© Н.В. Соловьев, К.В. Степанов, 2007

УДК 622.241

Н.В. Соловьев, К.В. Степанов

МЕМБРАНООБРАЗУЮЩАЯ СПОСОБНОСТЬ ПОЛИМЕРНЫХ ПРОМЫВОЧНЫХ ЖИДКОСТЕЙ ПРИ НАБУХАНИИ ГЛИНОСОДЕРЖАЩИХ ГОРНЫХ ПОРОД

Причинами потери устойчивости стенок скважин, сложенных глиносодержащими горными породами являются:

- избыточное боковое давление под воздействием геоосмотического давления вышезалегающих горных пород;
- фильтрация водной фазы промывочных жидкостей под воздействием гидростатического давления;
- электроосмотический переток водной фазы промывочных жидкостей.

Бурение гидрогеологических и водозаборных скважин осуществляется в геологических разрезах, в которых от 20 до 40-55 % залегают глиносодержащие породы. Поэтому наиболее частые осложнения связаны с потерей устойчивости ствола скважины. Эти осложнения связаны с воздействием водной фазы промывочных жидкостей на глинистые минералы глиносодержащих пород и глинистых отложений.

Глиносодержащие горные породы при контакте с фильтрами промывочных жидкостей на водной основе набухают и самопроизвольно диспергируются за счет их увлажнения. Эта проблема решается чаще всего за счет использования глинистых растворов, применение которых требует дополнительных материальных затрат и оборудования. Кроме того, их использование диктует необходимость применение других видов промывочных жидкостей для вскрытия водоносных горизонтов с целью исключения кольматации глинистыми частицами. Такими промывочными жидкостями являются полимерные, которые содержат в своем составе полимерные реагенты, обладающие комплексным воздействием на их технологические свойства в глиносодержащих породах, что приводит к устранению осложнений при бурении в этих породах.

Следует также отметить, что появление на рынке буровых работ большого количества полимерных реагентов отечественного и зарубежного производства, действие которых на технологические свойства полимерных промывочных жидкостей и глиносодержащие породы не изучено, обусловливает актуальность постановки исследований, связанных с изучением закономерностей воздействия полимерных промывочных жидкостей на эти горные породы.

Исходя из этого, исследования по разработке рациональных рецептур полимерных промывочных жидкостей и их действия на глиносодержащие горные породы, являются актуальными и своевременными.

Многие исследователи для исключения гидратации и разупрочнения глин рекомендуют ингибированные растворы, что полностью не устраняет их на-

бухание и обваливание. Кроме того, рекомендуемое снижение показателя фильтрации промывочной жидкости до нулевого значения не исключает поступление водной фазы в глиносодержащие породы. Это обусловливает необходимость применения полимерных реагентов. Однако присутствие на рынке работ большого количества реагентов отечественного и зарубежного производства при существенном недостатке сведений об их влиянии на состояние глиносодержащих пород не позволяет при выборе их видов оценивать связанные с их применением процессы электроосмотического перетока водной фазы, набухание и гидратацию глин.

В процессе проведения лабораторных исследований параметров промывочных жидкостей использовались современные эффективные виды полимерных реагентов: судрилл-4000, супер-флок А120, новиант, флотрол и дуовиз. Эти полимерные реагенты обладают достаточно высокой экологической чистотой и являются модификациями полиакриламида (судрилл-4000, супер-флок А120), крахмала (флотрол), а также биополимеров (дуовиз, новиант). Экологическая чистота исследуемых полимерных реагентов позволяет их применять для получения промывочных жидкостей, используемых при бурении скважин и вскрытии водоносных горизонтов, предназначенных для питьевого водоснабжения.

Для анализа взаимодействия полимерных промывочных жидкостей с глиносодержащими горными породами нами предложен механизм мембранообразования, который позволяет рассматривать во взаимозависимости физико-химические свойства полимерных реагентов и глинистых минералов при формировании полупроницаемой мембраны, обусловливающей уменьшение скорости электроосмотического перетока водной фазы и степени набухания глиносодержащих горных пород.

