

БУРОВЫЕ РАСТВОРЫ НА ВОДНОЙ ОСНОВЕ И УПРАВЛЕНИЕ ИХ РЕОЛОГИЧЕСКИМИ ПАРАМЕТРАМИ

Шарафутдинов З.З. (sharafutdinov@gtp-jsc.ru), Шарафутдинова Р.З.
ОАО «ГИПРОТРУБОПРОВОД»

В строительстве скважин на нефть и газ, а также подводных переходов методом наклонно – направленного бурения в качестве буровых растворов используют глинистые суспензии, являющиеся дисперсными системами на водной основе. В процессе строительства скважин буровые растворы должны предотвращать возможные технологические осложнения в процессе бурения, минимизировать загрязнение нефтегазонасыщенного пласта компонентами бурового раствора, а в строительстве подводных переходов обеспечить безаварийное протаскивание трубопровода. Значительную роль в решении данных проблем играют реологические свойства буровых растворов, используемых в строительстве скважин.

Реологические свойства буровых растворов оказывают значительное влияние на вынос выбуренной породы на дневную поверхность, создание гидродинамического давления в скважине. Гидродинамическое давление, в свою очередь, определяет возможность возникновения осложнений в процессе строительства скважин: проявление или поглощение бурового раствора, гидроразрыв горных пород, а также загрязнение нефтегазосодержащего пласта [4, 5, 7, 9]. Поэтому возникает задача управления реологическими характеристиками буровых растворов в скважине. Эта задача решается путем химической обработки буровых растворов различными полимерами [4, 5].

Исследованию и описанию реологических свойств буровых растворов посвящено значительное количество исследований, как в нашей стране, так и за рубежом [4, 7, 8, 10]. Растворы различают как ньютоновскую, Бингамовскую вязкопластичную, псевдопластичную и дилатантную жидкости. Реологические свойства, проявляемые жидкостями определяются химическим составом и строением веществ, используемых для получения буровых растворов, содержанием твердой фазы, а также градиентом скорости движения (γ) в скважине, трубах и т.д.

Наиболее общей моделью, описывающей поведение глинистых растворов на водной основе, является модель псевдопластической жидкости. Это обусловлено тем, что реологическая кривая буровых растворов линейна при $\gamma = 200-1000 \text{ с}^{-1}$, а с уменьшением γ искривляется. Поэтому для анализа и решения технических проблем, возникающих в процессе циркуляции буровых растворов в стволе скважины, буровые растворы целесообразно рассматривать как псевдопластические жидкости. Поведение псевдопластических жидкостей описывается уравнением Оствальда [13]:

$$\tau = K * \gamma^N \quad (1)$$

где τ – напряжение сдвига; K – показатель консистенции; γ – градиент скорости сдвига; N – показатель нелинейности.

Исследования процессов, происходящих при промывке скважины, опыт их строительства показывает, что в качестве буровых растворов, наиболее целесообразно использовать псевдопластические жидкости, обладающие величиной показателя нелинейности $N < 0,3$ [2, 5, 9, 11]. Подобные жидкости обеспечивают эффективную очистку ствола скважины от выбуренной породы и минимально возможные потери давления в скважине.

На рис. 1 приведены данные по расчету потерь давления при движении псевдопластических жидкостей в кольцевом пространстве для участка скважины длиной 500 м. Расчет велся по формулам, приведенным в [9]. Из них следует, что буровые растворы с показателем нелинейности $N = 0,1-0,3$ не создают значительных величин дополнительного давления на проницаемые пласты в кольцевом пространстве скважины. Это особенно важно для выноса шлама, предотвращения гидроразрыва слабосцементированных пород, а также для вскрытия продуктивных пластов. В практической деятельности известна возможность получения псевдопластических

жидкостей с использованием биополимеров [5, 6, 7]. К сожалению, следует выделить, что на сегодняшний день до сих пор не разработаны положения по управлению показателем нелинейности у буровых растворов с одновременным увеличением ассортимента используемых реагентов.

Данные ограничения, на наш взгляд, обусловлены следующим. Изучение свойств жидкостей и их аналитическое описание в процессе движения осуществляют с позиции классической механики сплошных сред [7, 8, 10]. Можно отметить, что используемый подход не предусматривает учета дискретности жидкостей на уровне суспензии и строения самой жидкости, а также не рассматривает свойства межчастичных сил, действующих в них. Все это затрудняет решение технологических проблем в строительстве скважин. Так, например, буровой раствор дискретен как дисперсная система, состоящая из дисперсионной среды и дисперсной фазы. Дискретна также и дисперсионная среда – вода, которая может проявлять свойства *атомных, ионных, молекулярных и металлических* веществ [3, 12, 13]. Соответственно все это накладывает отпечаток на поведение технологических жидкостей на водной основе. Поэтому для управления реологическими свойствами буровых растворов необходимо более детально рассмотреть силы, действующие в дисперсных системах, их свойства, а также структуру бурового раствора и на основе данных знаний попытаться описать их реологические свойства и пути управления ими. Для этого, первоначально, рассмотрим силы, действующие в дисперсных системах.

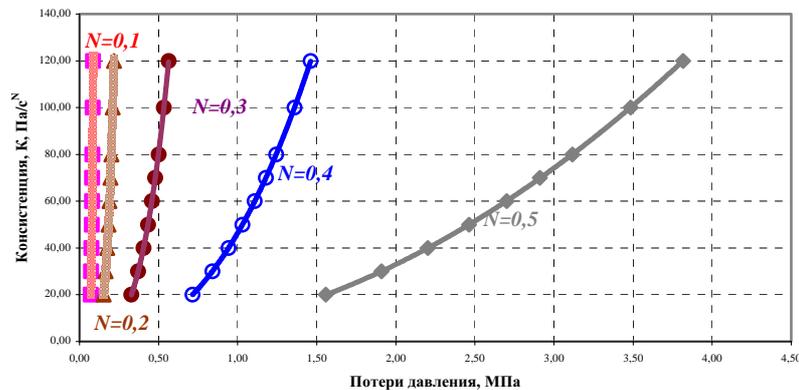


Рис. 1 Влияние параметров псевдопластичных жидкостей на потери давления в кольцевом пространстве при $D_{bit}=200$ мм, $L=500$ м, $Q=0,015$ м³/с, $d_{pipe}=150$ мм (D_{bit} – диаметр долота; L – длина участка; Q – подача насоса; d_{pipe} – диаметр буровой трубы).

1 СТРУКТУРА БУРОВОГО РАСТВОРА И ЕГО РЕОЛОГИЯ

1.1 Силы, действующие в дисперсных системах

Глинистый раствор представляет собой *дискретную* систему, состоящую из элементарных частиц глины и взаимодействующей с ними среды – воды. Частицы глины способны к взаимодействию между собой. Данное взаимодействие, а следовательно и поведение глинистого раствора в тех или иных условиях следует рассматривать как результат единства и борьбы трех основных межчастичных сил: дисперсионных, электростатических и химических. Подробное описание их свойств приведено в различных источниках, включая [6]. Выделим для себя отдельные элементы их поведения, знания которых будут крайне важны в последующем.

В реальных веществах существуют четыре вида межмолекулярных сил: дисперсионные, электростатические, а также валентные и металлические. Доля каждого из них, в зависимости от природы молекул и термодинамических условий изменяется от 0 до 1. Если преобладает один вид сил, а тремя другими видами можно пренебречь, то получится один из четырех крайних типов веществ. В молекулярных веществах признают только дисперсионные силы, в атомных –

ковалентные, в ионных – электростатические, в металлах – металлические. Крайний тип вещества, когда учитывают только один вид межмолекулярных сил, а тремя другими пренебрегают, является абстракцией, пределом реального вещества.

В реальных веществах все четыре типа межмолекулярных сил находятся в диалектической взаимосвязи. Все межчастичные силы вызывают агрегацию атомов. Дисперсионные силы вызывают только конденсацию или уплотнение вещества без создания какой – либо структуры. Напротив, все другие силы структурируют атомы в агрегаты. Данные агрегаты представляют собой микро или макромолекулы, образованию последних может предшествовать формирование микромолекул (мономеров). Образование макромолекул в реальных веществах является полимеризацией. Поэтому полимеризацию разделяют на атомную и молекулярную. Атомная полимеризация в зависимости от вида вызвавшей ее силы может быть ковалентной, ионной и металлической. Прочность и свойства полимера зависят от величины и характера вызвавших ее сил.

Вещества, структурные элементы которого соединены между собой валентными связями, прочны, разрушаются хрупко или хрупко пластично. Пластичность таких веществ обусловлена полярностью валентных связей в веществе. Настоящие металлы чрезвычайно пластичны, но чем больше у атома металла валентных электронов, тем гуще и крепче электронная сетка металла и тем он прочнее. Проявление свойств пластичности у веществ, сложенных элементами, между которыми действуют металлические связи, обусловлено отсутствием ориентации у электростатических сил. Отсутствует ориентация и у дисперсионных сил. Вещества, элементы которых соединены молекулярными связями, отличаются малой прочностью и низкой устойчивостью. Из природы дисперсионных сил следует, что уплотнение веществ, между структурными элементами которых действуют молекулярные связи, будет приводить к их уплотнению по мере своего сближения. Поведение веществ, структурные элементы которых взаимодействуют посредством электрических сил, будет зависеть от знака их заряда. При разноименной заряженности они будут агрегироваться, при одноименной заряженности, наоборот, отталкиваться.

