# ОБ АВТОРЕ

Сергей Александрович Рябоконь - доктор технических наук, профессор, заслуженный изобретатель РФ - широко известен в научных и производственных кругах специалистов нефтегазовой отрасли. Он является автором более 230 научных работ, более 100 изобретений, 5 фундаментальных монографий, в том числе 67 статей в журнале "Нефтяное хозяйство" - это самое большое количество публикаций среди авторов за всю историю основного печатного издания в нефтяной отрасли.

По патентам на изобретения Сергея Александровича Рябоконя в настоящее время производятся в Российской Федерации и поставляются в нефтяную и газовую промышленность следующие материалы:

1. Модифицированный баритовый утяжелитель - с 1983 года.
2. Раствор для приготовления технологических жидкостей на основе бромида кальция – с 1984 года.
3. Состав и технология приготовления и применения жидкости плотностью до 1600 кг/м$^3$ без твердой фазы для глушения скважин (РД 39-0147009-6.030-86) - с 1986 года.
4. Амонизированный раствор нитрата кальция - с 1991 года.
5. Комплекс тяжелых солей для приготовления технологической жидкости для заканчивания и ремонта нефтяных и газовых скважин КАТЭЖ (КТЖ-1600+) - с 2009 года.
6. Состав для заканчивания и капитального ремонта скважин УТЖ VIP - с 2003 года.
7. Состав для приготовления бескальциевой жидкости для глушения скважин - с 2011 года.
8. Барито-магнетитовый утяжелитель для обработки буровых растворов - с 2003 года.
9. Сидеритовый утяжелитель для буровых растворов - с 1998 года.
10. Расширяющийся тампонажный материал ДР-НГБС - с 2009 года.

# ПРЕДИСЛОВИЕ К ТРЕТЬЕМУ ИЗДАНИЮ

В настоящее время в связи с введением санкций в отношении Российской Федерации, у нефтяных компаний возникли серьезные технологические трудности, так как целый ряд зарубежных сервисных фирм свернули свою деятельность в России, а, следовательно, перестали применяться современные технологии, оборудование, реагенты и др.

Кроме того, прекращена и прямая поставка необходимых материалов и инструмента. Все это в целом обусловило необходимость создания современного производства для нефтегазодобывающей промышленности.

В этой связи, небезынтересно рассмотреть такую же попытку резко модернизировать нефтяную промышленность, которая проводилась, начиная с 1970г. на основании Постановления Совета Министров, с тем, чтобы не повторить старые ошибки. Тогда приказом министерства нефтедобывающей промышленности (МНП) были организованы на базе существующих небольших научных предприятий целый ряд специальных научно-исследовательских институтов: ВНИИТнефть, ВНИИБТ, ВНИИСПТнефть, ВНИИКРнефть и др. При этом были выделены научно-производственные базы, значительные ассигнования на строительство жилья, беспрецедентные фонды заработной платы, что обеспечивало высокие месячные оклады у сотрудников. Так, например, оклад научного сотрудника - кандидата технических наук был выше оклада генерального директора нефтяного объединения. Все это обеспечило интенсивный приток инженерно-технических работников в институты и практически все вакантные места быстро заполнялись. Вновь созданные институты приступили к планомерному решению насущных задач, поставленных министерством в области бурения, эксплуатации, ремонта скважин и т.д.

Несколько слов о состоянии производительности труда в то время, например, при бурении скважин, - скорости бурения скважин у нас были в 8-10 раз ниже, чем у ведущих зарубежных фирм. Такое колоссальное отставание определялось низким качеством долот, бурильных и обсадных труб, бурового оборудования, некондиционных буровых и тампонажных растворов и по этой причине высоким аварийным временем.

Перед институтами была поставлена задача довести средний уровень технико-экономических показателей в основных направлениях нефтяной промышленности до мировых значений. Однако, сегодня можно констатировать, что эта задача в целом не была выполнена. Развитие нефтяной промышленности происходило в основном за счет интенсивного наращивания объемов производства, а не за счет роста показателей производительности труда.

Основные причины продолжающегося отставания научно-технического уровня в то время были следующие.

1. Законченные разработки не использовались, так как общий уровень машиностроения, химии, приборостроения и др. не позволял создать современные буровые станки, долота, трубы, химические реагенты для буровых и тампонажных растворов и др.

2. Неэффективная система проведения научно-исследовательских работ и их внедрения. Планирование и финансирование научных исследований осуществлялось Техническим управлением, которое выдавало задания институтам и потом оно же принимало их выполнение. Таким образом, принятие законченной разработки в принципе производилось без широких испытаний на производстве. Для доведения дела до внедрения для производственных объединений выдавались планы по внедрению новой техники, которые, как правило, формально выполнялись.

3. Абсолютно безалаберная система материального стимулирования научных исследований. Новые научные решения констатировались выдачей Авторского свидетельства на изобретение (А.С.). Авторам выплачивалась денежное вознаграждение 200 руб. на всех. За полученный эффект при внедрении ни авторы, ни производственники ничего не получали , так как изобретение считалось собственностью государства и поэтому масса довольно хороших решений остались втуне.

4. Кроме этого, имел место и другой парадокс, заключающейся в том, что работа институтов также оценивалась по количеству полученных А.С. По этой причине были выданы десятки тысяч никому не нужных А.С. Производство ничего от этого не имело, а институты рапортовали о научных достижениях.

5. Непростая ситуация была в то время и в коллективах НИИ. Относительно высокая зарплата, отсутствие особенной ответственности за результаты работы, так как годовые отчеты повторялись, обусловливала большую зависимость работника от мнения о нем

руководителей. В авторы большинства А.С., научных статей и книг включались директора института, что обеспечивало последним быстрый научный рейтинг, а сотрудникам спокойную жизнь.

Хорошо, что в целом, судя по публикациям, большинство руководителей НИИ были достаточно скромными людьми, чего не скажешь о некоторых. Например, бывший директор ВНИИКРнефти господин Булатов А.И. быстро превратился в гения, так как стал автором более 1.5 тысячи научных произведений. Правда, коллективу это надоело, а также за противозаконные действия с имуществом института, решением собрания руководителей структурных подразделений ВНИИКРнефть в присутствии трех ответственных работников министерства (протокол собрания от 14 апреля 1994 г.) было подготовлено ходатайство в министерство об освобождении Булатова А.И. от должности директора института, что заставило его быстро отправиться на пенсию. Покинув институт Булатов А.И. в отместку начал писать многочисленные мемуары, в которых поливал грязью бывших своих сотрудников, тем самым подтвердив свою сущность.

В доказательство вышеуказанных причин неэффективного выполнения программ по научно-техническому развитию МНП приведу нескольких примеров из собственной практики.

Одной из серьезных проблем в свое время было утяжеление буровых растворов баритовым утяжелителем, представляющий собой флотационный баритовый концентрат, получаемый после обогащения баритосвинцовых руд. Для извлечения барита из руды использовался флотационный способ обогащения, что обусловливало целый ряд недостатков у концентрата, несовместимых с условиями применения в буровых растворах.

Была разработана технология, защищенная А.С., производства модифицированного баритового утяжелителя, который не имел недостатков флотационых концентратов. Он стал основным утяжелителем буровых растворов. Производство модифицированного баритового утяжелителя было организовано на заводах: Ильском, Константиновском, Волгоградском и др. Его производство продолжается и в настоящее время. В целом были произведены сотни тысяч тонн утяжелителя. Однако, ни я, как автор, ни сотрудники, участвующие в этой работе, не получили никаких вознаграждений. И хотя была необходимость в дальнейшем совершенствовании этой технологии, интерес был потерян.

Аналогичная история произошла и с аммонизированным нитратом кальция (АРНК).

При эксплуатации нефтяных и газовых скважин всегда остро стоял вопрос использования технологических жидкостей на месторождениях с повышенным пластовым давлением, так как утяжеленные буровые растворы резко снижали продуктивность скважин из-за кольматации пластов.

Единственной альтернативой является использование рассолов минераль-ных солей. До плотности 1,35-1,37г/см$^3$ применяется хлористый кальций. Однако, для наиболее актуального диапазона плотностей 1,37-1,80г/см$^3$ не только у нас, но и за рубежом, материала не было.

Автором, впервые в мировой практике была разработана и внедрена в промысловых условиях композиция солей – аммонизированный нитрат кальция (АРНК), признанная изобретением с получением А.С., которая позволила в значительной степени решить проблему применения технологических жидкостей без твердой фазы при разработке месторождений с аномально высоким пластовым давлением.

Производство АРНК было организовано на трех заводах: Россошанском и Дорогобужском ПО «Минудобрения», Новгородском ПО «Азот». Суммарная годовая производительность этих заводов была 120 тысяч тонн.

Материальное вознаграждение за этот колоссальный труд и действительное решение серьезной проблемы, кроме выплаты, как обычно, 200руб. за А.С. отсутствовало. Характерно, что при обращении на заводы по вопросам материального вознаграждения, так как заводы имели громадные прибыли, авторы получали твердый отказ с мотивировкой - А.С. принадлежит государству и поэтому нет никаких оснований для выплаты. Интересно, что АРНК выпускается и по настоящее время на Россшанском и Буйском химических заводах.

Примером неэффективного выполнения программ научного – технического развития МНП из-за отсутствия соответствующей производственной базы явилось развитие отечественной технологии гидроразрыва пластов (ГРП).

Надо отметить, что у нас в стране было серьезное отставание в области гидроразрыва пластов от зарубежного уровня. Операции по гидроразрыву пластов являлись наиболее эффективным методом

повышения производительности нефтяных скважин и за рубежом они широко применялись.

У нас в стране применялся гидроразрыв с использованием устаревшей технологии и был низкоэффективен. В этой связи объем операций гидроразрыва был незначителен.

Основное отставание было по трем позициям: жидкости-песконосители, расклинивающие материалы и насосные агрегаты.

Под руководством автора первые два вопроса были успешно решены довольно быстро. Были разработаны жидкости гидроразрыва со всеми необходимыми компонентами как на водной, так и на углеводородной основе.

Более сложной проблемой являлось создание отечественной технологии производства керамического расклинивающего агента – проппанта. Однако, и этот вопрос был успешно решен. Были получены опытные образцы, которые прошли успешные испытания в Канаде и в США на предмет соответствия международному 13 АНИ. Промышленное производство отечественных проппантов было организовано на двух заводах: в г. Бокситогорске, Ленинградской обл. и г. Юрге, Кемеров-ской области. Полученные проппанты начала успешно применять канадская фирма, выполняющая работы по гидроразрыву пластов в г. Нефтеюганск.

Однако, решение третьей проблемы - создание насосных агрегатов в соответствии с требованиям технологии гидроразрыва не была решена.

Несколько слов по сущности проблемы.

Для создания трещины в пласте для успешного ГРП с параметрами на месторождениях Западной Сибири необходим соответствующий темп закачки жидкости – песконосителя . Это не менее 6-9 $м^3$ в мин. при давлении гидроразрыва 400-450 атм. Этот режим легко выполнялся зарубежными агрегатами. Наши АН-500 и АН-700 могли обеспечить при этом давлении не более 1.5-2.0 $м^3$ в мин. По этой причине дебиты скважин после ГРП отечественными агрегатами был в 5-6 раз ниже по сравнению дебитами скважин, где ГРП выполнялся зарубежной техникой.

Надо сказать, что для решения этой проблемы были привлечены научные организации оборонной промышленности. Но затем решение вопроса завязло в бюрократических разборках, а «воз оставался на старом месте». Более или менее подходящие агрегаты появились у нас только в 2005-2006г. т.е. через 15 лет. Все эти го-

ды покупались в основном агрегаты производства США и Канады. Прояви МНП настойчивость и целеустремленность, данный вопрос можно было решить и сэкономить сотни млн. долларов.

В противоположность этой картине небезынтересно рассмотреть создание производства отечественных бромидов, которые широко применяются в мире в диапазоне плотностей 1.80-2.30г/см$^3$. Рассолы этих солей без твердой фазы за счет сохранения коллекторских свойств пласта обеспечивают повышение дебитов при различных операциях на 20-30%. Основным производителем бромидов в мире является Израиль, где бромиды получают путем извлечения брома из вод Мертвого моря.

По этому пути мы и пошли вместе с ВНИИйодобромом, используя воды залива Сиваш, в котором также содержался бром, правда, значительно меньшей концентрации. Тем не менее, нами была разработана технология получения безубыточных бромидов на опытно-промышленной установке (г.Саки) по ТУ 6-18-22-89-86.

Одна из первых партий бромидов плотностью 1.85г/см$^3$ была успешно применена при глушении фонтанирующий скважин на месторождении Тенгиз. Причем, скважину перед этим около двух лет не могли заглушить, и только с помощью бромидов она успешно была заглушена. В дальнейшем бромиды поставлялись на это месторождение для установки внутрискважинного оборудования.

Созданная с участием автора установка по производству бромидов работает и по настоящее время. Причем, выпускаемые соли брома для тяжелых рассолов полностью соответствуют международным стандартам.

Необходимо также отметить, что, так как наши работы отличались высоким техническим уровнем, ими заинтересовались в Китае и, я, как автор был приглашен для научных сообщений в Пекинский нефтяной учебный институт, где мною были прочитаны лекции по современным технологиям в области жидкостей и расклинивающих материалов для гидроразрыва.

По моему мнению, основные организационные мероприятия по импортозамещению в нефтяной и газовой промышленности должны быть следующие:

- резкое увеличение качества научно - исследовательских работ в нефтяных компаниях путем комплексного решения проблем;

- оплату за проведенные исследования жестко увязывать с практическими результатами при испытаниях на производстве;

- финансирование создания новых материалов, оборудования, инструмента и др. должно производиться нефтяными компаниями с соответствующими налоговыми скидками.