Основой механизма снижения электроосмотического перетока водной фазы в глинистые породы можно считать совместное действие электролита, который при добавлении в промывочную жидкость снижает величину электрокинетического потенциала на границе контакта ее с горной породой в стенках скважины и молекул полимерных веществ, которые обволакивают при их адсорбции поверхность глинистых частиц, испытывая мощные притягивающие силы со стороны этих частиц. Это приводит к формированию в этом слое мембраны, способствующей снижению электроосмотического перетока водной фазы промывочной жидкости.

Для оценки совместного действия электролита и полимерного реагента в формируемой на поверхности глинистых отложений в скважине мембране можно использовать известное уравнение Гельмгольца - Смолуховского:

$$U_0 = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon \xi E}{\eta}, \qquad (1)$$

где U_0 – электрокинетический потенциал границы раздела жидкость – твердое; E – напряженность электрического поля; ε_0 – относительная диэлектрическая проницаемость; ε – диэлектрическая константа; η – вязкость дисперсной среды.

После ряда преобразований была получена формула для определения величины электрокинетического потенциала в виде

$$\xi = \frac{\upsilon \eta \chi}{E \varepsilon_0 \varepsilon}, \qquad (2)$$

где: υ - объёмная скорость электроосмотического перетока водной фазы промывочной жидкости.

Нами предложен следующий механизм формирования полупроницаемой

мембраны при формировании электроосмотического перетока промывочной жидкости. Если в стенках скважины, сложенных глиносодержащими горными породами, присутствует естественная пористая среда – глинистые минералы с заполнением пород гидратной и физической водой определенной минерализации, то в этом случае происходит переток водной фазы промывочной жидкости с меньшей минерализацией солей в ее составе. Скорость электроосмотического перетока водной фазы будет в основном определяться величиной электрокинетического потенциала (ξ) и вязкостью водной фазы (η). В случае введения добавок электролитов в состав промывочной жидкости величина электрокинетического потенциала будет уменьшаться, что вызовет уменьшение скорости электроосмотического перетока. Однако поверхностные слои глинистых минералов будут контактировать с молекулами водной фазы (растворителя), что будет вызывать возникновение расклинивающего давления, приводящего к гидратации и набуханию глин. При последующем введении в состав промывочной жидкости полимерных реагентов, являющихся по своей физико-химической природе полиэлектролитами, на поверхности глинистых минералов будет формироваться полимерэлектролитный защитный слой – полупроницаемая мембрана (рис. 1).

При этом образуется электрическое поле, напряженность которого описывается уравнением Нернста:

$$E = E_0 - \frac{R \cdot T}{Z \cdot F} \cdot 1n\left(\frac{C_i}{K_s}\right) \qquad (3)$$

где R – газовая постоянная; F – число Фарадея; z – валентность катиона; Ci – концентрация катионов в растворе электролита;Ks – константа Нернста; T – абсолютная температура; E_0 – нормальный окислительно-восстано-вительный потенциал.

Такая мембрана, созданная на поверхности глинистых минералов за счет адсорбированных молекул полиэлектролита будет защищать структурные слои глинистых минералов от проникновения в них дипольных молекул воды, предотвращая их размокание и набухание. Кроме того, адсорбированный слой молекул полиэлектролита будет задерживать молекулы воды за счет их электрофизического взаимодействия с мембраной, а также препятствовать проникновению их в поры и каналы глиносодержащих пород. При этом, до введения полиэлектролита величина электрокинетического потенциала составляла (ξ), а после введения – происходит его существенное уменьшение до величины ($\xi_{п.э.}$), что замедляет электроосмотический переток водной фазы промывочной жидкости.

Для определения величины электрокинетического потенциала (ξ), который характеризует поверхность адсорбции глинистых минералов, образующую мембрану, и состояние на ней адсорбированных молекул полимера выполнено совместное решение уравнений (2) и (3). После преобразований получили формулу в виде:

$$\xi = \frac{\upsilon \cdot \eta \cdot \chi}{\left[E_0 - \frac{RT}{ZF} \cdot \ln\left(\frac{C_i}{K_s}\right)\right] \cdot \varepsilon \cdot \varepsilon_0} \qquad (4)$$