Кроме дисперсионных, электростатических, ковалентных и металлических между некоторыми молекулами могут образоваться водородные связи. Водородная связь является частным случаем донорно-акцепторной, поэтому она является химической. По характеру водородные связи находятся между электростатическими и ковалентными. В зависимости от условий, в которых находятся данные молекулы, прочность водородных связей между ними изменяется от слабых и мягких электростатических (диполь-дипольных) до прочных и жестких ковалентных (лед, гидраты газов, кремния, алюминия и т.п.). Водородные связи находятся в антагонистических отношениях с дисперсионными, а с электростатическими, в зависимости от условий, могут находиться то в синергических, то в антагонистических отношениях [6, 12].

На основании рассмотренных свойств межчастичных сил нами были предложены уточнения в представления о структуре воды [3], описывающие ее поведение в различных условиях.

1.2 Вода, особенности ее поведения. Строение жидкой воды.

Воде и изучению ее свойств посвящено большое число исследований [1, 2, 3, 12, 13]. Хорошо изучен водяной пар. Подробнейшим образом изучена элементарная частица водяного пара, называемая молекулой воды (H_2O). Изучены многочисленные полиморфные модификации твердой воды. Жидкая вода, несмотря на огромные усилия естествоиспытателей, изучена неудовлетворительно.

Жидкая вода обладает в некоторой степени свойствами всех четырех крайних типов веществ и с изменением условий, меняется соотношение между этими свойствами с выдвиганием тех или других на передний план:

а. Между молекулами воды, как и между любыми частицами, действует дисперсионная сила.

Но, если бы действовала она одна, то вода имела бы плотность 1800 кг/м^3 и вела бы себя

подобно другим веществам, близким к ней по молекулярной массе: метану, этану, кислороду, азоту, окиси углерода, аргону и др.;

- b.** Атомы кислорода и водорода сильно различаются по электроотрицательности (3.5 и 2.1), поэтому химическая связь между ними полярна. В результате этого между молекулами воды действуют электростатические силы;
- c.** Молекула воды может дать четыре водородные связи. Поскольку водородные связи химические, то при полной их реализации вода полимеризуется (лед). Наличие в воде водородных связей придает ей свойства атомного вещества;
- d.** С увеличением диэлектрической проницаемости среды полярность химических связей возрастает. При растворении солей в воде диэлектрическая проницаемость ее повышается, что ведет к увеличению степени электролитической диссоциации ($2\text{H}_2\text{O}=\text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-$). Электролитическая диссоциация придает воде свойства ионных веществ;
- e.** Наконец, в жидкой воде имеется некоторое количество свободных протонов ($\text{H}_2\text{O}=\text{H}^+ + \text{OH}^-$), являющихся положительными элементарными электрическими зарядами. Концентрация свободных протонов возрастает при подкислении воды, с увеличением полярности связи «О—Н» и с повышением давления. Электропроводность кислот и щелочей показывает, что положение протонов в воде не фиксировано – они могут свободно мигрировать в объеме. Наличие свободных элементарных электрических зарядов придает веществу металлические свойства. У чистой жидкой воды в обычных условиях ионные и металлические свойства выражены слабо, но в некоторых растворах и экстремальных условиях проявление их становится существенным.

Особое влияние на строение и свойства воды оказывают водородные связи, поэтому остановимся на их поведении подробнее. Поскольку водородные связи являются химическими, они специфические, насыщаемые и ориентированы в пространстве. В зависимости от условий прочность их изменяется от электростатической до ковалентной. Прочность, жесткость и направленность водородных связей прямо пропорциональны друг другу. Например, отклонение от оптимального угла между связями ослабляет их и делает более гибкими (размягчает). Уменьшение прочности связей ведет к их размягчению и ухудшению пространственной фиксации, искривление связей ослабляет и ухудшает направленность их. Образование направленной и жесткой водородной связи приводит к структурированию воды, что разрыхляет упаковку атомов и ослабляет дисперсионные связи. С другой стороны, дисперсионные связи, уплотняя упаковку атомов, мешают оптимальной для образования водородных связей ориентации молекул. Электростатические силы между молекулами воды способствуют оптимальной взаимной их ориентации, необходимой для образования водородных связей. Тепловое движение мешает образованию водородных связей. Таким образом, в чистой воде образованию водородных связей помогают электростатические силы, а мешают дисперсионные силы и тепловое движение. Образование водородной связи начинается с электростатического взаимодействия. Электростатическая связь при приближении молекул возникает мгновенно и не требует при этом от них жесткой взаимной ориентации. Водородная связь, как химическая образуется во времени, требует предварительной активации и жесткой взаимной ориентации связываемых ею частиц

Из четырех водородных связей, которые может реализовать молекула воды, труднее всех образовать первую, т.к. для этого нужно активизировать молекулу. Молекулы с одной водородной связью уже является активированной, поэтому последующие связи образуются легче. Поскольку данная молекула воды образует водородные связи с разными соседями, то каждая активная молекула активизирует четыре соседних, т.е. структурирование воды, начавшись в одной случайной точке, распространяется по объему лавинообразно, подобно разветвленной цепной реакции.

Если бы в воде полностью реализовались все водородные связи, то она, во – первых, затвердела бы, во – вторых, увеличилась в объеме (разрыхлилась). Дисперсионные силы и тепловое движение этого не позволяют. Жидкая вода плотнее твердой. Это означает, что дисперсионные силы и тепловое движение не дают полностью реализоваться водородным связям. Ком-

промисс между дисперсными и водородными связями можно разрешить двояко: либо частично реализовать все водородные связи, либо полностью реализовать часть водородных связей. В первом случае, дисперсионные связи реализуются за счет искривления слабых водородных связей, во втором, заполнением пустот свободными молекулами воды.

Поэтому, жидкая вода делится на полимерную и мономерную части. В полимерной части молекулы воды объединены между собой полноценными водородными связями в ажурную трехмерную сетку. Чтобы эту сетку не разрушили дисперсионные силы, полости в ней заполнены молекулами мономерной части воды. У полимерной части воды реализованы и водородные, и дисперсионные связи; у мономерной – только дисперсионные. Энергия полимерной воды ниже мономерной, и молекулы из полостей стремятся перейти в сетку, что и происходит при удобном случае. Однако при этом уменьшается степень заполнения полостей, а дисперсионные силы переводят эквивалентное количество воды из полимерного состояния в мономерное. Таким образом, действия водородных и дисперсионных связей в жидкой воде на макроскопическом уровне компенсируются, а на микроскопическом уровне между ними идет непрерывная борьба: водородные связи разрушают дисперсионные, а дисперсионные – водородные. В результате этой борьбы непрерывно происходит полимеризация и деполимеризация, что обуславливает ее текучесть, диффузию, электропроводность и все остальные свойства. Нагревание смещает это равновесие в пользу деполимеризации. Изложенная модель жидкой воды качественно объясняет ее свойства не только в чистом состоянии, но и в различных растворах, на границах раздела с различными фазами и в экстремальных условиях.

Таким образом, чистая вода является раствором внедрения, только в нем и хозяином и гостем служит сама вода: *хозяином* – полимерная часть, *гостем* мономерная. Молекулы воды являются плохим наполнителем полостей в водной сетке по двум причинам: во-первых, из-за полярности они определенным образом взаимно ориентируются и не могут плотно упаковаться; во-вторых, из-за способности к образованию водородных связей рвут водную сетку. Поэтому, при положительных температурах водная сетка оказывается непрочной, а вода текучей.

Замена в полостях водной сетки молекул воды на соответствующие по размеру молекул углеводородов, за счет устранения разрушающего действия дисперсионных и химических сил так упрочняет ее, что она становится жесткой, а вода твердой. Прочные растворы внедрения называются соединениями включения.

В случае взаимодействия с атомами Si, Al, Fe, Cr и т.д., образование водой соединений включений (газовые гидраты и т.п) имеет место *гидратная полимеризация*[3]. Гидратный полимер возникает в результате возрастания у воды полярности валентных связей. По мере увеличения полярности химических связей в воде поделенные электронные пары приближаются к атомам кислорода, а по мере увеличения прочности водородных связей неподделенные электронные пары удаляются от атома кислорода. Когда состояние всех четырех электронных пар атома кислорода выравнивается, происходит sp^3 гибридизация их орбиталей. При этом свойства водородных и валентных связей становятся одинаковыми, а между ними образуется прочная гидратная связь ($O^{-2} - H^{+1} - O^{-2}$). Благодаря этому, в воде образуется прочная жесткая тетраэдрическая сетка из ионов кислорода, каждый из которых связан с четырьмя соседними гидратными связями. В результате вода превращается в жесткое твердое тело. Такое затвердевание воды мы называем гидратной полимеризацией. Гидратный полимер похож на атомное тело, т.к. его элементарными частицами являются атомы, скрепленные прочными и жесткими химическими связями. Он похож на ионное тело, т.к. атомы ионизированы и связаны электростатическими силами. Также он похож на металлическое тело, т.к. протон является элементарной электрической частицей. Поэтому гидратная полимеризация – нечто среднее между атомной, ионной и металлической полимеризациями. Простейшим и наименее прочным гидратным полимером является обычный лед. В нем полной гибридизации валентных и водородных связей нет, т.к. из-за отсутствия молекул наполнителей полностью не устранено действие дисперсионных. Водородные связи усилены только ослаблением теплового движения. Поэтому структура обычного льда, хо-

тя и тетраэдрическая, но не идеально симметричная как в алмазе, а несколько искажена дисперсионными силами.