- повышение качества патентной защиты научно-технических разработок, для чего должна быть увеличена мера ответственности за нарушение патентных прав. С такими нарушениями сталкиваются многие изобретатели, а обращение в соответствующие органы с просьбой о привлечении виновных, как правило, малоэффективно по сравнению с нелегальной прибылью, которую получают правонарушители. Данную проблему с успехом решают в ряде зарубежных государств, в том числе бывших странах СНГ.

Г Л А В А I

# ЖИДКОСТИ ГЛУШЕНИЯ НА ВОДНОЙ ОСНОВЕ

## § 1. Общие требования к жидкостям глушения для ремонта скважин

Ускоренные темпы разработки нефтяных и газовых месторождений, широкое внедрение вторичных методов добычи, заводнение пластов, а также выход из строя со временем и обводнение определенной части действующего фонда скважин – все это приводит к росту объема ремонтно-восстановительных работ и, следовательно, требует совершенствования служб ремонта и внедрения новейших материалов и технологий.

Одним из важнейших этапов ремонта скважин является предупреждение перелива скважинной жидкости на устье. Для этих целей применяются следующие способы:

- глушение скважины жидкостью необходимой плотности;
- использование отсекателей пластов, устанавливаемых на устье или забое скважин;
- снижение пластового давления ограничением закачки воды в рядом расположенные скважины.

Механические отсекатели пластов в отечественной практике не нашли широкого применения, в частности, из-за отсутствия их надежных конструкций. Ограничение закачки нагнетаемых агентов, по промысловым данным ОАО «Юганскнефтегаз», сопровождается снижением добычи нефти в эксплуатационных скважинах, чревато выходом из строя погружных электронасосов, а также возможностью замораживания водоводов в зимний период.

Способ глушения скважин жидкостью необходимой плотности наиболее прост, надежен и экономичен. Глушение скважин представляет собой комплекс мероприятий по выбору, приготовлению и закачке в скважину специальных жидкостей, обеспечивающих безопасное и безаварийное проведение ремонтных работ.

Рациональный выбор жидкости глушения (ЖГ) осуществляется с учетом горно-геологических и технических условий работы скважин, что способствует разработке различных мероприятий по предупреждению таких осложнений, как поглощение ЖГ продук-

тивным пластом, нефтегазопроявления, снижение продуктивности скважин в послеремонтный период, коррозионное разрушение подземного оборудования и др.

В процессе ремонта скважин ЖГ вступает в контакт с продукцией скважины, минералами горных пород, слагающих продуктивный горизонт, флюидами пласта, специальными материалами и технологическими жидкостями, используемыми при проведении ремонтных работ, а также с поверхностью обсадных и насосно-компрессорных труб (НКТ) и элементами насосного оборудования.

Одним из наиболее важных мероприятий при выборе жидкости глушения является сохранение коллекторских свойств продуктивного пласта. В соответствии с многочисленными экспериментальными данными, снижение естественной проницаемости коллектора для нефти происходит вследствие его внутрипоровой кольматации при воздействии технологических жидкостей за счет следующих микропроцессов:

- набухание глинистых минералов, содержащихся в породе коллекторов;
- блокирующее действие воды, обусловленное капиллярными и поверхностными явлениями, происходящими в поровом пространстве в результате взаимного вытеснения несмешивающихся жидкостей;
- образование в пласте стойких водонефтяных эмульсий;
- образование в поровом пространстве нерастворимых осадков в результате взаимодействия фильтратов и пластовых флюидов;
- закупоривание пор твердыми частицами, проникающими в пласт вместе в фильтратом (жидкой фазой).

Дополнительной причиной можно считать образование пристенных слоев жидкости на поверхности зерен горных пород, уменьшающих проходное сечение поровых каналов. Степень влияния каждой из перечисленных причин определяется конкретными условиями.

В общем виде жидкость глушения должна отвечать следующим требованиям:

- иметь плотность, обеспечивающую необходимое противодавление на пласт;
- максимально сохранять коллекторские свойства продуктивного пласта;
- быть технологичной в приготовлении и использовании;

- не оказывать коррозионно-агрессивного воздействия на обсадные трубы и технологическое оборудование;

- не влиять на показатели геофизических исследований в скважине;

- не ухудшать коллекторские свойства продуктивных пластов при проведении перфорационных работ;

- быть совместимой с другими технологическими жидкостями, используемыми при ремонте скважины;

- быть термостабильной в конкретных условиях ее применения;

- иметь технологические свойства, регулируемые в широком диапазоне горно-геологических условий эксплуатации скважин;

- быть взрыво- и пожаробезопасной.

Все жидкости глушения условно делят на две группы: на углеводородной и водной основе. Первая группа включает в себя товарную или загущенную нефть, известково-битумные растворы и обратные эмульсии с содержанием водной фазы до 70%.

Во вторую группу входят пены, пресные и пластовые воды, растворы минеральных солей, глинистые растворы, системы с конденсированной твердой фазой (гидрогели), прямые эмульсии.

Существующее разнообразие технологических жидкостей глушения на водной основе плотностью от долей единицы (пены) до 2300 кг/м$^3$ (растворы бромидов), как содержащих твердую фазу, так и без нее, позволяет в каждом конкретном случае подобрать экономически выгодную, взрыво- и пожаробезопасную жидкость глушения, оказывающую минимальное загрязняющее действие на продуктивный пласт, способствующую скорейшему и эффективному освоению скважины в послеремонтный период.

## § 2. Пены. Пресные и пластовые воды

На месторождениях, имеющих аномально низкие пластовые давления (АНПД), или находящихся на поздней стадии разработки, глушение предназначенных для ремонта скважин водными системами с плотностью, превышающей 1000 кг/м$^3$, часто сопровождается их поглощением в значительных объемах. При этом существенно снижается продуктивность скважин в послеремонтный период, увеличиваются стоимость и сроки проведения ремонтных работ.

Максимальной эффективностью при глушении скважин на таких месторождениях обладают пены.

Пена - это устойчивая смесь жидкости и газа. Чтобы сделать смесь устойчивой, применяются поверхностно-активные вещества, которые концентрируясь на поверхности раздела газ-жидкость, стабилизируют поверхность пузырька и препятствуют коалесценции. Свойства пен подробно описаны в главе V, посвященной жидкостям для гидроразрыва пластов. В этом параграфе рассмотрены различные по составу вспененные системы и способы их применения при глушении скважин.

Наиболее перспективным для глушения скважин с пластовым давлением ниже гидростатического является способ и технология глушения с применением трех- и двухфазных пен [1]. Применение трехфазных пен предполагает снижение (или полное устранение) репрессии на продуктивный пласт путем регулирования плотности пены и снижение интенсивности поглощения (или полное его отсутствие) путем регулирования структурно-механических свойств пены. В результате предотвращения поглощения пены продуктивным пластом достигается сохранение его естественной проницаемости.

В состав двухфазных пен входят вода, ПАВ – пенообразователь и стабилизатор из группы водорастворимых полимеров, а в состав трехфазных пен дополнительно вводится высокодисперсная твердая фаза.

Наиболее эффективным пенообразованием характеризуются: ПО-1Д, «Прогресс», ДС-РАС, сульфонол, КЧНР (анионные) при концентрации до 1%, а также ОП-10 (неионный) 1,5-2,0 % концентрации. В качестве реагентов-стабилизаторов (структурообразователей) используются КМЦ и ММЦ (концентрация 0,5-1,0%). Устойчивость пенных систем значительно повышают гидрофильные мелкодисперсные стабилизаторы. При этом бентонит, в сравнении с мелом и вспученным вермикулитом, обеспечивает большую устойчивость пены. Например, 5%-ная добавка бентонита повышает стабильность пены в 10 раз, а 10%-ная – в 50 раз.

В процессе глушения газовых и газоконденсатных скважин необходимо учитывать, что метанол, закачиваемый в скважину в целях предупреждения гидратообразования, а также электролиты значительно снижают устойчивость пен, поэтому их следует предварительно удалять с забоя скважин.

А.П.Агишевым с соавтором описан промысловый эксперимент по глушению скважины трехфазной пеной на Шебелинском газовом месторождении. Полученная пена на основе воды, бентонитового глинопорошка (5%), сульфонола (1%) и природного газа имела кратность 18-20 и плотность 0,65-0,70 г/см$^3$. Перед закачкой пены в затрубное пространство подавали 3 м$^3$ воды, содержащей 0,2% ОП-10. Плотность пены во времени возрастала от устья к забою до 950 кг/м$^3$. Однако поглощения ее пластом не наблюдалось. Через 12 суток пена начала разрушаться, появилось газопроявление. Скважина была сразу подключена к промысловому коллектору. Продуктивность ее после освоения возросла. Авторы объясняют это дополнительной очисткой забоя от пластовой воды и твердой фазы при движении пены к устью скважины.

Известна жидкость глушения газовых скважин, имеющая плотность 0,90-0,96 г/см$^3$ и состоящая из водного раствора КМЦ с добавлением сульфонола и извести-пушонки. Обладая условной вязкостью 780-960 с, водоотдачей 4 см$^3$/30 мин. и значениями СНС=0÷1,5/1,5÷3 дПа, жидкость способствует сохранению естественной проницаемости продуктивного пласта и сокращению сроков освоения скважин за счет отсутствия ее фильтрации в пласт. Промышленное применение этой жидкости глушения подтвердило ее эффективность.

Для глушения газовых скважин разработана жидкость, обладающая повышенной вязкостью, ограничивающей ее проникновение в продуктивный пласт. Жидкость глушения содержит водный раствор КМЦ, ПАВ (неонол П12-14/2), технический глицерин и моноэтаноламид. Плотность жидкости глушения изменяется в пределах 200÷1120 кг/м$^3$, а вязкость регулируется в широких пределах разбавлением смеси водой. При освоении скважины жидкость легко извлекается обычной промывкой водным раствором ПАВ и продувкой газом.

В качестве жидкости глушения может быть использована смесь химически осажденного мела, КМЦ, воды, минеральной соли, а также сульфонола и щелочи. Указанная жидкость обладает невысокой вязкостью, повышенной стабильностью и эффективностью при последующей солянокислотной обработке пласта. Чем выше концентрация соли, тем значительнее стабилизирующее действие на нее сульфонола. Технология приготовления системы включает растворение в воде сульфонола и щелочи с последующей

добавкой соли и КМЦ, выдерживание смеси в течение суток для гидратации полимера (при нагреве до 70°С процесс ускоряется) и введение мелового порошка. Область применения такой жидкости глушения – терригенные коллекторы с карбонатностью не более 15% и проницаемостью не выше 2 мкм$^2$.

В отечественной и зарубежной практике на месторождениях с пластовым давлением, близким к гидростатическому, в качестве жидкости глушения используют обычную техническую воду, сточные воды плотностью 1080-1120 кг/м$^3$, получаемые в результате подготовки пластовой продукции добывающих скважин, пластовые воды плотностью до 1190 кг/м$^3$ и морскую воду. Применение воды в качестве жидкости глушения обычно приводит к снижению продуктивности пласта.

Постепенное снижение продуктивности добывающих скважин в результате их многократного глушения водными системами носит, как правило, асимптотический характер и начинается непосредственно после ввода в разработку месторождений, отличаясь для различных нефтедобывающих регионов лишь количественными показателями.

Анализ данных по месторождениям ПО «Пермнефть» показывает, что коэффициент продуктивности скважин ($К_{пр}$), заглушенных пресной водой, снижается в 2-5 раз, первоначальные значения $К_{пр}$ восстанавливаются только через 3-5 месяцев непрерывной эксплуатации.

Исследования В.Т.Питкевича с соавторами на керновом материале продуктивных горизонтов Самотлорского, Советского, Мегионского, Усть-Балыкского, Федоровского и Варьеганского месторождений показали их высокую чувствительность к воздействию пресных вод. Результаты исследований, представленные на рис.1.1, свидетельствуют об изменении проницаемости образцов при последовательной прокачке вод различной минерализации.

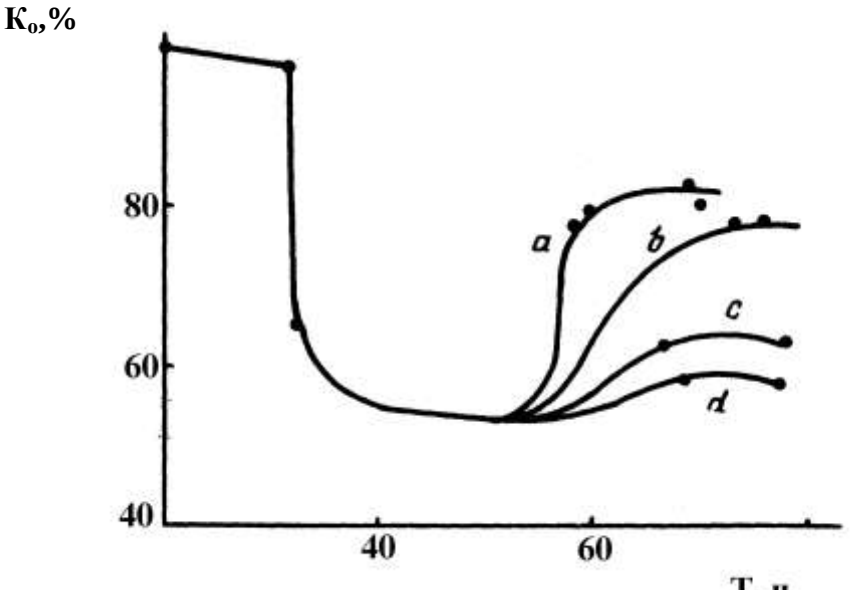



Рис. 1.1. Изменение газопроницаемости водонасыщенных кернов при последовательной прокачке пластовой, пресной и пластовой воды:
а – 1,5 мкм$^2$; в – 1,0 мкм$^2$; с – 0,45 мкм$^2$; d –0,1 мкм$^2$

Промысловые исследования, выполненные на 21 скважине ОАО «Татнефть» [2], показали, что время освоения скважин после глушения водой составляет около 3 сут., а их выход на режим, предшествующий глушению, продолжается 30-45 сут., при этом дебит по жидкости на 10-20% ниже исходного.