Выражение (4) позволяет для конкретного значения минерализации

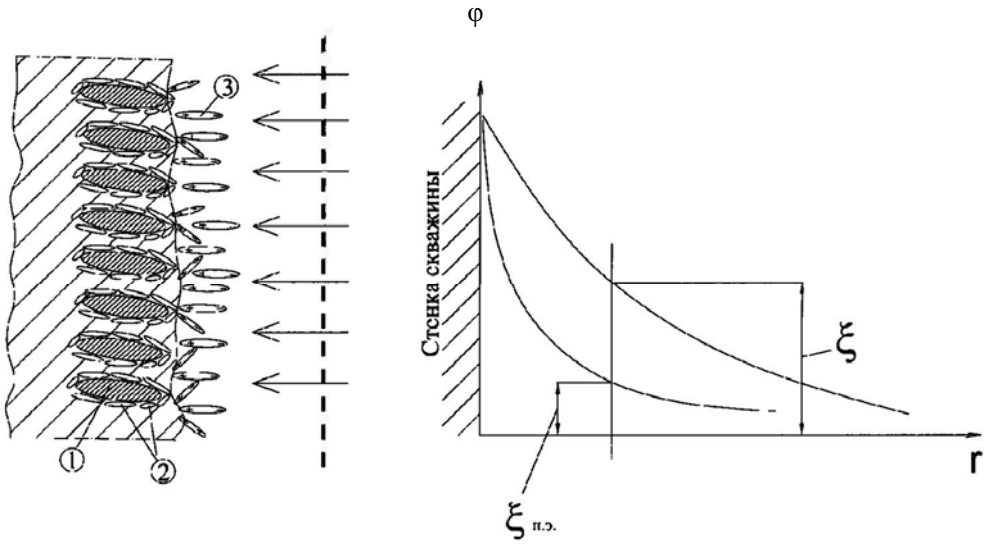

Рис. 1. Схема к механизму формирования полупроницаемой мембраны при электроосмотическом перетоке: *1* – частицы глинистых минералов, *2* - адсорбированные молекулы полиэлектролита, *3* - дипольные молекулы

раствора C_i определить величину ξ – потенциала, который определяет величину скорости электроосмотического перетока водной фазы полимерной промывочной жидкости при формировании полупроницаемой мембраны.

Электроосмотические процессы в скважинах при перебуривании глиносодержащих отложений и эксплуатации водоносных горизонтов, определяются электрофизическими свойствами применяемых полимерных реагентов, используемых для стабилизации промывочных жидкостей. Применимость каждого вида полимера должна проверяться экспериментально в лабораторных условиях по действию на технологические свойства промывочных жидкостей. Целесообразно для обработки таких растворов применять полимеры – стабилизаторы, активно участвующие в формировании полупроницаемой перегородки – мембраны, приводящей к значительному снижению или полному устранению электроосмотического перетока в глинистый пласт. Рассмотренные закономерности формирования полупроницаемой мембраны позволили обратить внимание на исследуемые полимерные реагенты, которые способны регулировать процесс фор-мирования этой мембраны.

Электрофизические свойства мембраны обусловливаются двойной природой молекулы адсорбируемых на глинистых частицах полимерных веществ: с одной стороны органическое вещество, обладающее ярко выраженной адсорбцией на границе раздела раствор – глинистая частица, а с другой – это электролит, подверженный диссоциации молекул с выделением, как правило, катиона. Это позволяет сформировать на поверхности глинистых частиц в стенках скважины двойной электрический слой, состоящий из этих катионов и диполей молекул воды. Поэтому пе-