Предложенные представления по структуре воды и ее поведения в различных условиях позволяют уточнить отдельные положения по структуре глинистого раствора.

1.3 Глинистый раствор

Глинистый раствор представляет собой истинный раствор глины в воде, отличающийся от известных растворов лишь размером элементарных частиц и тем, что они ведут себя как твердая фаза суспензий. На наш взгляд [3], глина представляет собой переплетение двух независимых объемных сеток, состоящих из полимеризованных гидратов глинозема и кремнезема. Элементы одной сетки заполняют пустоты другой и, наоборот, при этом сетки взаимно упрочняются за счёт компенсации дисперсионных сил. Такая система оказывается устойчивой без свободных молекул воды, являющихся наполнителями отдельно взятых сеток. Таким образом, внутри элементарных частичек глины свободных молекул воды нет. Элементы одной сетки связаны с другой дисперсионными силами. Атомы алюминия и кремния химически связываются только с атомами кислорода, которые одной химической связью соединены с атомом кремния или алюминия, а тремя гибридными ковалентно – водородными связями соединены с соседними по сетке атомами кислорода.

Строение и величина элементарных частиц глины определяется соотношением алюминия и кремния в материнской магматической породе: если больше кремния, то глинозема не хватает для заполнения полостей всего кремнезема, поэтому частицы глины будут мелкими и окруженными слоем гидратированного силикагеля. Такие частицы при осаждении дадут монтмориллонитовые глины. С увеличением отношения алюминия к кремнию в материнской породе размер элементарной частицы глины будет возрастать, а свойства глины будут меняться дискретно в направлении от монтмориллонита к каолиниту. Если больше алюмогеля, то периферия будет состоять из алюмогеля и при осаждении получают бокситы. Недостаток гидрата окиси алюминия может компенсироваться гидратами других металлов: железа, кальция, магния и т.д. Поэтому, кроме соотношения $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$, на свойства глины большое влияние оказывают примеси окислов других элементов.

При взаимодействии с водой глина начинает впитывать воду. Первоначально оболочка глины, состоящая из гидратированного силикагеля, заполняется мономерами воды, способствуя тем самым ее первоначальному набуханию. В последующем, с вновь поступающей водой происходит уже донорно-акцепторное взаимодействие воды с гидратированной силикагелевой оболочкой глины и формирование гидратного слоя воды. Однако, вода одновременно испытывает действие не только реализующихся химических связей, но и дисперсионных сил. В силу этого, после заполнения силикагелевой оболочки глины и образования *гидратной* сетки воды (гидратная полимеризация [3]), мономеры воды заполняют данную сетку, чем и обеспечивают ее устойчивость.

На следующем этапе, за счет вновь поступающих порций воды происходит формирование оболочки из молекул воды, скрепленных водородными связями и названной нами *гелевой*. Образование гелевой оболочки обусловлено квантуемостью связей гидратного полимера. Сетка гелевой воды также наполняется мономерами H_2O для повышения своей устойчивости, но ее прочность падает с отдалением от гидратного слоя воды. Изменение состояния исходной воды, происходящее при гидратации глины, приводит к раздвижке глинистых частиц. Происходящее при этом снижение диэлектрической проницаемости воды усиливает роль электростатических взаимодействий и обеспечивает диспергирование глины.

В системе глина – вода всегда существует равновесие между различными формами воды, т.е. мономерами, гелевой и гидратной водой. Химические реагенты, вводимые в состав бурового раствора, перераспределяют между собой содержание и свойства гидратной и гелевой воды. Более подробно о воздействии химических реагентов на буровой раствор остановимся позднее.

Описанные подходы к свойствам воды, структуре глины и глинистого раствора позволяют рассмотреть действие межчастичных сил в буровых растворах и их влияние на реологические свойства буровых растворов.

1.4 Действие межчастичных сил в буровом растворе и реологические модели, описывающие поведение буровых растворов

Свойства и поведение дисперсных систем, в число которых входят и буровые растворы, в целом и в отдельных их составляющих, следует рассматривать как результат единства и борьбы в них трех межчастичных сил: дисперсионных, электростатических и химических. Указанные силы проявляют свое действие через изменение состояния связей в буровом растворе, а именно через изменение состояния воды в объеме раствора.

Свойства буровых растворов, как и всех реальных веществ, определяются свойствами связей в них. В процессе того или иного воздействия на буровой раствор (химическая обработка, механическое воздействие) в нем изменяется состояние воды. Это проявляется через происходящее при этом перераспределение между содержанием разных форм воды: мономерной, гелевой и гидратной. В соответствие с этим перераспределением связи между структурными элементами бурового раствора усиливаются или ослабляются. Наибольшему изменению подвергается состояние гелевой воды, а через нее и гидратной. Исходя из предлагаемых позиций, рассмотрим поведение бурового раствора в процессе движения и сопоставим его поведение с известными реологическими моделями.

Буровые растворы описываются следующими реологическими моделями [8, 10]:

Модель вязкой жидкости (ньютоновская жидкость)

$$\tau = \eta * \dot{\gamma} \quad (1)$$

модель вязкопластичной жидкости (модель Шведова–Бингама)

$$\tau = \tau_0 + \eta * \dot{\gamma} \quad (2)$$

модель псевдопластичной жидкости

$$\tau = K * \dot{\gamma}^N \quad (3),$$

где τ – напряжение сдвига; τ_0 – динамическое напряжение сдвига; K – показатель консистенции; $\dot{\gamma}$ – скорость сдвига; η – пластическая вязкость; N – показатель нелинейности, характеризующий степень отклонения реологического поведения жидкости от ньютоновской.

В приведенных моделях η (пластическая вязкость) является аналогом коэффициента трения, приведенного к единице площади, а K и N являются эмпирическими коэффициентами.

С началом движения бурового раствора имеет место разрушение пространственной структуры, установившейся в процессе нахождения его в покое. Процесс разрушения структуры начинается с разрушения водородных связей в гелевой воде и ее переводом в мономерную. Увеличение в объеме раствора доли мономеров приводит к нарушению равновесия между различными формами воды в растворе и к их перераспределению между собой. Содержание гидратной, гелевой и мономерной воды будет пропорционально оказываемому на них усилию или скорости сдвига.

Ньютоновские жидкости характеризуются тем, что в процессе движения жидкости новых связей в ней не образуется [10]. Это, например, будет характерно и для процесса движения чистой воды. У воды, в процессе движения, разрушается ее полимерная часть с увеличением в растворе доли мономеров воды. Т.е. водородные связи в воде разрушаются без образования новых связей и она стремится приобрести свойства молекулярного вещества. Из этого следует, что величина вязкости (η) ньютоновской жидкости характеризует способность дискретной среды уплотняться. Уплотнение жидкости будет обусловлено тем, что плотность мономерной воды много выше полимерной. Так, например, плотность воды при нормальных условиях равна 1000 кг/м³, а из условия только лишь плотной упаковки мономеров воды ее плотность уже составля-

ет 1800 кг/м^3 [13]. Поэтому, разрушение структуры жидкости в процессе движения, с одновременным уплотнением ее молекулярной структуры характеризует реологическое поведение ньютоновских жидкостей.

При превышении определенной скорости сдвига произойдет полное разрушение структуры жидкости. В такой жидкости по мере увеличения скорости сдвига, структурная сетка гелевой воды подвергается разрушению, а гидратированные компоненты раствора превращаются в гидрофобные частицы, к которым применимы взаимодействия, описываемые в классической коллоидной химии [11]. Это приводит к явлению дилатансии (самоуплотнение). Примером тому является поведение водных суспензий цемента, крахмала, песка, а также меда. В процессе движения подобных суспензий происходит сближение между гидратированными частицами твердой фазы и могут иметь место гидрофобные взаимодействия. Явление дилатансии будет характерно и для движения суспензии, содержащей одноименно заряженные частицы. В данном случае, явление дилатансии будет проявляться за счет взаимного отталкивания частиц друг от друга.

В зависимости от состояния гелевой воды, т.е. прочности водородных связей и величины индукционного периода образования, изменяется и реологическая модель их описывающая. В процессе движения раствора его поведение может сопровождаться образованием новых связей, т.е. структурированием раствора в процессе движения. Подобное явление именуется реопексией и отражает поведение псевдопластичных жидкостей при малых скоростях сдвига. Структурирование раствора обусловлено начальным моментом образования водородных связей, т.е. электростатическим взаимодействием разноименно заряженных элементов раствора. Они являются быстродействующими, не ориентированными, поэтому вязкость раствора (η) возрастает. Примером подобных жидкостей являются водные суспензии гипса, растворы полимеров.

В случае, если индукционный период образования водородных связей не позволяет им формировать новую структуру в процессе своего движения, то имеет место разделение структуры раствора на частицы глины с гидратной оболочкой и, продолжающую разрушаться на исходные составляющие гелевую воду и введенные реагенты. Данная ситуация реализуется в случае приближения свойств водородных связей к гидратным. Поэтому гелевая сетка будет не способна быстро восстанавливать свои связи. Такое поведение жидкости описывается моделью вязкопластичной жидкости (Шведова–Бингама). Данная система характеризуется некоторой начальной прочностью (τ_0) и постоянной величиной пластической вязкости (η).