Данные по скважинам месторождений ОАО «Башнефть» свидетельствуют о снижении коэффициента продуктивности ($К_{пр}$) после глушения пластовыми водами на 10-20% с устойчивой тенденцией роста степени обводненности продукции скважин [3].

Несколько снижает отрицательное влияние водных ЖГ на пласт использование поверхностно-активных веществ (ПАВ) и полиакриламида (ПАА) [4]. Результаты работы скважин после их глушения этими системами приведены в табл. 1.1.

Таблица 1.1

| Номер скважины | Жидкость глушения | Депрессия, МПа | Дебит, м$^3$/сут | | Содержание воды, % | Коэффициенты | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | жидкость | нефть | | продуктивности м$^3$/(мПа сут) | проницаемости, мкм$^2$ |

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 4171 | - | 5,48 | 22 | 10,8 | 51 | 4,5 | 0,268 |
| | Пластовая вода | 5,81 | 25 | 9,0 | 64 | 4,3 | 0,290 |
| 4194 | - | 5,77 | 24 | 2,6 | 89 | 4,2 | 0,123 |
| | Пластовая вода | 5,33 | 21 | 2,3 | 89 | 3,9 | 0,116 |
| 4171 | - | 5,48 | 22 | 10,8 | 51 | 4,5 | 0,268 |
| | Пластовая вода + 0,55% ОП-10 | 4,69 | 25 | 9,0 | 64 | 5,3 | 0,358 |
| 4194 | - | 5,77 | 24 | 2,6 | 89 | 4,2 | 0,123 |
| | Пластовая вода + 1% ОП-10 | 4,32 | 23 | 1,84 | 92 | 5,3 | 0,158 |
| 3060 | - | 5,17 | 18 | 10,5 | 42 | 3,5 | 0,086 |
| | Пластовая вода + 0,3% ОП-10 | 4,86 | 20 | 9,4 | 42 | 4,4 | 0,090 |
| | Пластовая вода + 0,3% ПАА | 4,03 | 21 | 9,45 | 55 | 5,2 | 0,106 |

Из табл. 1.1 следует, что при глушении пластовой водой обводненность добываемой продукции увеличивается у скважин, начальная обводненность которых была менее 60%. При большей начальной обводненности продукции скважин влияние жидкости глушения на рабочие характеристики скважин выравнивается.

## § 3. Буровые растворы

Несмотря на относительную дешевизну и доступность, глинистые растворы наименее подходят для ремонта и глушения скважин, так как могут вызвать такое резкое снижение их продуктивности, что затраты на продолжительное освоение превысят стоимость бурения. Анализ данных показал, что во всех случаях контакт глинистого раствора с поровой средой продуктивного пласта приводит к снижению эксплуатационных свойств последнего за счет комплексного воздействия твердой фазы и фильтрата бурового раствора.

Исследования на искусственно приготовленных и естественных кернах продуктивных горизонтов (песчаников) в широком диапазоне проницаемостей показали, что твердая фаза проникает в глубь пористой среды не более, чем на 40 мм. В трещины твердые частицы могут проникать на несколько десятков сантиметров. Проникновение происходит при любых значениях абсолютной прони-

цаемости коллектора, однако большая степень кольматации соответствует большей его исходной проницаемости.

Опыты В.Т.Алекперова и В.А.Никишина, проведенные с использованием металлокерамических колец, насыщенных дистиллированной водой, при прокачке через них бурового раствора с перепадом давления 0,5 МПа позволили получить зависимость степени кольматации от проницаемости образцов (рис.1.2). Было установлено, что независимо от перепада давления и исходной проницаемости наиболее интенсивная кольматация происходит в течение первых 3 ÷ 5 минут и практически заканчивается через 15 минут. Эти выводы были подтверждены при исследовании образцов пород, изготовленных из кернов продуктивных пород проницаемостью 0,0026 ÷ 2,35 мкм$^2$ [5]. Отмечено снижение проницаемости почти в 3 раза.

Наиболее интенсивная кольматация наблюдается при проницаемости пород выше 0,1 мкм$^2$, что объясняется зависимостью степени кольматации от соотношения размеров пор и твердых частиц [ 6 ].

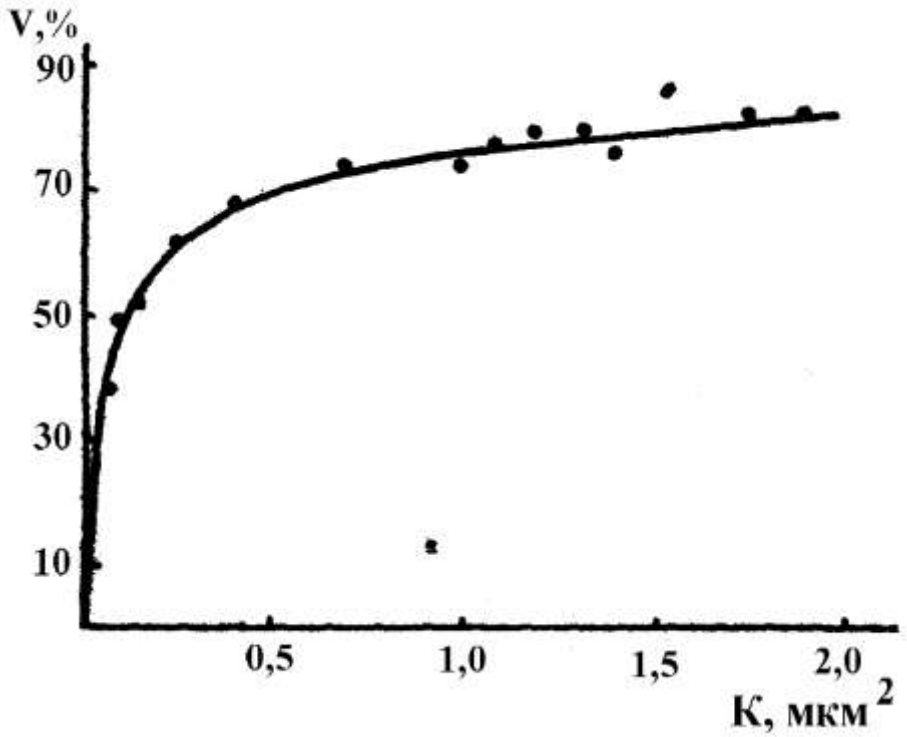



Рис.1.2. Изменение степени кольматации металлокерамических колец в зависимости от их проницаемости при прокачке бурового раствора

Рис.1.3. Изменение продуктивности скважины и проницаемости ПЗП от глубины ее кольматации (по Тутлу и Бэркману)

По зарубежным данным, чем значительнее глубина кольматации ПЗП, тем интенсивнее происходит снижение проницаемости пласта и продуктивности скважины (рис.1.3).

Степень кольматации пород зависит от состояния поверхности поровых каналов. В нефтенасыщенных образцах горных пород в отличие от водонасыщенных, закупоривающее действие глинистых растворов минимально.

Установлено, что частицы традиционно используемых утяжелителей неглубоко проникают в породу, однако вызывают ее закупорку на 75-100%, одновременно ускоряя процесс кольматации.

Химические реагенты и добавки, которыми обрабатывают буровой раствор при строительстве скважин, также влияют на проницаемость ПЗП [7]. Эти реагенты сольватируют, флокулируют или диспергируют частицы твердой фазы, образуют гели и суспензии, обеспечивают молекулярно-глобулярную (в низкопроницаемых породах), полидисперсную или объемную кольматацию.

Твердая фаза буровых растворов вызывает необратимую кольматацию коллектора [8]. Наибольшее влияние в этом случае оказывает барит, поскольку его невозможно удалить из пор химическим растворением. За счет некоторого размыва фильтрационной корки и зоны кольматации потоками флюида из пласта проницаемость может увеличиться в несколько раз, но она все же будет значительно ниже естественной проницаемости коллектора.

При использовании в качестве жидкости глушения глинистого раствора в продуктивный пласт проникает его фильтрат, количество которого определяется прежде всего проницаемостью фильтрационной корки (если она есть) на поверхности фильтрации, а также проницаемостью пласта. Исследования с использованием естественных кернов месторождений Башкирии, проведенные В.А.Трофиловым на установке, моделирующей забойные условия, показали, что чем меньше исходная проницаемость коллектора, тем меньшее количество фильтрата бурового раствора проникает в пласт. Одновременно было установлено, что минимальная степень извлечения фильтрата у пород с низкой и средней проницаемостью. Максимальный вынос фильтрата даже у высокопроницаемых (0,5 мкм$^2$) пород, не превышает 80%.

По данным М.Л.Сургучева, на месторождениях Западной Сибири и Мангышлака после 1-5 месяцев воздействия глинистого раствора на пласт глубина проникновения достигает 8 м. Объем фильтрата, внедрившегося в пласт за тот же период, превышает 5 м$^3$ на 1 метр эффективной толщины пласта. Показано, что за 2 суток контакта глинистого раствора, имеющего водоотдачу 8-10 см$^3$/30мин, фильтрат проникает в продуктивный пласт на глубину 2-3 м в количестве 1,5-2,5 м$^3$ на 1 метр эффективной толщины. В результате этого проницаемость в приствольной зоне добывающих скважин ниже, чем в удаленной зоне. В частности, на Самотлорском месторождении она ниже в 1,6÷22,6 раза. Радиус зоны со сниженной проницаемостью изменяется от 6,5 до 13,6 м.

При глушении буровым раствором скважин пермо-карбоновой залежи Усинского месторождения ОАО «Коминефть» средний расход жидкости глушения превышал требуемый на 44% за счет ее интенсивной утечки в трещиноватый коллектор, время освоения составляло 3-6 сут. При этом на ряде скважин (около 30%) выполнялись повторные глушения из-за снижения динамического уровня скважинной жидкости до отметок ниже допустимых для работы погружных насосов и выхода их из строя.

Таким образом, проведенный анализ технологий глушения скважин с использованием буровых (глинистых) растворов позволяет сделать заключение об их отрицательном влиянии на продуктивные пласты, которое выражается в значительном и необратимом снижении проницаемости гранулярных и особенно трещиноватых коллекторов.

## § 4. Растворы минеральных солей

В группе жидкостей глушения на водной основе ведущая роль принадлежит водным растворам минеральных солей, или чистым рассолам, не содержащим твердой фазы. При их использовании из комплекса причин, вызывающих снижение проницаемости продуктивного пласта, часто исключается необратимая, неуправляемая кольматация пор твердыми частицами.

В табл.1.2 приведены состав и максимальные значения плотности чистых рассолов, используемых для глушения.

Таблица 1.2

| Электролиты | Максимальная плотность рассолов, кг/м$^3$ |
|---|---|
| $NH_4Cl$ | 1070 |
| $KCl$ | 1170 |
| $NaCl$ | 1200 |
| $MgCl_2$ | 1300 |
| $KBr$ | 1370 |
| $CaCl_2$ | 1400 |
| $NaBr$ | 1510 |
| $K_2CO_3$ | 1550 |
| $CaBr_2$ | 1820 |
| $ZnBr_2$ | 2300 |
| $NaCl+Na_2CO_3$ | 1200 - 1270 |
| $NaCl+CaCl_2$ | 1200 - 1400 |
| $NaCl+NaBr$ | 1200 - 1510 |
| $CaCl_2+CaBr_2$ | 1400 - 1810 |
| $CaBr_2+NaBr_2$ | 1800 - 2300 |
| $CaCl_2+CaBr_2+ZnBr_2$ | 1800 - 2300 |

Для глушения скважин с пластовым давлением, близким к гидростатическому, наиболее широко применяется раствор хлористого натрия, который получают из добывающих соль скважин и скважин для сброса отходов, из морской воды, соляных шахт. При плотности таких рассолов более 1080 кг/м$^3$ практически предотвращается набухание глинистых минералов. Хлористый калий обычно добавляют к хлористому натрию для более надежного предотвращения гидратации пластовых глин. Оптимальной является концентрация 1-3%.

В ОАО «Юганскнефтегаз» имеется опыт по приготовлению жидкости глушения на основе калийсодержащего отхода производ-

ства (хлоркалий-электролит). Плотность насыщенного раствора этой соли составляет 1190 кг/м$^3$, температура кристаллизации 2°С, что затрудняет приготовление и использование жидкости глушения в условиях низких температур. При плотности раствора хлоркалий-электролита 1100-1150 кг/м$^3$ кристаллизация в нем наступает при (-1) - (-7)°С. Другой серьезный недостаток соли - значительное содержание (более 3%) нерастворимых в воде твердых частиц - примесей.

На предприятиях Западной Сибири применяются водные растворы бишофита (кристаллогидрата хлорида магния) ГОСТ 7759-73. С использованием этой хорошо растворяющейся соли можно получить жидкость глушения плотностью до 1300 кг/м$^3$. Однако раствор бишофита такой плотности имеет температуру кристаллизации около 3°С, что затрудняет его приготовление и применение в условиях Севера. Раствор бишофита плотностью 1250 кг/м$^3$ имеет точку кристаллизации ниже -16°С. Коэффициент набухаемости глин в нем меньше, чем у раствора хлорида кальция, а значения pH = 5÷6. При смешивании раствора с пластовыми водами любой степени минерализации и ионного состава отсутствует образование нерастворимых осадков.