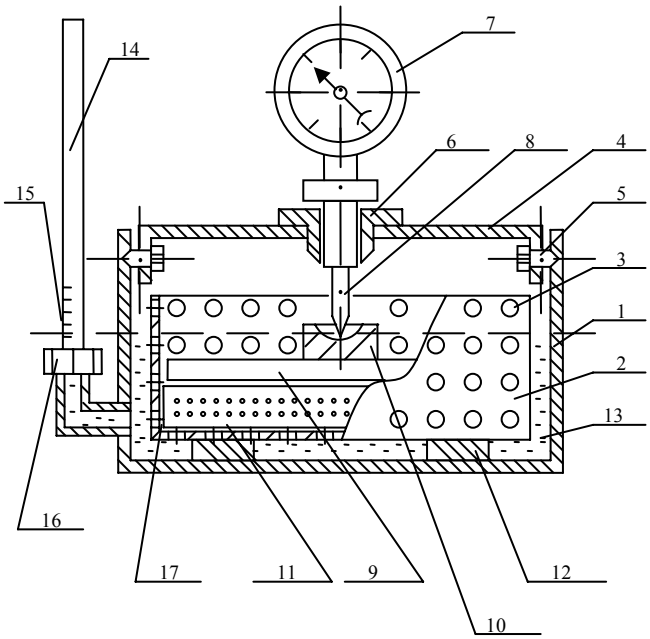

Рис. 2. Схема прибора для измерения и формирования мембраны набухания: *1* – ёмкость; *2* – перфорированная кассета; *3* – отверстия; *4* – распорная рамка; *5* – крепёжный болт; *6* – направляющая муфта; *7* – индикатор часового типа; *8* – щуп; *9* – опорная планка; *10* – опорная пята; *11* – глинопорошок; *12* – опорные кольца; *13* – жидкость; *14* – мерная трубка; *15* – уровень жидкости; *16* – разъём-капилляр; *17* – формочка из фильтровальной бумаги

обезвоживаются, уплотняются и подвергаются активному воздействию молекул воды бурового раствора за счет поверхностной гидратации и осмотических сил при наличии

ремещение этих молекул воды в глубь глинистой породы замедляется за счет действия электрокинетического потенциала двойного электрического слоя. Таким образом, формированию мембраны на поверхности глинистых горных пород в стенках скважины способствует стабилизирующее действие молекул полимера по отношению к глинистым частицам, которые обволакиваются этими молекулами, а также двойного электрического слоя, состоящего из диссоциированных молекул полимера и водной фазы раствора.

Наиболее частые осложнения при бурении глинистых пород заключаются в потере устойчивости стенок скважины, происходящей за счет взаимодействия активной составляющей глиносодержащих отложений с водной фазой буровых растворов и веществами, растворенными в ней. Считается, что под действием геостатического давления вышезалегающих пород, глинистые отложения

разницы концентраций ионов в пласте и скважине.

Устранить осмотическую гидратацию за счет выравнивания концентраций ионов электролитов невозможно, так как необходима полупроницаемая мембрана, создание которой происходит в условиях формирования полимерно-электролитической эластичной пленки, позволяющей стабилизировать молекулами полимера поверхностный слой глинистых минералов и создать энергетический барьер за счет растворенных в промывочной жидкости электролитов. Исходя из этого, нами создана теоретическая модель полупроницаемой мембраны, которая была проверена при исследовании электроосмотического перетока водной фазы полимерной промывочной жидкости и ее влияния на намокание и набухание глиносодержащих горных пород [4].

Для исследования набухающей способности глин и процесса формирования мембраны в присутствии растворов электролитов и полимеров нами рассчитаны параметры и изготовлено устройство, показанное на рис. 2. Действие прибора основано на способности формировать полупроницаемую мембрану на контакте водного полимерэлектролитного раствора с моделью глинистой породы пласта (диспергированная глина) и пропускать водный раствор внутрь модели пласта в процессе набухания глинистых частиц, которое фиксируется по увеличению объема глинистого материала в направлении их открытой поверхности.

Прибор состоит из следующих узлов и устройств: в корпусе *1* размером 13x8,5x7 (высота) см, изготовленного из нержавеющей стали толщиной *3* мм размещается кассета *2* размером 10x4,85x6 (высота) см с перфорированными отверстиями *3*, которая устанавливается на опорные кольца *13* на дне корпуса.

Порошок диспергированной глины *11* в формочке из фильтровальной бумаги *17* устанавливают в нижней части кассеты, на который кладется опорная планка *9* с опорной пятой *10*. Щуп *8* с индикатором *7* устанавливают в направляющей муфте 6 и распорной рамке *4*, закрепляемой с помощью болтов *5* в корпусе прибора. Водный раствор *13* заливается до метки *15* в корпус (емкость). Капилляр *16* позволяет прослеживать в динамике изменение уровня в мерной трубке *14*.

В процессе набухания глинопорошка перемещение через опорную планку *9* и пяту *10* передается щупу *8*, что фиксируется по шкале индикатора часового типа *7*.