Подобное деление для буровых растворов, на наш взгляд, является достаточно условным, т.к. величина τ_0 является переменной величиной и зависит от состояния и особенностей поведения межчастичных сил в воде. Поэтому, при различных скоростях сдвига, термодинамических условиях нахождения, содержания твердой фазы, вида используемых реагентов и их концентрации, буровой раствор может одновременно проявлять свойства реопектических, вязких и дилатантных жидкостей. Все эти изменения обусловлены содержанием различных форм воды в составе бурового раствора, а также величиной и характером действия межчастичных сил в буровом растворе.

Таким образом, исходя из данных рассуждений, будут справедливыми следующие положения. Буровой раствор представляет собой жидкость, являющаяся в состоянии покоя сплошной средой, свойства которой определяются свойствами водородных связей в ней. Сохранение и образование новых связей в процессе движения характерно для псевдопластичных жидкостей. Показатель нелинейности \mathbf{N} будет зависеть от способности водородных связей образовывать новые связи в растворе и является показателем, оценивающим ее внутреннюю сплошность, а показатель консистенции – величину прочности водородных связей. В соответствии с этим для псевдопластической жидкости будет справедливо, что чем больше величина \mathbf{N} тем более дискретен раствор, а чем больше \mathbf{K} , тем большей прочностью обладают водородные связи в объеме раствора. Количественной мерой оценки величины нелинейности \mathbf{N} , когда структура бурового раствора приобретает дискретный характер, может служить расчет величины потерь давления при течении псевдопластичной жидкости, приведенный на рис. 1. Из представленных графиче-

ских данных следует, что при значениях величины нелинейности N более 0,3 резко возрастают потери давления при прокачивании бурового раствора. Поэтому можно утверждать, что при обладании буровым раствором величиной N менее 0,3 он сохраняет сплошность своей структуры, а при значениях N более 0,3 затраты энергии на преодоление внутреннего сопротивления жидкости резко увеличиваются. Это, на наш взгляд, будет свидетельствовать о большей дискретности жидкости и быстром разрушении связей в ее структуре.

Быстрое разрушение связей, без их восстановления, характерно для Бингамовских жидкостей. Поэтому, с увеличением скорости сдвига, разрушением гелевой воды и увеличением доли ее мономеров, буровой раствор будет уже представлять собой дискретную структуру и превращается в ньютоновскую жидкость. Данная структура представлена мономерами воды и гидратированными компонентами бурового раствора. Для каждого из компонентов бурового раствора, использованного в процессе его получения, будет фиксироваться свой предел прочности по переходу из сплошной структуры в дискретную. Он обусловлен свойствами связей, образованных водой с частицами твердой фазы и химическими реагентами. В соответствии со свойствами этих связей мы будем фиксировать тот или иной вид реологической модели, описывающей поведение жидкости.

В соответствии со свойствами межчастичных сил и предлагаемым уточнением характера их поведения в буровом растворе в процессе его движения, за дилатантное поведение дисперсных систем на водной основе будут ответственны гидрофобные взаимодействия, или электростатические взаимодействия одноименно заряженных компонентов раствора. За поведение ньютоновских жидкостей отвечают дисперсионные силы, т.е. дискретность бурового раствора. Водородные связи отвечают за поведение Бингамовских и псевдопластичных жидкостей. Разделяющим отличием в Бингамовских и псевдопластичных жидкостей является прочность водородных связей и индукционный период их образования. Индукционный период определяется прочностью образуемых водородных связей, которая в свою очередь, зависит от качества заполнения структурных пустот в воде, электроотрицательности атомов взаимодействующих с водой и т.д. Т.е. чем прочнее водородная связь между компонентами жидкости, раствора, суспензии, тем больше вероятность, что жидкость в процессе своего движения приобретет дискретный характер и в соответствии с этим свойства вязкопластичных жидкостей, и наоборот.

Таким образом, управление реологическими параметрами бурового раствора сводится к задаче управления состоянием воды и прочностью водородных связей в ней, а через это и характером действия межчастичных сил в буровом растворе. Рассмотрим способы решения этой задачи. Для этого первоначально рассмотрим поведение известных реагентов в воде и буровом растворе.

2 ВЛИЯНИЕ ХИМИЧЕСКИХ РЕАГЕНТОВ НА РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА БУРОВЫХ РАСТВОРОВ

2.1 Процессы растворения реагентов и их влияние на состояние воды

Процесс растворения является сложным и многоступенчатым процессом. Поэтому очень важно уточнить понятия о растворах. Растворы можно разделить на два типа [1, 4, 8, 15, 16]: растворы замещения и растворы внедрения. Раствор замещения представляет собой механическую смесь молекул, которую создают вещества близкие по природе. Движущей силой образования такого вещества является увеличение энтропии, т.к. при смешивании каждое вещество расширяется до объема системы. Если один из компонентов имеет большую склонность к структурированию, а молекулы другого дают в основном дисперсионные связи, то образуются растворы внедрения, в этих растворах компоненты не равноправны. Компонент, частицы которого образуют структуру, называется “хозяином”, а компонент, молекулы которого являются наполнителем полостей в структуре – “гостем”. Частицы хозяина максимально реализуют свои специфические связи за счёт молекул гостя, нейтрализующих дисперсионные связи, препятст-

вующие структурированию. При образовании раствора внедрения уменьшается свобода, как частиц хозяина, так и молекул гостя. Поэтому энтропия, являющаяся мерой свободы элементарных частиц при образовании раствора внедрения уменьшается, а его движущей силой является уменьшение энергии, обусловленная суммарным упрочнением межчастичных связей. При образовании раствора внедрения растворимость, согласно принципу Ле-Шателье, увеличивается с понижением температуры. Раствор замещения образуется быстро, скорость его определяется интенсивностью механического воздействия. Раствор внедрения образуется медленно. Если вещество в данном растворителе может дать и тот и другой раствор, то сначала он даёт раствор замещения, а затем раствор внедрения. Если вещество в данном растворителе даёт устойчивый раствор внедрения, но не даёт раствор замещения, то из веществ, взятых в конденсированном состоянии, никакого раствора не получается. Зато при совместной конденсации веществ получают устойчивый раствор внедрения. Примером тому являются гидраты газов [1, 15].

Исходя, из существующих представлений о природе растворов рассмотрим особенности процессов, происходящих при растворении различных соединений и их влияние на термодинамические параметры процесса растворения. Управление свойствами буровых растворов осуществляется использованием соединений, различающихся по своей химической природе, но, на наш взгляд, их можно объединить по термодинамическим характеристикам их растворения. В первую очередь это обусловлено следующим.

Свободная энергия любого процесса будет определяться двумя составляющими, а именно – энтальпийным и энтропийным факторами. Так, при растворении реагента энтальпийная составляющая будет отвечать за донорно-акцепторный и электростатический механизм растворения, а энтропийная составляющая за механизм гидрофобной гидратации. Поэтому, какой бы ни была химическая природа соединений, растворяться и взаимодействовать с водой из состава бурового раствора они будут по тому или другому, или же совмещенному механизму. Следовательно, зная известные термодинамические параметры данных соединений (групп) и учитывая их аддитивность, становится возможным оценочно предсказать поведение и действие соединений, используемых в бурении, на поведение бурового раствора.

Имеются обширные данные по термодинамическим параметрам растворения различных неэлектролитов. Однако при их использовании проявляется некоторая сложность. Термодинамические параметры – слагающие гиббсовых энергий растворения рассматриваются из условия переноса 1 моля неэлектролита из стандартного состояния при данных T , P в бесконечно разбавленный раствор. Подобный подход не позволяет рассматривать реальные процессы, происходящие при переносе реагента из состава, например, бурового раствора в гидратирующую глину. Поэтому затруднительно рассчитать и получить какие-либо конкретные результаты, необходимые для практической деятельности. Но выделим для себя, что преобладающее действие тех или иных сил при растворении реагентов, а также и при их взаимодействии с водой из состава бурового раствора в целом подобно. Сведем в табл. 1 и 2 данные работы [2, 16] по термодинамическим свойствам различных соединений. В табл. 1 представлены значения термодинамических параметров гидратации отдельных ионов электролитов, а в табл. 2 различных неэлектролитов. Сопоставим влияние термодинамических параметров в процессе растворения реагентов и их возможное влияние структуру воды.

Неорганические соли, растворимые в воде имеют ионное строение, поэтому в водных растворах находятся в виде ионов. Ионы обладают очень напряжённым электрическим полем, поэтому сильно влияют на строение воды. В первую очередь, их влияние сказывается на свободных молекулах воды, т.к. они являются диполями. Ионы создают вокруг себя из молекул воды гидратные оболочки, этим как бы структурируют воду. Они связывают свободные молекулы воды в ячейках водной сетки, уменьшают их активность и разрушающее действие на сетку, чем укрепляют последнюю. Поэтому ионы, с одной стороны, способствуют структурированию воды, это действие ионов называется положительной гидратацией. С другой стороны, ионы непосредственно действуя на водную сетку, разрушают её на отдельные молекулы, т.е. снижают структурированность воды. Такое действие ионов называется отрицательной гидратацией. Иными

словами, ион на структурирование воды оказывает два противоположных действия. У одних ионов преобладает одно действие, у других другое. Относительная эффективность этих действий зависит от природы и концентрации ионов. Если рассматривать ионы как заряженные шарики, то они различаются только радиусом и зарядом. При прочих равных условиях размер катионов меньше размера анионов. При одинаковом заряде у поверхности меньшего иона напряжённость поля больше. Поэтому с уменьшением радиуса ионов, степень гидратации их растёт и катионы гидратированны сильнее анионов. При одинаковом радиусе, напряжённость электрического поля иона пропорциональна его заряду, поэтому многозарядные ионы гидратированны сильнее однозарядных. С увеличением заряда размер катионов уменьшается, а анионов увеличивается. Поэтому по степени гидратации катионы различаются очень сильно, а анионы - незначительно, и различие во влиянии солей на строение воды сильнее обуславливается различием свойств катионов (см. табл. 1).