Бромид калия применяется для глушения скважин, эксплуатирующих пласты, чувствительные к ионам кальция, так как при смешивании с водами, содержащими ионы сульфата и бикарбонатов, он не вызывает образования осадков. Раствор бромида натрия предназначен для пластов, воды которых имеют большое содержание сульфатов, сульфитов, бикарбоната и фторида.

Для скважин с повышенным пластовым давлением основным является водный раствор хлористого кальция. Плотность такого рассола может достигать 1400 кг/м$^3$, однако кристаллизация в жидкости начинается уже при 13°С. Рассол с плотностью 1300 кг/м$^3$ кристаллизуется при температуре около -51°С, что обусловливает его широкое применение при ремонте скважин.

Анализ геолого-промыслового материала, проведенный Валеевым Ш.И. с соавторами в ОАО «Башнефть», показал, что глушение раствором хлористого кальция с плотностью 1360 кг/м$^3$ сопровождается снижением добычи нефти в среднем на 2 т/сут (по данным на 41 скважине). Дополнительные лабораторные и промысловые исследования свидетельствуют о снижении коэффициента

восстановления проницаемости кернового материала на 13÷30% и коэффициента продуктивности скважины на 22,4% после воздействия на них указанной жидкости глушения.

Несколько снижает отрицательное влияние растворов хлористого кальция добавление в них поверхностно-активных веществ. В табл.1.3 приведены промысловые данные по глушению двух скважин растворами хлористого кальция с добавлением ПАВ (ОП-10 и сепарол-25) и без них. Коэффициент продуктивности скважин при добавлении в жидкость глушения ПАВ возрастает на 2 - 17%.

Таблица 1.3

| Номер скважины | Жидкость глушения | Депрессия, МПа | Дебит, $м^3$/сут | | Содержание воды, % | Коэффициенты | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | жидкость | нефть | | продуктивности $К_{пр}$, $м^3$/(мПа сут) | проницаемости, $мкм^2$ |
| 4171 | - | 5,48 | 22 | 10,8 | 51 | 4,5 | 0,268 |
| | $CaCl_2$ | 5,96 | 25 | 10,0 | 60 | 4,1 | 0,236 |
| | $CaCl_2$ + 0,5% сепарол-25 | 5,82 | 28 | 11,5 | 59 | 4,8 | 0,316 |
| 4117 | - | 3,73 | 20 | 3,6 | 82 | 5,3 | 0,286 |
| | $CaCl_2$ + 0,5% ОП-10 | 4,73 | 26 | 2,3 | 91 | 5,4 | 0,290 |

На большинстве месторождений страны основной метод интенсификации добычи нефти - заводнение. Пластовое давление в эксплуатационных скважинах или в рядах скважин, расположенных близко к нагнетательным, часто превышает первоначальное. При расширении и учащении заводнения число таких скважин растет. При проведении ремонта скважины необходимая плотность жидкость глушения должна превышать ту, которую можно обеспечить раствором хлористого кальция. Для повышения эффективности глушения скважин, в том числе с повышенным пластовым давлением, М.Г. Газимовым с соавторами было предложено использовать растворы плотностью до 2500 кг/$м^3$: хлорид натрия и кальция, хлорид цинка, смесь хлорида и бромида кальция, растворы хроматов и полихроматов, а также их смеси, растворы фосфорнокислых солей.

Зариповым С.З. с соавторами были проведены исследования по разработке жидкости глушения на основе фосфорнокислых солей и их кристаллогидратов. Например, используя трикалийфосфат, можно получить растворы плотностью 1600 кг/$м^3$ при температуре

25°С. При повышении температуры и смешении калиевых и натриевых солей можно получить рассолы большей плотности. При нагреве воды до 35°С и дополнительном введении трикалийфосфата получается жидкость глушения плотностью до 1700 кг/м$^3$. Жидкости глушения на основе фосфорнокислых солей не нашли широкого промышленного применения из-за их невысокой плотности в условиях низких температур, сложности приготовления, а также возможности образования твердого осадка при контакте с минерализованными пластовыми водами.

За рубежом практически все рассолы плотностью выше 1400 кг/м$^3$ представлены растворами бромосодержащих солей. Наиболее широко используется бромид кальция. В США он производится в виде раствора плотностью 1700 кг/м$^3$ или 95,5% концентрата (0,5% - вода гидратации). При плотности 1700 кг/м$^3$ раствор бромида кальция имеет температуру кристаллизации -13,3°С, значения pH = 7, динамическую вязкость 8 мПа·с при 21°С.

В интервале плотности 1400 ÷ 1810 кг/м$^3$ чаще всего используются рассолы на основе хлорида и бромида кальция. Добавка хлорида кальция увеличивает плотность базовой жидкости, снижает ее стоимость. Плотность рассола уменьшается введением раствора хлорида кальция плотностью 1360 кг/м$^3$, а увеличивается с помощью гранулированного или хлопьевидного хлорида кальция. Насыщенные рассолы смеси этих солей плотностью 1810 кг/м$^3$ имеют температуру кристаллизации 18°С. Растворы на основе бромида кальция по коррозионной активности аналогичны растворам хлорида кальция и обладают преимуществом перед растворами хлорида цинка.

В США для 2 - 5% скважин требуются рассолы плотностью выше 1810 кг/м$^3$. При плотности до 2300 кг/м$^3$ применяются рассолы, основным компонентом которых является бромид цинка. Добавляя в него концентрат бромида кальция, можно получить рассол с максимальной плотностью 2380 кг/м$^3$. Такой раствор при плотности 2300 кг/м$^3$ имеет температуру кристаллизации - 10°С, значения pH=4 и динамическую вязкость 27 мПа·с при 21°С.

Более дешевый раствор плотностью до 2300 кг/м$^3$ можно получить на основе солей хлорида и бромида кальция, а также бромида цинка. Они имеют значения pH = 4÷6 и кристаллизуются при температурах от –34 до +21°С в зависимости от ионного состава.

Чем больше содержание бромида и хлорида кальция, тем выше температура кристаллизации и дешевле раствор.

Среди жидкостей глушения на водной основе выделяется группа безглинистых растворов с конденсированной твердой фазой (гидрогелевые растворы). Тиксотропная структура этих растворов создается высокоактивной (коллоидной) дисперсной фазой, которая конденсируется непосредственно в жидкости. Например, обработка щелочью водного раствора хлорида магния сопровождается образованием нерастворимого основания - гидроксида магния, обладающего хорошо развитой активной поверхностью. Процесс структурообразования зависит от интенсивности перемешивания и наличия инертных частиц (затравки).

В качестве основы гидрогелевого раствора предлагается использовать пластовые воды Кункурского яруса Оренбургского газоконденсатного месторождения (ОГКМ). Отработаны составы на базе хлорида магния, асбеста марки М-6 (затравки); способ гидролиза, технология приготовления с использованием гидромешалки. Увеличение вязкости геля достигается введением каустической соды, асбестовой крошки или крахмального реагента. С целью снижения загрязнения продуктивного пласта предлагается вводить в гель ПАВ с пеногасителем [10].

Для глушения газовых скважин, склонных к поглощению жидкости, разработана разновидность гидрогелевого раствора, в которой в качестве затравки используют негашеную известь [11]. Жидкой основой этого раствора является пластовая вода ОГКМ хлормагниевого типа. Для практического применения рекомендуется добавка извести в количестве 3-10% от массы состава. Структурные свойства системы обеспечивают дополнительно вводимые в нее мелкодисперсные наполнители любого химического состава. Улучшению освоения скважин после ремонта способствует добавка неионогенных ПАВ.

Растворы на основе формиатов [12] обладают свойствами, которые во многих отношениях значительно превосходят свойства таких их предшественников, как хлорид и бромид кальция. Для сравнения раствора формиата натрия, приготовленного по рецептуре ОАО НПО «Бурение», с предшествующими системами проведен комплекс лабораторных исследований.

В частности, была выполнена сравнительная лабораторная оценка влияния раствора формиата натрия, растворов хлоридов ка-

лия, натрия и кальция на набухание глинистых минералов пласта. Исследования проводятся в соответствии с РД 39-2-893-82 «Методика оценки ингибирующих свойств буровых растворов». Степень ингибирующего влияния оценивается по величине показателя увлажняющей способности $П_о$. Результаты представлены в табл.1.4. Как видно из табл.1.4, величина $П_о$ у раствора на основе формиата натрия соизмерима с увлажняющей способностью общепринятого ингибитора - хлористого калия - и значительно превосходит $П_о$ остальных растворов.

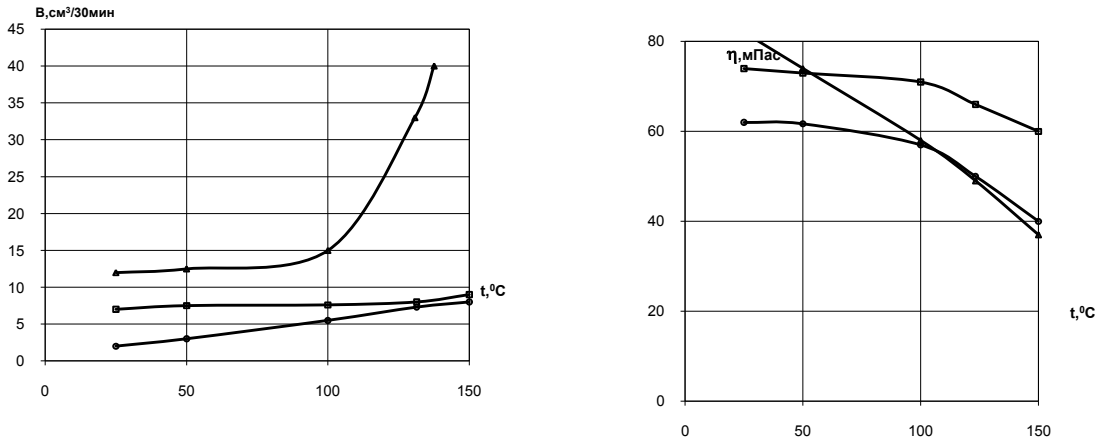
Таблица 1.4

| Раствор | $П_о$ (см/ч) при плотности раствора, кг/м$^3$ | | |
|---|---|---|---|
| | 1100 | 1200 | 1300 |
| Хлорид калия | 1,75 | - | - |
| Хлорид натрия | 3,10 | 1,54 | - |
| Формиат натрия | 1,88 | 1,36 | 0,7 |
| Хлорид кальция | 6,90 | 2,30 | 1,5 |

Выполнена сравнительная оценка коррозионной активности формиата натрия, хлоридов кальция, магния и бромида кальция, которая проводится гравиметрическим методом по потере веса металлических образцов. В качестве испытуемых пользуются образцы-купоны размером 30x10x3 мм, вырезанные из обсадных труб марки прочности «Д» - основного металла эксплуатационных колонн и насосно-компрессорных труб. Результаты приведены в табл.1.5. Скорость коррозии у формиата натрия значительно ниже, чем у других растворов и не превышает установленного значения 0,125 мм/год.

Таблица 1.5

| Наименование жидкости на водной основе | Скорость коррозии (мм/год) при t=100°C | | |
|---|---|---|---|
| | 3 суток | 14 суток | 30 суток |
| Формиат натрия | 0,065 | 0,037 | 0,008 |
| Хлорид кальция | 0,090 | 0,048 | 0,016 |
| Хлорид магния | 0,280 | 0,094 | 0,060 |
| Бромид кальция | 0,357 | 0,080 | 0,053 |




−□− КМЦ; —о Унифлок; -Δ- КМК

Рис. 1.4. Зависимость эффективной вязкости и водоотдачи загущенных растворов формиата натрия от температуры.

Представленные на рис. 1.4 данные свидетельствуют о термостабильности растворов формиата натрия, загущенных реагентами КМЦ, Унифлок, КМК. Величина водоотдачи растворов при 100-150°С не превышает 10 см$^3$, вязкость снижается незначительно.

Для определения влияния раствора на основе формиата натрия на коллекторские свойства пласта проведены эксперименты на естественных кернах, представленных песчаниками с проницаемостью 0,050 мкм$^2$ и содержанием глин 10%, и искусственных кернах проницаемостью 0,250 мкм$^2$.

На основании полученных данных определен радиус проникновения жидкости ($R_ф$), средний коэффициент восстановления проницаемости ($\beta_{ср}$) и итоговый показатель – параметр ОП, характеризующий степень снижения потенциальной продуктивности скважин (табл.1.6). Во всех случаях этот параметр приблизительно одинаков и находится в пределах 93-98%.

Таблица 1.6

| Состав раствора | Проницаемость, мкм$^2$ | Пористость, д.ед. | $R_ф$, м | $\beta_{ср}$, д.ед. | ОП, д.ед |
|---|---|---|---|---|---|
| Рецептура 1 | 0,054 | 0,25 | 0,117 | 0,97 | 0,98 |
| Рецептура 2 | 0,250 | 0,38 | 0,364 | 0,91 | 0,93 |

Кроме того, разработанная жидкость при взаимодействии с пластовыми водами любого типа (хлоркальциевого, гидрокарбонатнонатриевого и т.д.) не образует осадка.

Относительно низкая стоимость, высокая морозостойкость (минус 30°С), возможность повторного применения, низкая токсичность, устойчивость к сероводородной агрессии, а также совместимость с традиционно используемыми на промыслах полимерами увеличивают технологическую область применения растворов на основе формиата натрия.

## § 5. Полимерные системы. Кольматанты

Описанные в предыдущем разделе чистые рассолы могут стать причиной осложнений, связанных с их интенсивным поглощением в пласт. Предотвратить загрязнение пласта в результате физико-химического взаимодействия жидкости глушения с породой или пластовыми флюидами можно только путем снижения до минимума фильтрационных потерь и поглощения жидкости [ 13 ].