Для исследования кинетики набухания использовались два типа глин: бентонитовая и местная из наносных отложений красноватого цвета.

В качестве водной среды применялась вода из скважины № 2 (г. Черноголовка, водозаборный узел ЗАО «ОСТ-Аква»), а также концентрат (рассол) после обработки пластовой воды с помощью средств фильтрации и установки «Осмос».

Минерализация моделировалась с помощью соли NaCl при ее концентрации в растворе: 0,3; 2,0; 6,0 г/л. В качестве полимера, формирующего полупроницаемую мембрану, применялся реагент судрилл, который как показали наши исследования, обладает наиболее высокой стойкостью к солевой агрессии в составе полимерных промывочных жидкостей. Концентрация полимера в составе полимерных промывочных жидкостей изменялась в пределах технологически необходимой концентрации: 0,3; 0,5 и 1,0 г/л, что обусловливалось максимальным его действием по снижению показателя фильтрации и сохранению технологически достаточных реологических свойств.

При исследованиях по результатам измеренных величин рассчитывались параметры, характеризующие набухание глин в соответствии с известной методикой [2].

Установлено, что пластовая вода, в среде которой исследовалось набухание глин, отличается невысокой минерализацией, поэтому она эф-фективно проникает в межслоевое пространство глин и хорошо гидратирует, причем интенсивность гидратации зависит от типа глины. Наиболее интенсивно гидратирует бентонитовая глина, что обусловлено особенностями кристаллического строения глинистых минералов и наличием комплекса обменных катионов в ее составе. Поэтому в пер-

вые 3-5 мин опыта происходит резкое увеличение скорости набухания с последующим снижением ее после 20-25 мин. контакта с водой. Это связано с тем, что в межслоевом пространстве частиц бентонита находятся обменные катионы и соли модифицирующей добавки (Na_2CO_3), которые начинают практически мгновенно реагировать с дипольными молекулами воды заливаемой жидкости, что фиксируется по резкому перемещению щупа измерительного прибора. Последующее перемещение молекул воды внутрь пробы бентонита способствует компенсации амплитудного перемещения щупа характеризующего резкое увеличение объема набухания до более низких его значений.

При этом наблюдалась набухающая способность бентонитовой глины в 2,0-2,1 раза выше, нежели для красноцветной глины.

Введение в состав пластовой воды соли NaCl приводило к стабилизации значений показателей набухания. Причем увеличение концентрации NaCl в воде до 2,0 и 6,0 г/л приводит к стабилизации через 5-7 мин от начала опыта. При содержании NaCl 0,3 г/л такая стабилизация достигается через 3 часа. Это свидетельствует о насыщении диссоциированными ионами Na^+ и Cl^- обменных катионов бентонита и как следствие, замедлении интенсивности гидратации.

Введение судрилла в пластовую воду приводило к тому, что в течение первых 30 мин происходило резкое увеличение показателей набухания, но при концентрации судрилла 1 г/л наблюдались нулевые значения этих параметров с переходом их в область отрицательных значений. Это свидетельствовало о том, что водный раствор судрилла вызывает движение жидкости из модели пласта (бентонитовой глины) – обратный электроосмос. Отрицательные значения скорости набухания отмечались при содержании судрилла 0,5 г/л.

Следовательно, добавление судрилла в пластовую воду, приводило к формированию на примыкающих к водному раствору слоях глины полупроницаемой мембраны, которая при определенном сочетании электрического потенциала глины и водного раствора судрилла (при концентрации 0,5 г/л), вызывает движение жидкости из модели пласта (бентонитовой глины) и стабилизацию нулевых значений скорости набухания при содержании судрилла в воде 1 г/л. Следовательно, нами установлено закономерное мембранообразующее действие судрилла в составе водного раствора, примыкающего к модели глинистого пласта.

При рассмотрении влияния совместного действия судрилла и NaCl в составе пластовой воды на набухающую способность глин, установлено, что при добавлении судрилла и NaCl по 0,5 г/л происходит резкое снижение параметров набухания глин. При этом получены закономерности набухания бентонитовой глины в присутствии в растворе электролита NaCl и полимера судрилла, заключающиеся в усилении мембранообразующего действия полимера судрилла в присутствии электролита. Результаты этих исследований свидетельствуют о том, что присутствие электролита в растворе препятствует набуханию глин, но полимер проявляет свое мембранообразующее действие при нахождении диссоциированных молекул электролита NaCl с получением тех же закономерностей, что и в присутствии пластовой воды без добавления исследуемого электролита.