Любая соль в воде состоит из катионов и анионов. Поэтому действие соли на воду складывается из действий составляющих её ионов. Большие ионы с малым зарядом слабо связывают молекулы воды, а места занимают много. Свободные молекулы воды, вытесняясь из ячеек водной сетки разрушают её. Происходит как бы частичное расплавление льдообразных ассоциатов. Это явление получило название отрицательной гидратации. Такой гидратацией обладают ионы: NH_4^+ , K^+ , Cs^+ , Cl^- , I^- и другие. Напротив, небольшие многозарядные ионы хорошо гидратируются, прочно связывают молекулы воды в ячейках водной сетки и этим укрепляют её. Это явление называют положительной гидратацией. Ею обладают ионы Al^{+3} , Cr^{+3} , Mg^{+2} , Ca^{+2} , Na^+ , OH^- , SO_4^{2-} и др.

Таблица 1 Энтальпия гидратации некоторых ионов [16]

Катион	ΔH , кДж/г-ион	Анион	ΔH , кДж/г-ион
H_3O^+	26,4	F^-	27,84
Li^+	30,48	Cl^-	20,16
Na^+	24,24	I^-	14,64
K^+	19,44	OH^-	29,28
Rb^+	18	CO_3^{--}	79,68
Cs^+	16	HCO_3^-	21,84
NH_4^+	18,72	SO_4^{--}	58,32
Ca^{++}	92,64	ClO_3^-	16,56
Ba^{++}	76,8	CN^-	19,92
Fe^{+++}	253,44	HCOO^-	23,76
Al^{+++}	270	CH_3COO^-	26,4

С увеличением концентрации солей водная сетка разрушается полностью. Диэлектрическая проницаемость системы повышается, полярность химической связи повышается, усиливаются ионные свойства воды. Это повышает ионизирующее действие воды на контактирующие с ней вещества, что повышает растворимость в ней полярных веществ. Так растворимость гипса в воде, содержащей 10 % NaCl возрастает в 10 раз, а растворимость барита в 1 % растворе MgCl_2 – даже в 14 раз. В высококонцентрированных растворах солей все молекулы воды расходуются на гидратацию ионов, на что указывает низкая диэлектрическая проницаемость и электропроводность насыщенных растворов солей. Таким образом, с изменением концентрации ионов гидратация может изменять знак гидратации.

Так, при значениях ΔH гидратации соединений более 50 кДж/г-ион (например, для NaCl см. табл.1), характерной для растворения неорганических солей, вода ведет себя подобно ионному веществу. Соответственно обеспечивается разрушение структуры воды и плотная упаковка молекул и ионов воды. При больших концентрациях кислоты и щелочи ведут себя подобно

неорганическим солям, но в области малых концентраций их поведение отлично от поведения солей.

Кислоты и щелочи как правило являются сильными электролитами и дают один ион входящий в состав воды: гидроксония H_3O^+ и гидроксила OH^- . Некоторая концентрация этих ионов имеется и в чистой воде. Согласно закону действующих масс ионное произведение воды $\text{Сн} \cdot \text{Сон} = \text{ИП}$ зависит только от температуры. Протон по размеру близок к электрону, поэтому имеет сильное электрическое поле и среди молекул в свободном виде существует очень короткое время, необходимое для перескока от одной молекулы к другой. Тем не менее эти перескоки имеют место и довольно часто. Поэтому ионы гидроксила и гидроксония довольно быстро перемещаются. Если протон перескакивает от одной молекулы к другой, он не исчезает, хотя и существует большую часть времени в связанном виде. Если протон перескакивает от гидроксония к гидроксилу, то пропадает. Поэтому, гидроксил можно рассматривать как дырку для протона. Вода представляет собой полупроводник со смешанной проводимостью. В нейтральной воде концентрация протонов и протонных дырок одинакова. Электрические свойства воды, как и обычных полупроводников, очень сильно зависят от примесей. Примесями генерирующими протоны являются кислоты, а протонных дырок – щёлочи. Поэтому при подкислении или подщелачивании электропроводность воды резко возрастает. При одинаковом влиянии на электропроводность и диэлектрическую проницаемость кислоты и щелочи влияют на структуру воды значительно слабее.

Широкое применение в строительстве скважин нашли различные органические соединения. Рассмотрим сначала растворы неполярных веществ, потом полярных органических соединений в число которых входят и поверхностно-активные вещества, а затем только высокомолекулярных веществ: пептиды (белки), полисахаридов, производные целлюлозы и т. п..

Водные растворы неполярных веществ. Молекулы воды не смешиваются с неполярными молекулами, так как последние не дают прочной межмолекулярной связи. Хотя абсолютно нерастворимых веществ не бывает, растворимость неполярных веществ в воде настолько мала, что их можно считать практически в ней нерастворимыми. Неполярные вещества являются лучшими гостями для воды – хозяина, но для получения раствора внедрения надо разрушить имеющуюся структуру жидкой воды и смешать её молекулы с молекулами неполярного вещества, а он-то и не получается из жидких продуктов. Если между молекулами неполярного вещества и полостями водной сетки имеется хорошее геометрическое соответствие, то всё же можно получить устойчивый раствор внедрения, но для этого вещества нужно превратить в газообразное состояние, смешать (в газообразном состоянии смешиваются любые вещества) и сконденсировать. Примером таких растворов являются гидраты газов, и водонефтяные шламы, накапливающиеся в нефтеловушках нефтеперерабатывающих предприятий. Термодинамически раствор внедрения должен получаться из жидких веществ, но только очень медленно. Высока вероятность того, что в недрах земли углеводороды могут находиться в виде гидратов [1].

Иначе себя ведут **полярные органические соединения**. Молекула полярного органического вещества дифильна, т.е. состоит из двух противоположных по природе частей – функциональной группы и углеводородного радикала. Первая всегда полярная и часто способна давать водородные связи, т. е. родственные воде (гидрофильная); вторая неполярная, т.е. враждебная воде (гидрофобная). Гидрофильная часть способна давать прочные межмолекулярные связи. Гидрофобная же часть, несмотря на относительно больший размер, в межмолекулярных взаимодействиях участвует слабо и может выполнять лишь роль наполнителя водной сетки, способствуя этим структурированию воды.

Гидрофильные части молекул органических веществ способны давать с молекулами воды растворы замещения, но является плохим наполнителем водной сетки; гидрофобные части, напротив, является хорошим наполнителем водной сетки, но не дают с водой раствор замещения. Поскольку любое растворение начинается с образования раствора замещения, растворимость органических веществ в воде определяется «удельным весом» гидрофильной части в их молекуле. Структурирующее действие на воду определяется «удельным весом» гидрофобной

части. Соотношение эффективности действия гидрофильной и гидрофобной частей молекулы органического вещества характеризуют гидрофильно-гидрофобным балансом (ГЛБ). С увеличением ГЛБ органического вещества, как правило, растворимость в воде увеличивается, а структурирующее действие на воду уменьшается. На структурирующее действие кроме ГЛБ влияет геометрическое соответствие гидрофобной части молекулы органического вещества порам водной сетки. С увеличением размеров гидрофобного радикала это соответствие ухудшается, поэтому во всех гомологических рядах органических веществ с увеличением молекулярной массы растворимость в воде уменьшается. При одинаковых молекулярной массе и ГЛБ лучше в воде растворяются такие органические вещества, в молекуле которых гидрофильные и гидрофобные части представлены несколькими функциональными группами и радикалами. Как, например, в белках и полисахаридах. Таким образом, свойства водных растворов органических полярных веществ зависят от многих факторов: природы и числа гидрофильных участков, размера, формы и числа гидрофобных участков, взаимного расположения гидрофильных и гидрофобных участков, молекулярной массы, концентрации и прочих.

Таблица 2 Термодинамические параметры растворения неэлектролитов в воде при $T=295^{\circ}\text{K}$ [2]

Вид соединений	$-\Delta H_{\text{г}}$, Кдж/моль	$-\Delta S_{\text{г}}$, Дж/моль*К	$\Delta H_{\text{г}}/\Delta S_{\text{г}}$ 10^3K^{-1}	$\Delta G_{\text{н...н}}$, Кджмоль ⁻¹
1	2	3	4	5
CH ₄	13,79	134	0,1	
C ₂ H ₆	19,75	152		
C ₃ H ₈	22,47	162		
C ₄ H ₁₀	25,96	176,3		
CH ₃ Cl	23,15	129,9		
Карбоновые кислоты	43+4X	15 X		21,7
Алифатические амиды		$\Sigma \Delta S$		18,8
Алифатические амины	25±5	88 – 158	0,52 – 0,95	24 – 25
Циклические амины	31±2	100 – 155	0,66 – 0,73	24 – 25
Простые эфиры	53-77	136-211		
Спирты:	Вклад на каждую окси-группу			
	34+19*X		0,36 – 1	17,6
Одноатомные спирты	Вклад на одну группу CH ₃ , CH ₂ , CH			
	2±0,3	133+15X	0,106	21,7
Многоатомные спирты	34+19*X	133+15X		
Амины	Вклад на одну группу CH ₃ , CH ₂ , CH			
	3±1,5	164+17X	0,2	
Эфиры	Вклад на одну эфирную группу			
	47+6,32*X			
Кетоны	Вклад на одну группу CH ₃ , CH ₂ , CH			
	54+5*X			
H ₂ O...H ₂ O				15,5
X – число углеводородных или полярных групп				

Поэтому термодинамические и кинетические характеристики процесса растворения органических веществ в воде (см. табл. 2) изменяются в очень широких пределах. Тепловой эффект сильно изменяется не только по абсолютной величине, но и по знаку; структура воды может упрочняться и разрушаться; растворимость с повышением температуры может увеличиваться и уменьшаться, стабилизация свойств раствора может происходить очень быстро, а мо-

жет сильно растягиваться во времени и т.д. С превалированием в общей энергии гидратации того или иного соединения энтропийного фактора, молекулы полярного органического соединения растворяются по механизму гидрофобной гидратации (растворы внедрения) и встраиваются в структуру воды. Конкретное место встраивания определяется кинетическими условиями (т.е. конкуренцией между мономерами воды и неэлектролитом).