Фильтрационные свойства чистых рассолов регулируются следующими способами:

- снижением плотности жидкости для уменьшения гидростатического давления на пласт;
- увеличением вязкости жидкости добавкой полимерных загустителей;
- введением твердых частиц - кольматантов - для временной закупорки пор продуктивного пласта.

Полимерные системы в зависимости от типа применяемого полимера могут быть тиксотропными и нетиксотропными. Нетиксотропные жидкости глушения обладают повышенной вязкостью, но не способны к гелеобразованию. Их применение ограничено лишь необходимостью повысить выносящую способность жидкости при циркуляции. Тиксотропные жидкости глушения характеризуются значительной вязкостью и структурированностью, что позволяет им удерживать во взвешенном состоянии твердые частицы длительное время после прекращения циркуляции жидкости.

К загустителям, регулирующим вязкость рассолов, предъявляются следующие требования:

- не терять свои свойства в присутствии электролитов или при загрязнении жидкости;

- при воздействии на пласт классическими методами (кислотная обработка и др.) легко растворяться в порах пласта и на забое скважины;

- вязкость раствора не должна изменяться с увеличением температуры [11].

Повышение вязкости рассолов обеспечивается добавлением следующих природных и синтетических органических коллоидов:

- крахмалы – полисахариды, выделенные из картофеля, риса, пшеницы, кукурузы, частично растворимые в воде, но недостаточно термостойкие;

- карбоксиметилцеллюлоза (КМЦ) – производные целлюлозы, различающиеся по степени полимеризации, концентрации и чистоты. КМЦ менее чувствительна к температуре, не подвергается ферментации, ее эффективность снижается с увеличением минерализации жидкости;

- карбоксиметилгидроксиэтилцеллюлоза (КМГЭЦ) и гидроксиэтилцеллюлоза (ГЭЦ) – производные целлюлозы, которые растворимы в 15%-ной НС1;

- биополимеры – образуются при бактериальной ферментации гидрата углерода, растворимы в пресной и соленой воде, дают взвешенные коллоиды;

- резины – полимеры натуральной резины, практически не используются из-за необходимости просеивания и значительного негативного влияния на пласт;

- синтетические полимеры –полиакриламид (ПАА), полиаксиэтилен (ПОЭ) обладают хорошей загущающей способностью.

Для всех типов полимерных загустителей чистых рассолов существуют реагенты-деструкторы, способствующие восстановлению эксплуатационных качеств продуктивных пластов. Деструкторами являются реагенты-окислители, генераторы свободных радикалов, кислоты. При использовании первых двух типов деструкторов (например, гипохлорид и персульфат) необходимо соблюдать особую осторожность, чтобы не допустить образования брома. Деструкторами растворов ГЭЦ в воде и растворе поваренной соли также являются ферменты целлюлозы. При выборе деструкторов предпочтение отдается соляной кислоте, особенно в тех случаях, когда планируется повторное использование жидкости. При использовании ферментов в качестве деструкторов повторное загущение невозможно.

Полимеры, регулирующие вязкость пресной воды, по их термостойкости располагаются следующим образом: ПАА, КМЦ-600, серогель Е-55, МЦ-65. Деструкция метилцеллюлозы (МЦ) начинается уже при 50°С. Минерализация воды влияет на реологические свойства полимерных растворов. Наличие солей в них приводит к частичной нейтрализации зарядов полимера, сворачиванию молекул, резкому снижению вязкости жидкости. Установлено, что 10-20%-ные водные растворы хлористого натрия снижают термостойкость КМЦ-600, что проявляется в резком падении вязкости растворов при температурах выше 50°С. В этих температурных условиях из рассмотренных реагентов можно использовать только ПАА.

Изменение вязкости растворов хлористого кальция зависит от устойчивости полимеров к агрессии ионов кальция и способности образовывать с ними нерастворимые соединения. Полимеры типа КМЦ не обладают устойчивостью к двухвалентным ионам. Активность МЦ-65 сохраняется при содержании в растворе до 15% хлористого кальция. Но реагент термостабилен до 45 °С, далее происходит вспенивание раствора.

Несмотря на то, что ПАА относится к классу полимеров, неустойчивых к агрессии хлоридов многовалентных металлов, он является единственным реагентом, способным регулировать вязкость растворов плотностью до 1250 кг/м$^3$.

Б.А.Андресоном с соавторами разработана жидкость глушения на основе хлористого кальция, с добавлением ПАА и ПАВ (см.табл.1.7). Присутствие ПАА обеспечивает высокую вязкость жидкости и низкую фильтрацию, что снижает степень ее проникновения в пласт.

Таблица 1.7

| ПАА, кг/м$^3$ | ПАВ, кг/м$^3$ | Соль | | ρ, г/см$^3$ | $T_{500}$, с | Ф, см$_3$ | σ, мН/м | η, мПа·с |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | тип | кол-во, кг/м$^3$ | | | | | |
| 62,5 | - | $FeCl_3$ | 200 | 1,150 | 72 | 4,0 | 26,7 | 14,0 |
| 62,5 | 0,5 | $FeCl_3$ | 200 | 1,150 | 64 | 3,0 | 9,5 | 18,0 |
| 62,5 | - | $FeCl_3$ | 600 | 1,460 | 95 | 3,0 | 28,7 | 22,0 |
| 62,5 | 0,5 | $FeCl_3$ | 600 | 1,460 | 87 | 3,0 | 10,8 | 20,6 |
| 37,5 | - | $CaCl_2$ | 600 | 1,360 | 23 | 6,5 | 27,0 | 21,0 |
| 37,5 | 0,5 | $CaCl_2$ | 600 | 1,355 | 21 | 4,0 | 10,6 | 19,0 |
| 62,5 | - | $CaCl_2$ | 600 | 1,362 | 27 | 6,0 | 31,8 | 24,0 |
| 62,5 | 0,5 | $CaCl_2$ | 600 | 1,360 | 24 | 3,0 | 10,4 | 22,0 |
| 37,5 | - | $ZnCl_2$ | 900 | 1,510 | 22 | 8,5 | 35,5 | 21,0 |
| 37,5 | 0,5 | $ZnCl_2$ | 900 | 1,505 | 20 | 6,0 | 4,6 | 20,0 |
| 62,5 | - | $ZnCl_2$ | 2000 | 1,885 | 98 | 10,0 | 27,5 | - |
| 62,5 | 0,5 | $ZnCl_2$ | 2000 | 1,880 | 87 | 7,0 | 4,1 | - |

Промысловые исследования также показали, что если при глушении скважин возврат рассола плотностью 1350 ÷ 1870 кг/м$^3$ при его сборе составлял 30-40 % (из-за разбавления пластовой водой), то применение разработанной жидкости увеличило этот показатель до 57-64 %. После освоения скважин наблюдается увеличение добычи нефти.

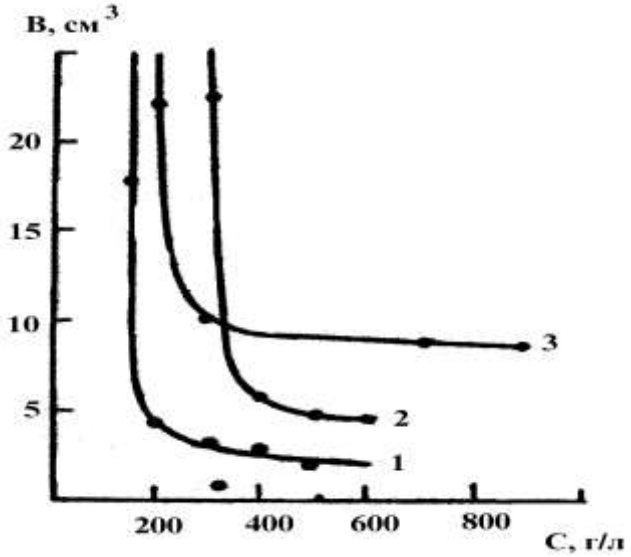



Рис. 1.5. Зависимость фильтрации жидкостей на основе ПАА от концентрации электролитов:
1 – хлорид железа; 2 – хлорид кальция; 3 – хлорид цинка

Для утяжеления жидкости глушения на основе водного раствора ПАА с добавкой ПАВ можно использовать хлориды кальция, железа, цинка. Структурно-реологические свойства растворов с добавлением 0,3 - 0,5% ПАА, неионогенного ПАВ(шкопау), имеющих значения pH = 6,9 - 7,0 и условную вязкость 19 - 22 с, представлены в табл. 1.7. Степень стабилизации этих систем, оцениваемая по значениям фильтрации, зависит от концентрации хлоридов в полимерной жидкости (рис.1.5). Добавка ПАВ, кроме эффективного снижения межфазного натяжения, способствует дополнительной стабилизации жидкости глушения.

Опыты подтвердили, что синтетический анионный полимер (натриевый ПАА) не удовлетворяет условиям применения систем, разрушаемых после глушения скважин кислотой, так как в присутствии кислоты ПАА переходит в водонерастворимую форму.

Вязкостные и фильтрационные свойства разработанного автором [9] водного раствора смеси хлорида и нитрата кальция до 100°С можно регулировать добавкой крахмального реагента, а до 150°С – оксиэтилцеллюлозы.

В зарубежной практике одним из первых полимерных загустителей, который использовался в 5%-ных растворах хлорида натрия, была растительная смола (гуар). Увеличение вязкости раствора улучшало условия выноса частиц горной породы и песка из ствола скважины, снижало проникновение жидкости в пласт. Но лабораторные исследования, проведенные с использованием образцов низко- и высокопроницаемого песчаника, показали, что во всех случаях имеет место непрерывное ухудшение фильтрационных свойств кернов. Это объясняется гидролизом гуаровой смолы под действием ферментов или кислоты с образованием нерастворимого осадка (до 3%). Другим широко используемым загустителем рассолов является кислоторастворимый полимер – ксантогеновая смола. В растворах с низким содержанием ионов кальция она обеспечивает хорошую несущую способность и низкую фильтрацию жидкости в пласт.

К полимерам, увеличивающим вязкость и взвешивающую способность рассолов, относится ксантановая резина (КР) (полимер ХС). Это высокомолекулярный полимер, вырабатываемый бактериями, загуститель и стабилизирующий агент для большинства жидкостей глушения. Он является структурообразующим агентом,

что позволяет использовать его в системах с твердыми кольматантами. Температурная стабильность реагента 135°С, при введении специальных добавок – 150°С.

Требованиям, предъявляемым к загустителям рассолов, в наибольшей степени отвечают ГЭЦ и ее модификации [13]. ГЭЦ в товарной форме - неслеживающийся, мелко измельченный нетоксичный продукт белого цвета, полностью растворяется в воде. Водные растворы ГЭЦ псевдопластичны, но не тиксотропны. В настоящее время предпочтение отдается полимеру высокой молекулярной массы. Наибольшая вязкость при наименьших затратах образуется при использовании ГЭЦ под условным наименованием «Селлосайз» QP-100M. Химическая модификация делает его временно нерастворимым в воде. В этом случае не происходит слипания частиц полимера, образования труднорастворимых комков, нет необходимости использования специальных технологических приемов растворения. Растворы с добавками ГЭЦ термостабильны до 135°С, однако специальные реагенты расширяют пределы этих температур до 150°С. Для лучшего растворения ГЭЦ значения pH жидкости должны быть в пределах 6,5-8,0. При pH<3 в растворе происходит снижение вязкости из-за гидролиза полимера. Скорость гидратации ГЭЦ зависит от исходной плотности рассола. Так, загущение рассолов плотностью до 1620 кг/м$^3$ происходит при комнатной температуре. Для загущения рассолов большей плотности, содержащих бромиды кальция и цинка, необходимы нагрев жидкости и ее непрерывное перемешивание (табл. 1.8).

Таблица 1.8

| Плотность рассола, кг/м$^3$ | Время получения предельной вязкости, ч, при температуре, °С | | |
|---|---|---|---|
| | 24 | 66 | 93 |
| 1200 | 0,1 | 0,1 | 0,1 |
| 1500 | 1,0 | 0,5 | 0,5 |
| 1800 | 5,0 | 1,0 | 0,5 |
| 2100 | - | 5,0 | 2,0 |

ГЭЦ действует в рассолах как ПАВ, вызывая вспенивание жидкостей, что требует применения пеногасящих или пенопредупреждающих агентов. Например, при использовании смеси полимер - углекислый кальций рекомендуется обработка пеногасителем на спиртовой основе в количестве 0,07 ÷ 0,14 кг/м$^3$.

Гидролизаторами ГЭЦ могут быть ферменты целлюлозы и соляная кислота. Предпочтение отдается кислоте, так как наличие ферментов может привести к последующему загрязнению растворов. Разложение ГЭЦ в тяжелых рассолах достигается вводом веществ, включающих окислители или генераторы свободных радикалов. При использовании таких реагентов (гипохлориты, персульфаты) необходимо исключить образование свободного брома.

ГЭЦ, как и все полимеры на основе целлюлозы, подвержена ферментативному разложению. Для проведения большинства кратковременных ремонтных работ при использовании полимера не требуется каких-либо дополнительных мер. При капитальном ремонте следует в растворы вводить биоциды: формальдегид, хлорированный фенол или фенилуксусную ртуть. Эффективным средством борьбы со всеми видами бактерий, включая сульфатовосстанавливающие, является параформальдегид.