Для оценки мембранообразующего действия полимерных растворов при контакте с глиносодержащей горной породой нами предложен критерий – скорость равновесного набухания, значения которой рассчитывалась по формуле:

$$\omega_p = \frac{V_B}{m \cdot t_P} \qquad (5)$$

где V_B - объём воды, поглощаемой при гидратации; m – масса сухой глины; t_p – время от начала опыта до наступления равновесного, без изменения объёма глины, состояния.

Установлено, что увеличение содержания NaCl в воде от 0,3 до 6,0 г/л приводило к уменьшению скорости равновесного набухания, от $3{,}2 \cdot 10^{-4}$ до $2{,}0 \cdot 10^{-4}$ $см^3$/г·мин, но добавка к этому раствору в количестве 0,5 г/л судрилла позволяло снизить эту скорость до 1,2 $см^3$/г·мин.

Анализ зависимости скорости равновесного набухания от концентрации судрилла в пластовой воде позволил установить, что наблюдаются ее отрицательные значения при содержании этого реагента 0,5 г/л с последующим небольшим увеличением этой скорости до 1,3 $см^3$/гмин и последующим ее снижением до нулевого значения. Следует также отметить, что анализ подобных зависимостей применительно к красноцветной глине, позволил установить их близкие к нулю значения.

Особенно контрастное действие судрилла проявляется при его добавлении в рассолы, когда происходит стабилизация значений показателей набухания за счет мембранообразующего действия этого реагента. При этом также наблюдаются высокие значения скорости набухания бентонитовой глины в первые 10-15 мин. опыта. Это явление связано с тем, что в первоначальный момент опыта молекулы полимера судрилл эффективно проникают в межслоевое пространство бентонитовой глины, увлекая за собой молекулы воды несмотря на высокую минерализацию рассолов. Об этом свидетельствует получение амплитудного (максимального) значения скорости набухания бентонитовой глины в первые 10–15 мин. опыта.

Характерно, что для обоих видов глин скорость равновесного набухания имеет близкие значения и незначительно изменяется в пределах исследуемых концентраций судрилла в рассоле (рис. 3).

Следовательно, выполненные исследования позволяют утверждать, что полимерный реагент судрилл эффективно формирует мембрану на глинистых частицах бентонита и красной глины в поровом и межслоевом пространствах, что препятствует проникновению дипольных молекул воды внутрь образца глины (модели пласта) и препятствует гидратации этих глин. Кроме того, полимерный реагент проявляет свое мембранообразующее действие в глинистых породах так же и в присутствии высокоминерализованной среды, например технологических отходов водоподготовки – рассолов. Это действие основано на гидрофильных свойствах молекул судрилла и их стойкости к проявлению мембранообразующего действия в условиях высокой концентрации электролитов в промывочной жидкости.

Выполненные исследования позволяют подтвердить теоретически нами обоснованный механизм мембранообразования в глинистых породах при контактировании их с промывочной жидкостью, заключающийся в том, что в момент контактирования водной фазы промывочной жидкости (фильтрата) с поверхностью глинистого пласта, присутствующие в ее составе молекулы полимера вызывают направленное движе-