Если гидрофильная часть представлена одной функциональной группой, гидрофобная часть – одним углеводородным радикалом и ГЛБ близок к единице, то растворимости органических органического полярного вещества в воде и углеводородах достаточно малы. Гидрофобная часть молекулы вытесняется из воды, а гидрофильная часть из масла (в коллоидной химии все полярные жидкости называют водой, а все неполярные маслом). Наиболее термодинамически выгодным местом расположения таких молекул является граница раздела «вода-масло», так как при этом каждая часть молекулы находится в родственной ей фазе. Поэтому в гетерогенных системах они концентрируются на границе раздела фаз и называются поверхностно-активными веществами (ПАВы). Если вода граничит с воздухом, то последняя выполняет роль масла. В случае ПАВ имеет место не объемное, а поверхностное растворение с образованием двухмерного состояния вещества. В зависимости от концентрации молекул двухмерное состояние ПАВ может быть газообразным и конденсированным. Молекулы ПАВ на поверхности совершают двухмерное тепловое движение, оказывая давление на периметр поверхности. Поверхностное давление действует обратно поверхностному натяжению. Поэтому ПАВы снижают эффективное- кажущееся поверхностное натяжение.

ПАВы снижая поверхностное натяжение, облегчают образование дисперсных систем, в частности эмульсий. Тип образующейся эмульсии определяется величиной ГЛБ используемого ПАВ. Поскольку абсолютно не растворимых веществ не бывает, некоторое количество ПАВ дает в воде объемный раствор. Количество ПАВ сверх объемной и поверхностной растворимости находится в мицеллярном состоянии. Вначале избыточное количество ПАВ образуют сферические мицеллы, потом по мере увеличения концентрации сферических мицелл они сливаются и образуют трубчатые мицеллы, затем, по мере увеличения концентрации трубчатых мицелл, они сливаются в слоистые мицеллы. Внутренность мицеллы представляет собой масляную микро фазу, способную растворять гидрофобные вещества. Такое растворение называют мицеллярным. ПАВы из водного раствора хорошо адсорбируются на гидрофобных поверхностях. Поэтому ПАВы не могут из воды адсорбироваться на глине, так как они и без этого очень гидрофильны. В адсорбции непосредственно участвует молекулярная часть ПАВ, но поскольку молекулярные и мицеллярные части его находятся в динамическом равновесии, то по мере адсорбции убывает концентрации не молекулярной, а мицеллярной части.

ПАВы делятся на ионогенные и неионогенные. Первые в свою очередь, делятся на катионактивные и анионактивные, те и другие лишаются поверхностной активности при взаимодействии с многовалентными противоионами, если при этом соблюдается симметрия молекулы. Дело в том, что молекулы ПАВ обязательно должны быть полярными, а их полярность является результатом полярности химических связей и асимметричности молекул. Многовалентные ионы образуют симметричные молекулы. Наиболее ярким представителем анионактивных ПАВ являются мыла жирных кислот щелочных металлов, а катионактивных- галоидные соли четвертичных аминов. Представителями неионогенных ПАВ являются оксиэтилированные фенолы (ОП-5, ОП-7, ОП-10 и т. п.).

Со стороны воды проявляют активность только такие ПАВы, у которых ГЛБ больше единицы. ПАВы с ГЛБ менее единицы, в воде дают бесконечно разбавленные растворы. Поэтому они не адсорбируются и не образуют мицелл. ПАВы с ГЛБ больше единицы называют гидрофильными, а ГЛБ меньше единицы – гидрофобными или маслорастворимыми. Поверхностно активные вещества, т.е. ионогенные органические соединения, имеющие в своем составе полярную группу и углеводородную часть, также будут разрушать структуру воды, придавая ей свойства ионно-молекулярного вещества.

К **высокомолекулярным органическим веществам**, растворимым в воде, относятся пептиды (белки), полисахариды (крахмал, декстрин, биополимеры), лигнины, гумины, модифицированная целлюлоза (КМЦ, гидроксиэтилцеллюлоза и т. п.). У них ГЛБ больше единицы, гидрофильная и гидрофобная части состоят из отдельных групп равномерно распределенных по молекуле. Эти вещества оказывают большое влияние на строение воды. Разрушая строение чистой воды своими гидрофильными фрагментами и структурируя ее гидрофобными группами они специфически структурируют воду вокруг себя, с образованием тиксотропных, гелеобразных и реопектических систем.

Водородные связи, ответственные за структурирование воды, как и химические квантуются. Поэтому у воды может быть несколько структур. Каждое высокомолекулярное вещество (ВОВ) структурирует воду по своему. В зависимости от того, как различается образующая при этом структура воды, совместное действие ВОВ на воду может быть аддитивным, синергическим и антагонистическим. Например, гель крахмала хорошо впитывает жиры, а гель белка – не впитывает, видимо, действие крахмала и белка на воду не будет аддитивным.

Таким образом, следует выделить следующее. Соединения, отличающиеся тем, что при взаимодействии с водой реализуется действие только электрических сил, обладают высокими значениями энтальпии гидратации, приводят к разрушению структуры воды и придают ей свойства ионно-молекулярного вещества. У полярных углеводородных соединений характер поведения зависит от ГЛБ. Растворение соединений обеспечивается их гидратацией под действием ненасыщенных электростатических сил. Это вызывает перераспределение содержания между мономерной и полимерной формами воды, с разрушением последней. Поэтому, если соединение обладает поверхностной активностью, то вода приобретает свойства ионно-молекулярного вещества. Т.е. гидрофильные группы поверхностно-активных веществ ведут себя подобно ионам солей, т.к. в обоих случаях действуют только лишь электростатические силы. Подобные соединения могут выступать как эффективные понизители вязкостных параметров бурового раствора.

Переход от электростатических сил к донорно-акцепторным (гидратным) связям определяется возможностью заполнения полостей связываемой воды углеводородным наполнителем из состава, растворяемого соединения. Большое значение в этом случае имеет размер углеводородной части молекул, т.е. их способность вписаться в структуру полимерной воды. В зависимости от уровня заполнения внутренней структуры воды изменяется прочность водородных связей. К прохождению этих процессов очень чувствительны термодинамические параметры процесса растворения – энтальпия и энтропия растворения. Соединения, способствующие структурированию воды, будут являться структурообразователями бурового раствора.

В соответствии с уточненными представлениями о процессах, происходящих при растворении тех или иных веществ в воде, рассмотрим действие известных реагентов на реологические свойства буровых растворов.

2.2 Процессы растворения реагентов и их влияние на реологические свойства буровых растворов

Рассмотрим процессы растворения различных реагентов в воде и их влияние на состояние структуры воды в составе бурового раствора и его свойства.

Из природы растворения различных соединений в воде, их химического состава, а также из практики использования реагентов в составе буровых растворов, можно выделить следующее. В качестве понизителей вязкости используют реагенты на основе лигносульфонатов, нитрилотриметилфосфоновой кислоты, триполифосфат натрия, а также различные поверхностно-активные вещества и мн. др. [7]. Данные соединения растворяются по электростатическому механизму с формированием раствора замещения. Тем самым, при гидратации молекул понизителя вязкости в составе бурового раствора, изменяется соотношение между мономерной и поли-

мерной частями воды в пользу мономерной. Удаление мономерного наполнителя из гелевой воды приводит к ухудшению пространственной фиксации водородных связей и отклонению от оптимального угла между ними. Это ослабляет их и, делая более гибкими, обеспечивает разжижение бурового раствора. Кроме того, углеводородная часть молекул разжижителя способна к замещению мономеров воды в полостях структурированной части воды, что также освобождает часть мономеров воды.

Снижение вязкости бурового раствора необходимо не только при избыточном упрочнении водородных связей в нем, но и при его загущении под действием солей электролитов. Данное загустевание бурового раствора связано с электростатическим взаимодействием одноименно заряженных частиц твердой фазы. Заряженные частицы твердой фазы появляются в результате разрушения гелевой воды солями и адсорбции ионов на гидратной оболочке твердой фазы раствора [4, 8, 14]. Поэтому, для преодоления сил взаимного отталкивания и снижения вязкости следует снизить диэлектрическую проницаемость воды и придать ей свойства диэлектрика. Это усилит взаимодействия как между парами разноименно заряженных ионов, так и молекулами воды. В результате этих взаимодействий ионы соли ассоциируются, а вода перейдет из состояния ионно-молекулярного вещества в состояние атомного, т.е. полимеризуется.