Для регулирования фильтрационных свойств чистых рассолов плотностью от 1090 кг/м$^3$ до 2300 кг/м$^3$ разработан загуститель нового типа, представляющий собой низкомолекулярное азотистое соединение [11]. В отличие от традиционно используемых полимеров этот реагент вызывает предельное увеличение вязкости рассолов без образования комков в течение 3-5 минут. Снижение проницаемости продуктивного пласта для этих систем незначительно. Сравнительные данные по влиянию различных полимерных систем на проницаемость кернов приведены в табл.1.9. Проницаемость по жидкости измерена после насыщения

Таблица 1.9

| Тип керна | Проницаемость, мкм$^2$ | Вид и концентрация полимера | Проницаемость в % от начальной | |
|---|---|---|---|---|
| | | | прокачка жидкости | обратная прокачка воды |
| Песчаник Cypress | 2,400 | 0,3% ПОЭ | 100 | 100 |
| Песчаник Cypress | 0,740 | 0,3% ПОЭ | 100 | 100 |
| Песчаник Berea | 0,230 | 0,35% ПОЭ | 100 | 100 |
| Известняк Bedford | 0,004 | 0,3% ПОЭ | 100 | 100 |
| Песчаник Cypress | 0,740 | 0,4% ГЭЦ | 15 | 43 |
| Песчаник Cypress | 0,740 | 0,4% ГЭЦ+НС1 | 76 | 92 |
| Песчаник Cypress | 0,740 | 0,4% гуара | 1 | 25 |
| Песчаник Berea | 0,230 | 0,2% гуара | 17 | 30 |
| Известняк Bedford | 0,004 | 0,1% гуара | 6 | 16 |

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Песчаник Cypress | 0,740 | 0,4% гуара с ферментн. преобразователем | 10 | 54 |

керна соленой водой (NaCl, 5%) в течение 2 ÷ 24 ч. после прокачки растворов полимеров.

Эффективным способом регулирования фильтрационных свойств жидкостей глушения, представленных чистыми рассолами, является введение в их состав твердых наполнителей-кольматантов, которые обычно используются в совокупности с полимерными регуляторами вязкостных и фильтрационных свойств рассолов. Основной функцией этих наполнителей является способность образовывать на поверхности фильтрации в скважине малопроницаемую корку, которая затем может быть удалена. В соответствии с этим, кольматанты делятся на кислото-, нефте- и водорастворимые. Гранулометрический состав их должен иметь широкий диапазон по размерам, включая крупные частицы для закупорки пор, и мелкие для создания малопроницаемой корки. Размер самых крупных частиц не менее 1/3 среднего диаметра пор пласта, а количество их в рассоле должно составлять не менее 5% от общего объема наполнителя [6]. Общая концентрация твердых частиц в рассоле изменяется от 2 до 10% от объема жидкости. Если отсутствуют геологические данные о среднем размере пор продуктивного пласта, то этот параметр рассчитывается как корень квадратный из проницаемости. Во избежание образования пробок на забое скважины размеры частиц и структурно-реологические свойства ЖГ должны быть подобраны таким образом, чтобы обеспечивать незначительные скорости их седиментации. Дополнительное снижение скорости осаждения кольматантов достигается добавкой диспергатора (например, гексаметафосфата натрия).

К кислоторастворимым наполнителям относятся гранулированные карбонаты кальция, магния, железа. Их частицам легко придать форму и размер, которые способствуют временной кольматации пор пласта. Кроме того, скорость растворения карбоната кальция в соляной кислоте в 30 раз выше, чем у сидерита. В качестве кислоторастворимой добавки, обеспечивающей дополнительное снижение проницаемости фильтрационной корки, используют лигносульфонат кальция [6].

Растворы с добавкой кольматантов чаще всего готовятся на основе хлоридов калия или натрия. В качестве основного утяже-

ляющего материала используется карбонат железа (сидерит), а в некоторые растворы вводится карбонат кальция. Установлено, что для удержания во взвешенном состоянии тяжелых и более крупных частиц сидерита требуется более прочная структура, чем для мелких и легких частиц карбоната кальция. В качестве загустителя используется биополимер, обладающий хорошими структурообразующими свойствами.

Основные свойства карбонатов железа и кальция приведены в табл.1.10.

Таблица 1.10

| Параметры | Карбонат железа | Карбонат кальция |
|---|---|---|
| Плотность, кг/м$^3$ | 3650 | 2700 |
| Остаток на сите 0,074 мм частиц, % | 4-6 | 0 |
| Растворимость в кислоте: | | |
| 15%-ная HCl | 91 | 97 |
| 12%-ная HCl + 3%-я HF | 98 | - |
| Нерастворимый в кислоте осадок | В основном кварц | В основном кварц |

Очевидно, что применение сидерита для повышения плотности предпочтительнее. Но при фильтрационных исследованиях установлено, что добавка кальцита в растворы, плотность которых превышает 1920 кг/м$^3$, снижает фильтратоотдачу на 50% при температуре 80°С и давлении 3,5 МПа.

На рис.1.6 показан график распределения частиц сидерита по размерам, полученный методом осаждения. Кривая 1 отражает распределение частиц при осаждении в пресной воде, содержащей в качестве дефлокулянта гексаметафосфат натрия. Кривая 2 получена с использованием раствора хлористого натрия плотностью 1200 кг/м$^3$ и характеризуется содержанием в растворе частиц эффективного размера.

Из графика видно, что в среде, способствующей флокуляции, процентное содержание наиболее мелких частиц снизилось. Следует также отметить, что утяжелитель выполняет функцию закупоривающего материала, а широкий диапазон размеров частиц этих материалов способствует закупорке поровых каналов различных размеров.

Рис.1.6. Распределение частиц сидерита по размерам

Основной трудностью в процессе разработки жидкостей с кислоторастворимыми наполнителями и полимерами является создание прочной структуры без чрезмерного повышения вязкости. Загустители на основе целлюлозы, вводимые в раствор в качестве понизителей фильтрации, в некоторой степени действуют и как защитные коллоиды, улучшая тем самым реологические свойства рассолов в области больших плотностей.

Хотя пластическая вязкость и повышается при увеличении содержания твердой фазы, напряжение сдвига в диапазоне скоростей и прочность геля легко регулируется, а жидкость без затруднения прокачивается насосами.

Оценка влияния таких систем на коллекторские свойства проводится по следующей методике. Керн устанавливается в ячейку Хасслера, где он насыщается раствором хлористого натрия с минерализацией 50 г/л. Затем с постоянным расходом через керн прокачивается керосин до полного исчезновения на выходе остатков воды. После этого определяется проницаемость керна по керосину и исходная проницаемость по нефти. Затем образец породы подвергается воздействию жидкости с плотностью 1680 кг/м$^3$, содержащей водный раствор хлористого натрия, полимер и сидерит.

При определении коэффициента восстановления проницаемости через керн в обратном направлении прокачивается нефть до установления постоянного расхода. Кислотная обработка проводится в том же направлении, что и обработка испытываемой жидкостью. На рис.1.7 показано изменение коэффициента восстановления проницаемости песчаника Бериа в зависимости от объемов нефти в порах, прокачиваемых через образец после различных видов воздействия на него.

Рис.1.7. Изменение коэффициента восстановления проницаемости песчаника Бериа в зависимости от объема нефти в порах:
а- начальная проницаемость по нефти; б – обратная проницаемость по нефти после контакта с жидкостью для заканчивания скважин; в – обратная проницаемость по нефти после кислотной обработки

Из графика видно, что после прокачки через образец примерно таких же объемов нефти в порах, как при формировании остаточной воды путем прокачки керосина, восстанавливается 89% исходной проницаемости. Кислотная обработка керна приводит к полному восстановлению проницаемости.

Солянокислотная обработка пласта после применения жидкостей глушения, включающих соответствующие наполнители, имеет ряд недостатков:

- в ПЗП остаются участки, в которых не достигается контакт кислоты с проникшими туда твердыми частицами;
- кислотная обработка неоднородна во всем интервале обрабатываемого участка ствола скважины по объему и длительности контакта, необходимого для завершения реакции;
- кислотная обработка может вызвать частичное разрушение матрицы пласта с высвобождением нерастворимых твердых частиц.

Разработаны растворимые в воде кольматанты - специально подобранные по размеру частиц минеральные соли, которые не растворяются в жидкости глушения на основе близкого к предельному насыщению солевого раствора. После окончания ремонтных работ удаление фильтрационной корки из такого материала осуществляется промывкой скважины пресной водой или вымыванием водой, содержащейся в продукции скважины.

Соли для приготовления жидкости глушения и водорастворимый кольматант выбираются из следующей группы: хлористый натрий и калий, хлорид кальция, сульфат натрия, карбонат натрия, бикарбонат натрия, бромид кальция, карбонат калия и их смеси. В последнее время в качестве кольматанта применяется хлорид натрия.

Фирмой Texas Brine Corporation разработана технология приготовления и применения бурового раствора без твердой фазы для заканчивания и ремонта скважин, имеющих зоны катастрофического поглощения. В качестве наполнителя, снижающего фильтрацию, используется соль определенного помола, которая вводится в насыщенный раствор хлоридов калия, кальция и натрия. Стабилизация системы проводится с помощью солестойких полимеров-загустителей. Плотность рассола регулируется в диапазоне 1210÷1680 кг/м$^3$. Количество закупоривающего наполнителя (соли) изменяется от 23 до 86 кг на 1 м$^3$ рассола.

Состав и некоторые свойства раствора с водорастворимым наполнителем приведены в табл.1.11.

Таблица 1.11

| Состав и свойства раствора | Плотность, кг/м$^3$ | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | 1220 | 1250 | 1310 | 1430 | 1550 | 1670 |
| Закупоривающая соль, кг/м$^3$ | 72 | 86 | 86 | 57 | 46 | 23 |
| Утяжеляющая соль, кг/м$^3$ | - | 74 | 194 | 486 | 766 | 1001 |
| Объем насыщенного р-ра, м$^3$ | 0,97 | 0,93 | 0,87 | 0,75 | 0,64 | 0,53 |
| Пластическая вязкость, мПа·с | 8 | 13 | 18 | 21 | 27 | 36 |
| СНС, дПа | 3/5 | 5/8 | 6/8 | 5/6 | 6/8 | 10/21 |
| pH | 8,7 | 9,0 | 9,0 | 8,7 | 8,5 | 8,4 |
| Фильтрация, см$^3$ | 8,8 | 8,9 | 7,8 | 6,5 | 7,2 | 6,1 |

Разработчики солевых растворов с водорастворимым наполнителем подчеркивают следующие их преимущества:

- жидкости не загрязняют продуктивный пласт;
- закупоривающие частицы наполнителя легко растворяются поступающим из пласта флюидом;
- очистка пласта осуществляется промывкой пластовой водой;
- исключается кислотная обработка;
- имеют низкую фильтрацию в сравнении с другими растворами;
- имеют более высокую плотность в сравнении с растворами на основе хлоридов калия, натрия и кальция.
-используются в ограниченном объеме для временной кольматации поглощающих горизонтов, как жидкость для промывки, перфорации, намыва гравийного фильтра.
-являются менее вредными с точки зрения техники безопасности из всех рассолов высокой плотности.

В процессе разработки этой системы возникают сложности при выборе размера и концентрации закупоривающих частиц, что обусловлено большим разбросом размеров пор продуктивного пласта в нефтяных и газовых скважинах различных месторождений, для кольматации которых требуется распределение числа частиц определенного диаметра (преимущественно, менее 20 мкм). Незначительное увеличение растворимости при повышенных температурах указывает на стабильность данной системы в условиях скважины. В 1 м$^3$ рассола при повышении температуры от 21 до 121° С дополнительно растворяется только 14 кг соли, при этом показатель фильтрации системы увеличивается незначительно. Роль утяжелителя в этой системе играет соль крупного помола, хотя для высокопроницаемых горизонтов она может служить и закупориваю-

щим агентом. В процессе проведения лабораторных исследований по изучению влияния раствора на коллекторские свойства кернов были зафиксированы хорошая обратная проницаемость и полное восстановление последней после воздействия раствора плотностью 1460 кг/м$^3$.

Этот раствор используется как жидкость для заканчивания и ремонта скважин (вторичное вскрытие, намыв гравийного фильтра, расширение ствола скважины, промывка и ликвидация песчаных пробок) с целью снижения загрязнения твердой фазой продуктивного пласта. Диапазон плотности раствора от 1190 кг/м$^3$ до 1670 кг/м$^3$. Этот раствор может использоваться в качестве пачки, закачиваемой в интервал поглощения. Для предотвращения кольматации гравия частицами соли при намыве гравийного фильтра диаметр их должен быть менее 44 мкм. В табл.1.12 приведены теоретические размеры частиц, способные закупорить гравийную набивку для различных размеров гравия.

Таблица 1.12

| Размер гравия, мм | Средний диаметр, мкм | Размер пор, мкм | Теоретический размер закупоривающих частиц, мкм |
|---|---|---|---|
| 0,42-0,15 | 304 | 47 | 16 |
| 0,42-0,21 | 329 | 51 | 17 |
| 0,42-0,25 | 355 | 55 | 18 |
| 0,84-0,42 | 634 | 98 | 33 |
| 1,19-0,59 | 888 | 137 | 46 |
| 1,68-0,84 | 1268 | 196 | 65 |
| 1,68-1,00 | 1344 | 208 | 69 |
| 2,00-0,84 | 1420 | 220 | 73 |
| 2,38-1,19 | 1680 | 258 | 86 |

Вышеописанная система опробована на промыслах для глушения при заканчивании скважин, при намыве гравийного фильтра в качестве жидкости-носителя и в качестве временно тампонирующей пачки в поглощающих скважинах.

В Техасе рассол плотностью 1220 кг/м$^3$ с наполнителем используется в процессе проведения целого комплекса операций по переоборудованию забоя скважин. Сюда входит разрушение 12 м эксплуатационной колонны, расширение ствола в зоне продуктивного пласта, намыв гравийной пачки и промывка забоя перед запуском скважины в работу. При этом фильтрация жидкости в высо-

копроницаемый коллектор не наблюдается вследствие хороших закупоривающих характеристик этой системы. Соль - наполнитель - пропускается через дробилку, а затем через вибросито с мелкоячеистой сеткой. Это позволяет использовать жидкость для доставки гравия размером 2,0 - 1,19 мм в зону намыва фильтра. По окончании операции гранулированная соль легко удаляется из гравийного фильтра путем обратной промывки.

