительство нефтяных и газовых скважин на суше и на море. – 2010. – № 4. – С. 28–30.
3. Ивенина, И.В. Регулирование состава и свойств буровых промывочных жидкостей для сохранения устойчивости стенок скважин, сложенных глинистыми породами [Текст] / И.В. Ивенина // Сб. науч. трудов: материалы научно-технич. конференции (18-21 апреля 2006 г.): в 3 ч.; ч.1/ под ред. Н. Д. Цхадая. – Ухта: УГТУ, 2006. – С. 293–297.
4. Ивенина, И.В. Учет осмотической составляющей массопереноса в системе скважина-пласт» при разбуривании глинистых пород [Текст] / И.В. Ивенина // Сб. науч. трудов: материалы научно-технич. конференции (17-20 апреля 2007 г.): в 2 ч.; ч.1/ под ред. Н. Д. Цхадая. – Ухта: УГТУ, 2008. – С. 195–199.
5. Ивенина, И.В. Исследование воздействия различных минерализованных составов на интенсивность гидратации глин [Текст] / И.В. Ивенина // Сб. науч. трудов: материалы научно-технич. конференции (15-18 апреля 2008 г.): в 2 ч.; ч.1/ под ред. Н. Д. Цхадая. – Ухта: УГТУ, 2008. – С. 326–327.
6. Ивенина, И.В. Возможная взаимосвязь между величиной коэффициента активности электролита и интенсивностью гидратации глин в растворах электролита различной концентрации [Текст] / И.В. Ивенина // Сб. науч. трудов: материалы научно-технич. конференции (14-17 апреля 2009 г.): в 2 ч.; ч.1/ под ред. Н. Д. Цхадая. – Ухта: УГТУ, 2009. – С. 232–234.
7. Ивенина, И.В. К вопросу о взаимодействии глинистых пород с электролит-содержащей фазой бурового раствора при бурении скважин [Текст] / И.В. Ивенина // Сб. науч. трудов: материалы научно-технич. конференции (13-15 апреля 2010 г.): в 3 ч.; ч.1/ под ред. Н. Д. Цхадая. – Ухта: УГТУ, 2010. – С. 174–178.