Таким образом, понизителями вязкости не минерализованного раствора являются соединения, способные за счет своей гидратации связать момеры воды, содействуя тем самым, их выходу из полостей полимеризованной воды. В результате этого происходит деформация водородных связей, т.е. придание им гибкости, что обеспечивает снижение вязкости буровых растворов. Т.е., разрушение структуры пресного раствора достигается за счет формирования раствора замещения и придания воде свойств ионно-молекулярного вещества. Понизителями вязкости минерализованных растворов, в силу того, что вода в них обладает свойствами ионно-молекулярного вещества, будут соединения, придающие воде свойства атомного вещества, т.е. полимеризующие ее. Подобный эффект достигим при обработке солесодержащего раствора низкомолекулярными неэлектролитами. Например, многоатомными спиртами.

Соединения, способствующие дополнительной полимеризации воды и ее объемному структурированию, будут являться структурообразователями бурового раствора. Для повышения структурных свойств бурового раствора используют высокомолекулярные неэлектролиты в виде различных производных целлюлозы, биополимеры, акриловые соединения и т.п. Такая способность этих реагентов обусловлена следующим. Реагент структурообразователь растворяется в воде под действием ненасыщенных электростатических сил. В последующем, вода в составе раствора, агрегированная под действием электростатических сил, образует валентные связи по мере разворачивания макромолекулы полимера. Усиление действия валентных сил имеет место при заполнении внутренней структуры полимерной воды углеводородными фрагментами реагента. Таким образом, структурная прочность раствора определяется качеством заполнения внутренней структуры воды. В случае, когда реагент является хорошим наполнителем внутренних полостей воды, достигается значительное упрочнение водородных связей. Например, газогидраты [1, 15].

На основе предлагаемых представлений становится возможным более детально рассмотреть вопросы управления реологическими свойствами буровых растворов.

3 УПРАВЛЕНИЕ РЕОЛОГИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ БУРОВЫХ РАСТВОРОВ

3.1 Исследование влияния реагентов на реологические параметры буровых растворов

Первоначально было решено исследовать влияние на реологические параметры глинистых суспензий основных реагентов, используемых для управления техническими параметрами

буровых растворов и сопоставить их с термодинамическими параметрами растворения. Ориентировочные термодинамические параметры процесса их растворения приведены в табл. 3. Для исследований использовался 5% глинистый раствор на основе бентонитового глинопорошка, содержащего 40-50% натриевого монмориллонита и обладающего выходом раствора 18 м³/тн. Испытывались следующие виды реагентов: карбоксиметилцеллюлоза СМС LV и HV; биополимер BARAZAN (XS – полимер), декстрин (DEXTRID); гидролизованный полиакриламид EZ MUD; полиакрилат натрия ИКПАН SL, ИКПАН R; полианионная целлюлоза PAC R и PAC L; лигносульфонат (КССБ-2); нитрилотриметилфосфоновая кислота (НТФ). Концентрация реагентов бралась в количестве, используемых для управления техническими параметрами буровых растворов.

Исследование реологических параметров полученных буровых растворов производилось с помощью вискозиметра Куэтта (реометр фирмы FANN, модель 286), предназначенного для одиночного или многоточечного измерения напряжения сдвига бурового раствора. Измерение напряжения сдвига бурового раствора осуществляли в диапазоне скоростей сдвига 5,11-511 с⁻¹. Для построения реологических кривых использовались не менее 10 точек. По ним, в соответствии со степенной моделью, определялись значения показателей консистенции и нелинейности. Уровень достоверности кривых, соответствующих степенной модели, отвечал значениям R²=0,95-1. Результаты измерений реологических параметров буровых растворов приведены в табл. 4.

Таблица 4 Реологические показатели буровых растворов в зависимости от механизма растворения реагентов в воде

№/№	Структурообразователь	С, %	Статическое напряжение сдвига, дПа		Консистенция К Па*с ^N	Показатель нелинейности N
			Через 1 мин	Через 10 мин		
1.	Бентонит	5	7	10	3,57	0,47
2.	КССБ-2	1	2	2	1,20	0,57
3.	НТФ	0,15	0	0	1,91	0,52
4.	СМС LV	0,35	7	15	1,18	0,41
5.	СМС HV	0,15	15	18	4,30	0,28
6.	СМС HV	0,25	20	24	5,66	0,28
7.	PAC L	0,35	12	19	3,14	0,34
8.	PAC R	0,15	12	19	7,50	0,24
9.	PAC R	0,2	27	32	8,99	0,24
10.	BARAZAN	0,05	8	15	3,200	0,30
11.	BARAZAN	0,1	10	16	18,20	0,18
12.	DEXTRID	0,7	10	15	2,70	0,29
13.	DEXTRID	1,2	13	18	4,14	0,26
14.	НИТРОН	4	7	8,5	4,35	0,49
15.	ИКПАН SL	0,4	9	10	6,95	0,26
16.	ИКПАН R	0,5	8	10	9,72	0,23
17.	EZ MUD	0,05	11	12	4,12	0,35
18.	Глицерин	1	7	10	1,62	0,30
19.	Глицерин	5	7	10	2,24	0,30
20.	Глицерин	10	8	12	1,56	0,30

Полученные результаты показывают, что на величину показателя нелинейности оказывают состав и строение используемых реагентов, их молекулярная масса. Реагенты, обладаю-

щие малой молекулярной массой – СМС LV, PAC L, НИТРОН, а также EZ MUD обладали величиной нелинейности $N = 0,33-0,49$, кроме того, акриловые соединения обеспечивают буровым растворам близкие значения величин статического напряжения сдвига через одну и десять минут. Увеличение молекулярной массы у этих соединений приводит к снижению показателя нелинейности до $N=0,22-0,3$. Реагенты КССБ-2 и нитрилотриметилофосфоновая кислота (НТФ) приводят к разрушению структуры исходного раствора, обеспечив величину $N=0,52-0,57$. Иначе ведут себя реагенты, DEXTRID и BARAZAN. Оба этих реагента обеспечивают получение растворов с величиной нелинейности $N=0,26-0,3$. Повышение их концентрации в составе раствора приводит к снижению величины показателя нелинейности до $0,18-0,24$.

Подобное упрочнение воды в окружении растворенного реагента приводит к его дискретности после механического разрушения структуры раствора, вследствие больших различий в прочности связи в гидратной оболочке реагента и в объеме раствора. Гидратированные соединения в процессе движения жидкости будут представлять собой отдельную фазу, аналогичную твердой фазе раствора. Такой раствор более похож на вязкопластичную жидкость и обладает показателем нелинейности более $0,3$. В проведенной экспериментальной работе подобным образом себя проявили СМС LV, PAC L, НИТРОН, EZ MUD (см. табл.1). Данные соединения в составе раствора представляют собой дискретную систему, т.к. связи между ними и частицами глины менее прочны, чем их связь с молекулами воды.

Другой вариант, когда прочность водородных связей в объеме раствора распределена равномерно и в целом возрастает не на столь значительную величину. Это ведет к недостаточной жесткости и повышенной пластичности связей. В соответствии с этим раствор, в процессе механического движения не нарушает своей микроструктуры, за счет быстрого восстановления разрушенных связей. Такие реагенты придают раствору свойства псевдопластичных жидкостей. Подобным образом проявили высокомолекулярные структурообразователи BARAZAN, СМС HV, PAC R, ИКПАН SL, ИКПАН SL, а также DEXTRID.

Полученный результат свидетельствует о том, что прочность структуры бурового раствора и скорость ее формирования зависит от механического фактора, а именно от размера ассоциатов в объеме бурового раствора. Это обусловлено следующим. Высокомолекулярные соединения, вследствие своего размера вносят более равномерные изменения в структуру воды по сравнению со своими низкомолекулярными аналогами и соответственно обеспечивают более равномерное распределение прочности водородных связей в объеме раствора. Прочность единичной связи реагента с молекулами воды равна как для высокомолекулярного соединения, так и для его низкомолекулярного, но число единичных контактов у высокомолекулярного соединения много выше, чем у низкомолекулярного. Поэтому, прочность жидкости на разрушение структуры раствора выше, также как и скорость образования единичных контактов, по сравнению с их низкомолекулярными аналогами.

3.2 Исследование влияния сочетаний реагентов на реологические свойства буровых растворов

Для получения буровых растворов, являющихся псевдопластической жидкостью с величиной N менее $0,3$ необходимо найти реагенты или их сочетания, способные обеспечить равномерное распределение прочности водородных связей в гелевой структуре воды бурового раствора. Рассмотрим варианты возможности управления прочностью водородных связей в объеме раствора при использовании различных сочетаний реагентов. Результаты проведенных экспериментальных работ приведены в табл. 2.

Проведенные исследования показывают, что снижение величины показателя нелинейности N до $0,17-0,26$ имеет место в сочетаниях производных целлюлозы с биополимером BARAZAN, понизителями вязкости НТФ и КССБ-2, а также с многоатомным спиртом – глице-

рином. Акриловые соединения, в различном сочетании с производными целлюлозы, показали себя как реагенты, обеспечивающие дискретность компонентов в объеме буровых растворов. Величина нелинейности составила $N = 0,3-0,36$. Подобная дискретность бурового раствора обусловлена следующим.