Использование этой системы позволяет провести ремонтные работы в скважине с одновременной раздельной эксплуатацией двух горизонтов, имеющих различные пластовые давления. Глушение скважины глубиной 2550 м производится рассолом хлористого кальция плотностью 1400 кг/м$^3$, а в зону с пониженным пластовым давлением для предотвращения потерь жидкости помещается пачка рассола с наполнителем плотностью 1400 кг/м$^3$ и объемом 2,4 м$^3$. Репрессия при этом составляет 11,6 МПа.

Для исследования влияния системы с водорастворимым наполнителем на фильтрационные характеристики пластов керн диаметром 25,4 мм и длиной 63,5 мм, насыщенный 6%-ным раствором хлористого натрия, помещается в резиновую втулку кернодержателя. Давление гидрообжима создается сжатым газом (азот). Рассол прокачивается через керн в направлении пласт-скважина до установления постоянного расхода при перепаде давления 0,18-0,35 МПа в зависимости от проницаемости керна. Проницаемость подсчитывается по уравнению Дарси. Затем прокачка возобновляется, но уже в направлении скважина-пласт с перепадом давления 1,75 МПа. Прокачка продолжается 30 мин., в течение которых фиксируется расход жидкости через керн. Затем снова меняется направление движения жидкости, прокачивается рассол до установления постоянного расхода при перепаде давления 0,18-0,35 МПа, рассчитывается проницаемость и процент ее снижения. Для сопоставления проводятся аналогичные исследования с раствором на нефтяной основе и определяется, что коэффициент восстановления проницаемости кернов после прокачки рассола с наполнителем приближается к 95%.

В качестве нефтерастворимых наполнителей-кольматантов используются растворимые в нефти резины и смолы. Образующаяся из них в ПЗП фильтрационная корка удаляется промывкой забоя углеводородными растворителями или нефтью.

Как уже отмечалось, практически все кольматанты используются в совокупности с полимерными регуляторами вязкостных и фильтрационных свойств рассолов. Чаще других применяется комбинация карбонат кальция и ГЭЦ, образующая полимерный раствор нетиксотропного типа. Полимерные растворы, содержащие ксантановую смолу, относятся к структурированным системам. Тот или иной тип раствора применяется в зависимости от технологических особенностей ремонтных работ.

Некоторые фирмы (Мейко уэллкем, ИМКО-сервис) выпускают полимеркарбонатные растворы на основе хлорида натрия или хлорида калия, содержащие правильно подобранные полимеры, частицы карбоната кальция определенного фракционного состава, чистый и мелкозернистый кислоторастворимый утяжелитель, а также деэмульгаторы, ингибиторы коррозии, бактерициды, термостабилизирующие добавки и поглотители кислорода [14,15].

Для глушения высокопроницаемых пластов в НПО «Бурение» [16] разработана загущенная углеводородная система УТЖ VIP, обладающая псевдопластичными свойствами и способная транспортировать кислоторастворимый кольматант. Подробная информация об этой системе приведена в главе II.

## § 6. Прямые эмульсии

К водным системам, обладающим низкой фильтрацией в пласт, помимо полимерных систем, относятся прямые эмульсии. Эмульсия - это дисперсия двух несмешивающихся фаз, таких как вода в нефти (обратная эмульсия) или нефть в воде (прямая эмульсия), стабилизированных ПАВ. Чем выше процентное содержание внутренней фазы, тем более высокую вязкость имеет эмульсия.

К наиболее эффективным отечественным разработкам в этой области относятся следующие жидкости глушения. Для глушения скважин, построенных в условиях многолетнемерзлых пород, разработана жидкость глушения, содержащая воду, хлористый кальций, бентонитовую глину, газовый конденсат и сульфонол. Эта система представляет собой прямую эмульсию, дисперсный характер которой препятствует ее проникновению в пласт и обеспечивает быстрое освоение скважин.

В институте СевкавНИИгаз для глушения газовых скважин с целью предупреждения поглощения жидкости глушения разработана высоковязкая, неструктурированная прямая эмульсия, состоящая из ССБ и газоконденсата в соотношении от 1:1 до 1:3. Для устранения вспенивания в эмульсию добавляется резиновая крошка в количестве 0,25 ÷ 0,50 % к объему газоконденсата. Эмульсия через воронку не течет. Ее плотность составляет 900 ÷ 1000 кг/м$^3$, а фильтрация – 1,5 ÷ 3,0 см$^3$/30 мин. Необходимым условием стабильности эмульсии является определенная плотность раствора ССБ, которая должна быть не менее 1140 кг/м$^3$. Наиболее устойчивая система образуется при содержании ССБ 30 ÷ 40%. Разжижается эмульсия пресной или пластовой водой.

При приготовлении эмульсии в емкость последовательно загружается расчетное количество газоконденсата и резиновой крошки, производится перемешивание в течение 30 минут, добавляется необходимое количество ССБ и система еще раз тщательно перемешивается. Промысловые данные свидетельствуют о высокой эффективности этой жидкости глушения.

Для ускорения сроков восстановления проницаемости коллекторов в скважинах, где были проведены ремонтные работы, используется прямая слабофильтрующаяся эмульсия. Эмульсия содержит лигнин, щелочь, КМЦ, нефтепродукт (нефть или дизельное топливо), ПАВ, воду и этилендиамин. Ускорителем восстановления проницаемости служит этилендиамин. Жидкость глушения готовится следующим образом: последовательно растворяются в щелочном растворе лигнин, КМЦ, нефтепродукт, ПАВ и затем при интенсивном перемешивании вводится этилендиамин.

## § 7. Очистка жидкостей глушения на водной основе

Основным преимуществом жидкостей глушения на основе водных растворов неорганических солей является отсутствие твердой фазы. Но при глушении часто нарушается это требование, и в жидкость глушения попадают глинистые минералы, утяжелители, примеси, содержащиеся в материалах для приготовления жидкостей, окалина и продукты коррозии с поверхности подземного оборудования. Ухудшение проницаемости происходит за счет проникновения загрязненных жидкостей в пласт, а также из-за движения естественных мелких частиц в матрице коллектора вследствие хи-

мических и реологических различий между скважинными жидкостями и флюидами коллектора.

Исследование нарушений эксплуатационных качеств пласта, вызванных кольматацией твердой фазой, выявило существование прямой связи между содержанием твердой фазы в жидкости и снижением проницаемости (по данным фильтрации через керн проницаемостью 0,460 мкм$^2$). Жидкость, содержащая 0,0014 % твердой фазы, снижает проницаемость исследуемого керна на 80%. Последующие обратная промывка и кислотная обработка восстанавливают 50% исходной проницаемости керна [17].

В исследованиях [18] показано, что на продуктивность скважины значительно влияет образующаяся при пулевой перфорации уплотненная зона толщиной 10 - 12 мм. Это дополнительно ухудшает эффективную проницаемость продуктивной зоны, которая, возможно, уже была снижена во время первичного вскрытия. Коэффициент продуктивности скважины после вторичного вскрытия при качественной перфорации может составлять 30% от коэффициента ее потенциальной продуктивности и 1% - при некачественной. Для снижения скин-эффекта при перфорации рекомендуется использовать сверхчистые жидкости заканчивания [19]. В одном из примеров показано, что поглощение при перфорации 8 м$^3$ жидкости заканчивания, содержащей 0,5% твердой фазы, эквивалентно закупориванию более 1000 перфорационных каналов. Поршневание и кислотная обработка с целью очистки каналов оказываются неэффективными.

Рассолы очищаются от твердой фазы фильтрованием после их приготовления и непосредственно перед проведением операции в скважине. Перед операцией очищается от грязи устьевое и внутрискважинное оборудование путем промывки ствола скважины жидкостью, содержащей некоторое количество песка, после этого производится очистка самого рассола.

При использовании загрязненных жидкостей пласт выполняет функцию фильтра, который задерживает твердую фазу. Частицы размером 1/3-1/10 диаметра пор пласта ($d_п$) проникают глубоко и вызывают необратимое снижение проницаемости, вплоть до полной закупорки пласта. Частицы размером больше 1/3 $d_п$ закупоривают его в непосредственной близости от стенок скважины и легко удаляются. Частицы, размер которых меньше 1/10 $d_п$, проникая в коллектор, свободно перемещаются в нем, не снижая при этом про-

ницаемость пласта. Таким образом, уровень очистки технологических жидкостей зависит от среднего диаметра пор пласта. В табл. 1.13 приведены теоретические размеры частиц, способных экранировать, кольматировать и проникать внутрь порового коллектора в зависимости от его гранулометрического состава.

Таблица 1.13

| Размер песка, мм | Средний размер песка, мкм | Размер пор, мкм | Размер коркообразующих частиц, мкм | Размер кольматирующих частиц, мкм | Размер мигрирующих частиц, мм |
|---|---|---|---|---|---|
| 2,00-0,84 | 1420 | 220 | 73 | 18-73 | < 18 |
| 1,68-0,84 | 1268 | 196 | 65 | 16-65 | < 16 |
| 0,84-0,42 | 634 | 98 | 33 | 8-33 | < 8 |
| 0,42-0,21 | 329 | 51 | 17 | 4-17 | < 4 |
| 0,42-0,15 | 304 | 47 | 16 | 4-16 | < 4 |
| 0,35-0,20 | 275 | 43 | 14 | 3,6-14 | < 3,6 |
| 0,30-0,12 | 210 | 32 | 10 | 2,7-10 | < 2,7 |
| 0,25-0,10 | 175 | 28 | 8,3 | 2,3-8,3 | < 2,3 |
| 0,20-0,10 | 150 | 24 | 7,1 | 2,0-7,1 | < 2,1 |
| 0,15-0,07 | 110 | 17 | 5 | 1,4-5,0 | < 1,4 |

Если же невозможно получить образцы породы, слагающей коллектор, то используют правило, применяемое на месторождениях Мексиканского залива, согласно которому средний диаметр пор равен квадратному корню из проницаемости, выраженной в мкм$^2$. Например, размер пор пласта проницаемостью 0,92 мкм$^2$ составляет 30 мкм, а размер частиц, загрязняющих коллектор, 3 -10 мкм.

В качестве критерия чистоты жидкости может быть принято требование об удалении из раствора всех частиц, размеры которых больше 2 мкм. Такая жидкость обычно не вызывает загрязнения пласта. Необходимость очистки рассолов от микронных примесей наглядно подтверждается промысловыми данными. Так, в работе [20] показан опыт компании «Шелл», которая ранее провела сравнимые операции по заканчиванию скважин, пробуренных на песчаник в Мексиканском заливе. Усовершенствованные способы применения чистых жидкостей, должная очистка и больший диаметр перфорационных отверстий увеличили коэффициент продуктивности скважин в среднем в 20 раз.

Обзор ряда сравнимых скважин фирмы «Экссон» показывает, что использование жидкостей для заканчивания, содержащих час-

тицы размером 10 мкм и менее, увеличивает дебит скважины минимум на 45% в сутки по сравнению с теми скважинами, в которых использовались жидкости, содержащие частицы размером 25 мкм и менее [21].

В работе [22] приведен пример платформы «Коноко» в Мексиканском заливе, где продуктивность скважины увеличилась с 845 до 1859 $м^3$ в сутки. Отфильтрованные жидкости для заканчивания являются важной составляющей технологии гравийной набивки, которая выдерживает высокие темпы добычи. Сравниваемая соседняя платформа является эталоном использования отфильтрованных жидкостей для намыва гравийных фильтров.

Необходимо отметить, что увеличение добычи на 1014 $м^3$ в сутки при стоимости $ 120 за баррель дает дополнительный доход свыше $ 260 млн. в год только с одной платформы. Такая увеличенная производительность и дополнительный доход подтверждают обоснованность и оправдывают стоимость технологий с использованием отфильтрованных жидкостей для заканчивания скважин.

В работе [23] приводятся данные об изменении проницаемости в зависимости от числа частиц, то есть от степени загрязнения жидкости. Так, при прохождении через керн с площадью поверхности 6,45 $см^2$ жидкости, содержащей $(0,6\text{-}21,4)\cdot 10^7$ частиц диаметром не менее 2 мкм, было зафиксировано снижение проницаемости на 50%.

В табл. 1.14 приведены экспериментальные данные по воздействию жидкости с твердыми частицами на керны с площадью фильтрации 6,45 $см^2$ и проницаемостью по воздуху 0,1 - 0,4 $мкм^2$. Жидкость с различным содержанием твердой фазы прокачивается через керн, число частиц регистрируется счетчиком.

Результаты эксперимента свидетельствуют о значительном влиянии степени чистоты рассола на коллекторские свойства продуктивных пластов.