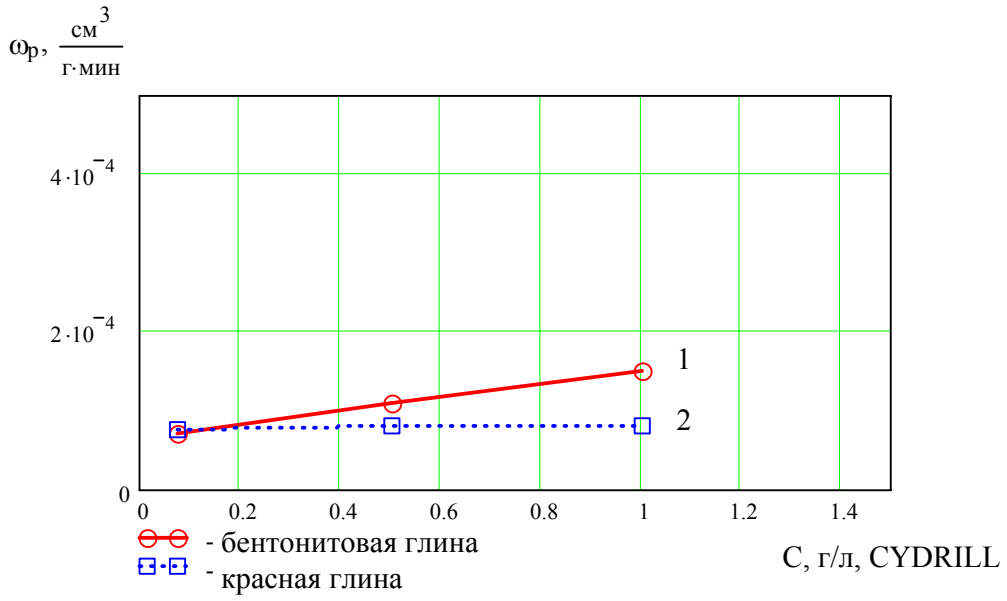

Рис. 3. Зависимость скорости равновесного набухания (ω_p) глин в рассолах от концентрации судрилла

ние молекул этого полиэлектролита к поверхности глинистых частиц. При таком направленном движении гидрофильных молекул полимера они увлекают в движение присоединившиеся дипольные молекулы воды, что обусловливает резкое увеличение объема глины в первоначальные моменты времени до 10–15 мин. Дальнейшее формирование мембраны в виде адсорбированных молекул полимера на поверхности глинистых частиц сдерживает проникновение молекул воды в межслоевое и поровое пространство глинистого образца и препятствует гидратации глинистых частиц.

Таким образом, выполненные исследования позволили сформулировать следующие выводы:

1. Для предотвращения набухания глиносодержащих пород необходимо в состав промывочных жидкостей вводить полимерные реагенты, например судрилл.

2. Область рациональной концентрации судрилла при формировании полупроницаемой мембраны соответствует рациональным концентрациям, необходимым для достижения технологически необходимых фильтрационных, структурных и реологических свойств и составляет 0,3 -1,0 г/л.

3. Установлено эффективное действие полимера судрилла, заключающееся в мембранообразовании и существенном снижении набухающей способности глиносодержащих пород.

4. Теоретически обоснован и экспериментально подтвержден механизм мембранообразования в присутствии полимерного реагента судрилл, заключающийся во взаимодействии полиэлектролитных молекул судрилла с частицами глины и молекул воды, что проявляется в снижении интенсивно-

сти присоединения молекул воды частицами глины в межслоевом и поровом пространстве образца глин.

5. Предложен и апробирован новый критерий, характеризующий степень гидратации глин – скорость равновесного набухания глин, значения которой уменьшаются при введении полимерного реагента в состав водного раствора. Этот параметр позволяет характеризовать мембранообразующую способность полимерных реагентов, вводимых в состав промывочных жидкостей при бурении в глиносодержащих горных породах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Байдюк Б.В., Шиц Л.А., Талахадзе М.Г.* Анизотропия набухания глинистых пород: оперативный способ и портативная аппаратура для ее оценки. Бурение и нефть, №4, 2007.
2. *Городнов В.Д.* Физико-химические методы предупреждения осложнений в бурении. – М.: Недра. – 1984.
3. *Новиков В.С.* Критерии ингибирующих свойств бурового раствора, Нефтяное хозяйство, №6, 1999.
4. *Соловьев Н.В., Степанов К.В.* Моделирование электроосмотического перетока в глинистых породах. Сб. изб. трудов «Наука и новейшие технологии при поисках, разведке и разработке месторождений полезных ископаемых» – М.: РГГРУ, 2006. ГИАБ

Коротко об авторах

Соловьев Н.В., Степанов К.В. – Российский государственный геологоразведочный университет им. Серго Орджоникидзе.

Статья представлена Российским государственным геологоразведочным университетом им. Серго Орджоникидзе.
Рецензент канд. техн. наук, доцент *В.В. Куликов.*