В практике бурения скважин известно использование сочетания акриловых соединений и производных целлюлозы [5, 10]. Известно, что акриловые соединения в составе раствора наиболее эффективны лишь после ввода производных целлюлозы. Из анализа термодинамического процесса растворения, состава и строения акриловых реагентов следует, что они относятся к соединениям, формирующим в воде растворы внедрения [1, 16]. Из этого следует, что акриловые соединения растворяются в водной структуре производных целлюлозы и формируют в объеме раствора комплекс на основе акрилового полимера и, например, карбоксиметилцеллюлозы. Заполнение структуры гидратированных полимеров друг другом приводит к резкому упрочнению структуры воды, связанной ими. Однако при малой концентрации подобного комплекса в объеме раствора, из-за резкого различия в прочности связей в связанной и оставшейся воде такой раствор будет дискретен. Об этом и свидетельствуют полученные нами экспериментальные данные (табл. 2, составы 7, 8, 19-22).

Для создания псевдопластичных жидкостей с пониженными величинами псевдопластичности $N < 0,3$, необходим ввод в состав бурового раствора высокомолекулярных соединений равномерно распределяющих прочность водородных связей по объему раствора, или же необходимо использование сочетание реагентов, помогающих друг другу более равномерно распределить прочность связей по объему раствора. Одни реагенты будут создавать первоначальную сетку на основе водородных связей, задавать тем самым структуру раствора, другие же за счет своей гидратации будут ее перераспределять между собой, с одновременным выравниванием прочности водородных связей по объему раствора. Поэтому, например, сочетание в буровом растворе реагентов с различной природой растворения, или сильно различающихся по молекулярной массе, способствует получению оптимальных свойств связей.

Таблица 2 Влияние сочетаний реагентов на реологические параметры 5 % раствора бентонита

№/№	Структурообразователь	С, %	Статическое напряжение сдвига, дПа		Консистенция $K_{Па \cdot c^N}$	Показатель нелинейности N
1.	СМС HV+РАС R	0,1+0,15	35	45	14,80	0,18
2.	СМС LV+РАС L	0,15+0,15	12	37	12,70	0,17
3.	Barazan+РАС R	0,05+0,15	33	41	12,31	0,18
4.	Barazan+СМС HV	0,05+0,20	34	35	7,51	0,22
5.	Barazan+СМС LV	0,05+0,35	34	35	13,11	0,22
6.	Barazan+РАС L	0,05+0,3	29	33	7,17	0,22
7.	КССБ-2+РАС R	1,0+0,15	20	29	7,02	0,24
8.	КССБ-2+СМС HV	1,0+0,20	20	22	6,21	0,24
9.	Глицерин+РАС R	3,0+0,15	28	35	10,76	0,24
10.	Глицерин+СМС HV	3,0+0,2	40	51	7,04	0,24
11.	Глицерин+СМС LV	3,0+0,35	15	23	3,97	0,24
12.	Глицерин+ ИКПАН SL	3,0+0,4	31	33	20,35	0,24
13.	Глицерин+ ИКПАН R	3,0+0,4	19	21	12,47	0,25
14.	Глицерин+РАС L	3,0+0,35	12	21	2,98	0,30
15.	НТФ+РАС R	0,15+0,15	35	39	14,12	0,18
16.	НТФ+СМС HV	0,15+0,20	35	39	5,70	0,30
17.	РАС L+EZ MUD	0,35+0,05	11	17	5,62	0,31

18.	СМС LV+ ИКПАН SL	0,2+0,4	17	23	4,01	0,33
19.	РАС L+ ИКПАН SL	0,2+0,4	18	24	3,81	0,35
20.	СМС LV+EZ MUD	0,35+0,05	11	12	2,39	0,36
21.	НТФ+ ИКПАН SL	0,15+0,4	9	22	2,20	0,53
22.	НТФ+ ИКПАН R	0,15+0,4	2	10	3,60	0,55

Примером подобных сочетаний являются сочетания СМС и РАС друг с другом, а также с биополимером BARAZAN, где биополимер исполняет роль затравки, ориентирующий первоначальную структуру раствора. Благоприятный эффект реализуется и при использовании в составе бурового раствора реагентов неэлектролитов с большими различиями в молекулярной массе. Например, многоатомных спиртов и традиционно используемых в бурении соединений на основе производных целлюлозы и акриловых полимеров. В этом случае, после перестройки исходной сетки связей глицерином, образуется новая, упрочняющаяся при вводе акриловых полимеров ИКПАН или производных целлюлозы и т.п. В случае использования сочетания реагентов серии ИКПАН с глицерином возникает сильное синергетическое повышение прочности связей в растворе, но без изменения показателя нелинейности по сравнению с раствором, обработанным только реагентами серии ИКПАН.

Другим сочетанием, позволяющим снизить величину нелинейности, является комбинация соединений, различающихся по характеру воздействия на водородные связи. Т.е. следует предварительно разрушить исходную структуру раствора, а на ее основе создать новую. Примером подобной комбинации реагентов является сочетание НТФ или лигносульфоната КССБ-2 с полимерами. Следует выделить, что при приготовлении подобных буровых растворов очень большую роль играет биография процесса приготовления, т.е. последовательность проведения операций (ввода реагентов).

При первоначальном вводе реагентов – разжижителей и последующей их гидратации ослабляются и разрушаются водородные связи в суспензии. Поскольку диспергирование и набухание глинистого компонента суспензии еще продолжается, то молекулы подобных соединений (вернее, их углеводородная часть) являются конкурентами для мономеров воды в заполнении гидрофобных полостей полимеризованной воды. В случае наличия кинетических затруднений, для заполнения формирующихся полостей полимеризованной воды ее мономерами их замещает углеводородная часть молекул понизителя вязкости. Подобные явления происходят и при последующем вводе в состав раствора реагентов – неэлектролитов. Они также будут формировать водные структуры с наполнением гидрофобных полостей углеводородным наполнителем из состава ранее введенных соединений, растворяющихся по поляризационному механизму. В процессе регуляции в объеме раствора соотношения между двумя типами соединений, будет регулироваться прочность водородных связей. При этом достигаются реологические свойства раствора, характерные для псевдопластической жидкости с величиной показателя нелинейности менее 0,3. Картина резко изменяется, при изменении последовательности ввода компонентов в буровой раствор, или при использовании в качестве структурообразователя акриловых соединений, которые сами формируют растворы внедрения. В этом случае буровой раствор имеет величину нелинейности равную 0,53-0,55.

Исходя, из уточнения представлений о взаимодействии реагентов в объеме бурового раствора и приведенных экспериментальных результатов, следует, что для получения псевдопластических жидкостей с показателем нелинейности N менее 0,3 наиболее целесообразно использование неэлектролитов с высокой молекулярной массой или сочетанием реагентов с различным влиянием на структуру воды. Подбор подобных сочетаний следует вести опираясь на данные [1]. Наиболее предпочтительны соединения, отличающиеся высокими значениями показателя энтальпии растворения и сниженной величиной энтропийного показателя.

Автор статьи выражают большую признательность фирмам «Baroid drilling fluids», а также ОАО «ИКФ» (г. Волгоград) за образцы реагентов, представленных для проведения исследований.

ЛИТЕРАТУРА

1. Белоусов В.П., Попов М.Ю. Термодинамика водных растворов неэлектролитов. – Л.: Химия, 1983.
2. Булатов А.И., Габузов Г.Г. Гидромеханика углубления и цементирования скважин. – М., 1992. – 368 с.
3. Вода в дисперсных системах /Б.В. Дерягин, Н.В. Чураев, Ф.Д. Овчаренко и др.- М.: Химия, 1989.
4. Гидратная полимеризация и формы проявления ее в горном деле \ Шарафутдинов З.З., Чегодаев Ф.А., Мавлютов М.Р., Горный вестник, 1998, №4. С.50-57.
5. Грей Дж. Р., Дарли Г. С. Г. Состав и свойства буровых агентов (промывочных жидкостей): пер. с англ. – М.: Недра, 1985 – 509 с.
6. Дедусенко Г.Я., Иванников В.И., Липкес М.И. Буровые растворы с малым содержанием твердой фазы. – М.: Недра, 1985. – 230 с.
7. Кистер Э.Г. Химическая обработка буровых растворов. – М.: Недра, 1972. – 392 с.
8. Краснов К.С. Молекулы и химическая связь. – М.: Высшая шк., 1984. – 295 с.
9. Маковой Н. Гидравлика бурения. - М., Недра, 1986. – 600 с..
10. О природе синергетических эффектов в полимер-глинистых буровых растворах. / О.А. Лушпеева, В.Н. Кошелев, Л.П. Вахрушев, Е.В. Беленко и др.// Нефтяное хозяйство. – 2001. - №4. С. 22-24.
11. Огибалов П.М., Мирзаджанзаде А.Х. Нестационарные движения вязко-пластичных сред. – М.: Изд-во МГУ, 1970 –415 с..
12. Паус К.Ф. Буровые растворы. – М.: Недра, 1973 – 304 с..
13. Уилкинсон У.Л. Неньютоновские жидкости. – М.: Мир, 1964, пер. с англ. –216 с..
14. Фридрихсберг Д.А. Курс коллоидной химии. – Л.: Химия, 1984 – 368 с.
15. Эйзенберг Д., Кауцман В. Структура и свойства воды. Л.: Гидрометеиздат, 1975.
16. Эрдеи-Груз Т. Явления переноса в водных растворах. М.: Мир, 1976, пер. с англ., – 595 с.;