Таблица 1.14

| Параметры | Керны | | |
|---|---|---|---|
| | A | B | C |
| Проницаемость по воздуху, $мкм^2$ | 0,10-0,20 | 0,20-0,41 | 0,10-0,20 |
| Проницаемость кернов для растворов KCl, $мкм^2$ | 0,05 | 0,12 | 0,04 |

| | | | |
|---|---|---|---|
| Распределение частиц по размерам, мкм | 0-5 | 0-5 | 0-5 |
| Общее число частиц диаметром 2 мкм и более | $21{,}4\cdot10^7$ | $1{,}57\cdot10^7$ | $9{,}6\cdot10^7$ |
| Снижение проницаемости, %: | Содержание твердой фазы | | |
| 1 | $0{,}196\cdot10^6$ | $0{,}31\cdot10^6$ | $0{,}12\cdot10^6$ |
| 10 | $0{,}196\cdot10^7$ | $0{,}31\cdot10^7$ | $1{,}2\cdot10^6$ |
| 20 | $0{,}36\cdot10^7$ | $0{,}63\cdot10^7$ | $2{,}4\cdot10^6$ |
| 30 | $0{,}51\cdot10^7$ | $0{,}92\cdot10^7$ | $3{,}6\cdot10^6$ |
| 40 | $1{,}16\cdot10^7$ | $1{,}26\cdot10^7$ | $4{,}3\cdot10^6$ |
| 40,5 | $2{,}6\cdot10^7$ | $1{,}43\cdot10^7$ | $5{,}5\cdot10^6$ |
| 50 | $21{,}4\cdot10^7$ | $1{,}57\cdot10^7$ | $6{,}0\cdot10^6$ |

Для определения числа частиц, воздействующих на пласт (степень его загрязнения), используется следующая формула:

$$\sum P = \frac{N_2 \cdot B_p}{n_p \cdot A_p}, \qquad (1.1)$$

где $\sum P$ - общее число частиц диаметром 2 мкм и более, проникших в пласт через единицу поверхности перфорационного отверстия;

$B_p$ - объем жидкости на 1 п.м интервала перфорации, проникшей в пласт в процессе проведения операции;

$n_p$ - число перфорационных отверстий на 1 п.м интервала перфорации;

$A_p$ - площадь поверхности перфорационного отверстия;

$N_p$ - число частиц диаметром 2 мкм и более на 1 мл жидкости перфорации.

До настоящего времени не разработан единый критерий чистоты рассолов. В основу одного из критериев положен максимальный размер частиц примесей, которые проходят через фильтр, в основу другого – показатель «концентрация твердых веществ в совокупности с максимальным размером частиц». Но не все типы фильтров способны задерживать частицы размером 2 мкм, а измерение диаметра частиц в полевых условиях провести очень трудно.

Чаще всего для оценки чистоты рассолов используется показатель «части на миллион». Для определения количества твердой фазы в жидкостях применяются визуальные наблюдения, фильтро-

вание или центрифугирование. Нефелометрические измерения дают довольно точную оценку числа твердых частиц в солевых растворах. Так, например, при показании нефелометра менее 1 нефелометрической единицы мутности твердых частиц в растворе оказалось около 0,1 части на миллион, следовательно загрязненность по показаниям нефелометра несколько завышена.

Определяя критерий чистоты жидкости, некоторые исследователи утверждают, что последний существенно зависит от распределения частиц по размеру (гранулометрический состав твердой фазы), типа частиц, проницаемости продуктивного горизонта и объема жидкости, который войдет в пласт при проведении операции. Однако только одна компания меняет уровень очистки рассолов в зависимости от коллекторских свойств пласта. Иногда чистоту жидкости устанавливают в зависимости от вида работ. Например, для намыва гравийного фильтра уровень очистки должен быть 5 мкм. При проведении перфорации с депрессией на пласт, по мнению некоторых специалистов, достаточно очистить жидкость от частиц размером 50 мкм.

Очистка жидкостей базируется на теории фильтрования. Фильтрование - это удаление частиц из жидкости пористой средой различной природы. Существует три основных механизма, посредством которых происходит задержка частиц в пористой среде фильтра:

- задержка поверхностью фильтрующей среды частиц, размеры которых больше диаметра порового канала;
- улавливание частиц в толще матрицы фильтрующей среды вследствие изменения размеров порового канала;
- прилипание к матрице фильтра частиц, диаметр которых намного меньше диаметра порового канала.

Вследствие большого разнообразия размеров и форм в практике фильтрования имеют место все три случая.

Незначительное число фильтрующих сред является поверхностными фильтрами с однородным размером пор. К ним относятся плетеные сетчатые фильтры с диаметром ячейки до 8 мкм и фильтры, представляющие собой пластмассовые пластинки с одинаковыми отверстиями, проделанными совместно ионизирующим лучом и процессами выщелачивания. Такие среды обычно характеризуются относительно низким поровым объемом и высоким сопро-

тивлением течению жидкостей, что приводит к необходимости максимально снижать их толщину. Примером таких сред являются мембраны различных типов.

Задержание частиц вследствие прилипания к фильтрующей матрице зависит от ряда факторов, обеспечивающих высокую частоту столкновения частиц с матрицей при их движении через фильтрующую среду. Причинами столкновения частиц с матрицей являются:

- течение жидкости;
- инерционный удар, при котором кинетическая энергия частиц преодолевает действие вязкостных сил жидкости;
- диффузия или броуновское движение;
- осаждение, при котором гравитационные силы вызывают движение частиц поперек течения;
- центробежные и гидродинамические силы, вызывающие вращение частиц и способствующие отклонению их от движения потока.

В результате столкновения не всегда достигается контакт, необходимый для захвата частиц вследствие поверхностных сил адсорбции Ван-дер-Ваальса. Для частиц размером 10 мкм преобладают инерционные силы и адсорбция частиц не является основным фактором. Однако, для частиц размером менее 5 мкм поверхностные силы сцепления и отталкивания начинают играть важную роль.

В процессе фильтрования существует еще один важный фактор - это скорость сдвига в канале фильтрующей среды, зависящая от скорости течения в нем жидкости, от порового объема и диаметра пор. Таким образом, эффективность фильтрования зависит не только от среднего размера пор и частиц, но и от их распределения.

Обычно при фильтровании действуют все три механизма задержки частиц, но при преобладании в жидкости частиц размером менее 5 мкм и низких скоростях ее движения в пористой среде доминируют процессы адсорбции частиц на стенках поровых каналов.

## § 8. Системы очистки рассолов

Достижение высоких технико-экономических показателей при очистке рассолов обуславливается использованием нескольких ступеней удаления твердой фазы. В порядке уменьшения размера удаляемых частиц в систему очистки может входить следующее обо-

рудование: вибросито, отстойник, илоотделитель, центробежный сепаратор и фильтр тонкой очистки. На практике встречаются системы, имеющие различное сочетание вышеперечисленного оборудования, с обязательным использованием фильтров тонкой очистки.

Одним из наиболее простых и действенных методов предварительной очистки является отстой. При развертывании крупнотоннажного производства рассолов в технологической линии должны быть запроектированы отстойники. Однако в промысловых условиях, особенно на морских основаниях при дефиците полезной площади, использование отстойников вызывает определенные сложности - чем выше плотность очищаемой жидкости, тем большей площади требуется резервуар для отстоя. Например, очищая рассол плотностью 1070 кг/м$^3$ и вязкостью 1,3 мПа·с методом осаждения в резервуаре-отстойнике шириной 3,6 м и длиной 6 м с производительностью 10 – 10$^{-3}$ м/с, из жидкости можно удалить частицы диаметром более 2 мкм. Рассол плотностью 1670 кг/м$^3$ и вязкостью 16 мПа·с можно очищать с той же производительностью от частиц размером более 50 мкм в емкости шириной 3,6 и длиной 27 м. Чтобы довести очистку жидкости до уровня 10 мкм при производительности 15·10$^{-3}$ м/с потребуется уже емкость шириной 3,6 и длиной 33,6 м.

В табл.1.15 приведены данные о линейных размерах отстойных емкостей и возможный уровень очистки для жидкостей различной плотности.

Таблица 1.15

| Длина резервуара – отстойника при ширине 3,6 м, м | Плотность жидкости, кг/м$^3$ | Вязкость, мПа·с | Уровень очистки, мкм |
|---|---|---|---|
| 8,4 | 1000 | 1,3 | 20 |
| 9,0 | 1080 | 1,3 | 20 |
| 10,5 | 1130 | 1,5 | 20 |
| 13,5 | 1190 | 2,0 | 20 |
| 22,5 | 1250 | 3,0 | 20 |
| 39,0 | 1330 | 5,0 | 20 |
| 57,0 | 1390 | 7,0 | 20 |
| 18,0 | 1390 | 7,0 | 40 |
| 29,4 | 1550 | 10,6 | 40 |
| 35,4 | 1670 | 16,0 | 50 |
| 37,5 | 1850 | 33,0 | 100 |

Эффективность удаления взвесей зависит от степени их дисперсности, формы, плотности, вязкости жидкости и других факторов. Так, нельзя осадить простым отстаиванием частицы размером менее 5 мкм, поскольку они совершают броуновское движение. Данные по теоретическому времени осаждения частиц различных фракций в столбе жидкости высотой 1 метр приведены в табл. 1.16, из которой видно, что скорость естественного осаждения мелкодисперсных частиц, составляющих большую часть загрязнений, весьма мала и не удовлетворяет производственным условиям. Следует отметить, что разрешающая способность человеческого глаза составляет 40 мкм, а поэтому совершенно прозрачные рассолы далеко не всегда могут быть чистыми с точки зрения сохранения коллекторских свойств продуктивного пласта.

Таблица 1.16

| Размер частиц, мкм | Время осаждения частиц в жидкостях | | | |
|---|---|---|---|---|
| | Пресная вода | Раствор NaCl, $\rho$=1700 кг/м$^3$ | Раствор $CaCl_2$, $\rho$ = 1300 кг/м$^3$ | Раствор $CaBr_2$, $\rho$ = 1700 кг/м$^3$ |
| 1000 | 12 сек | 23 сек | 60 сек | 133 сек |
| 500 | 47 сек | 100 сек | 230 сек | 530 сек |
| 250 | 200 сек | 330 сек | 910 сек | 2000 сек |
| 100 | 1200 сек | 2500 сек | 1,6 ч | 3,5 ч |
| 50 | 1,3 ч | 2,5 ч | 6,9 ч | 14 ч |
| 20 | 8,4 ч | 13,9 ч | 40 ч | 3,8 сут |
| 10 | 34 ч | 65 ч | 6,8 сут | 14,5 сут |
| 5 | 5,8 сут | 11 сут | 30 сут | 60 сут |
| 2 | 38 сут | 58 сут | 165 сут | 1 год |
| 1 | 150 сут | 290 сут | 570 сут | 4 года |

Анализируя полученные данные, можно сделать вывод о том, что из рассолов должны удаляться примеси с размером более 2 - 5 мкм. Частицы такого размера, как известно, могут эффективно удаляться лишь фильтрованием.

Применение вибросит, илоотделителей и центробежных сепараторов носит случайный характер из-за низкой эффективности очистки ими рассолов. Наиболее важным звеном в системе очистки являются фильтры тонкой очистки, от эффективности работы которых во многом зависит достижение поставленной задачи. В НПО «Бурение» разработано и производится фильтровальное оборудо-

вание, позволяющее обеспечивать чистоту фильтрата до 1 мкм [24]. Фильтр имеет площадь поверхности 25 м$^2$ и производительность до 15 м$^3$/час. Облегченная конструкция позволяет применять его как на узлах подготовки рассолов, так и непосредственно на скважине.

Для тонкой очистки также применяются следующие фильтры: патронные с номинальной задерживающей характеристикой, патронные с абсолютной задерживающей характеристикой, мешочные, высокоскоростные с различными фильтрующими средами, различные модификации фильтров-прессов с использованием диатомита для создания предварительного фильтрующего слоя. Краткая характеристика фильтров тонкой очистки приведена в табл. 1.17.

Патронные фильтры с номинальной задерживающей характеристикой широко используются в промышленности для очистки рассолов, питьевой воды, различных напитков, спирта, концентрированных кислот и щелочей. Патронные фильтры представляют собой цилиндрические трубы из проницаемого материала, который изготавливается из хлопка, бумаги, полиэфирного волокна, полипропилена, стекловолокна, искусственного шелка, нейлона и др. Большинство частиц задерживается на внешней поверхности патрона. Обычно патроны устанавливаются в герметичный корпус, и жидкость течет через проницаемый материал, начиная с наружной поверхности, в упрочняющий сердечник с последующим выходом в емкость сбора.

Патронные фильтры изготавливаются с размером пор 1, 2, 5, 10, 25 мкм. Устанавливаются эти фильтры последовательно: с большими порами (50-75 мкм), средними (25-30 мкм) и затем мелкопористые (1-2 мкм). Поэтому фильтры с большими порами меняют чаще, чем мелкопористые, расположенные в конце фильтрующей системы. Патронные фильтры восстановлению не подлежат и после замены выбрасываются. Замена патронов проводится, когда перепад давления на них достигнет 0,18 - 0,25 МПа. Отличным показателем для этих фильтров считается 90%-ная эффективность очистки, которая определяется по формуле:

$$K_{э.о} = \frac{K_{TH} - K_{TO}}{K_{TH}} \cdot 100\%, \qquad (1.2)$$

где $K_{э.о}$ - эффективность очистки,%;

$K_{TH}$, $K_{TO}$ - концентрация твердой фазы, соответственно, в неочищенной и очищенной жидкостях.

Таблица 1.17

| Тип фильтра | Min. размер удерживаемых частиц, мкм | Производительность, $10^{-3}$ м$^3$/с | Капитальные затраты, $/сут | Стоимость обслуживания 1 м$^3$, $ | Примечание |
|---|---|---|---|---|---|
| Патронный с номинальной задерживающей характеристикой | 1 (номинальный) | 2,7-5,3 | 94 | 32-63 | Срок службы патрона менее 15 мин, затем патрон выбрасывается. Большая трудоемкость замены патронов, необходим их большой запас |
| Патронный с абсолютной задерживающей характеристикой | 1 (абсолютный) | 2,7-5,3 | Нет данных | - | Для увеличения срока работы требуется предварительная очистка. Может иметь место перепуск жидкости из-за негерметичности уплотнений |
| Мешочный | 2 (номинальный) | 2,7 | 94 | 44,1-101 | Могут быть утечки и разрывы, заменяются быстрее, чем патронные. Требуется большой запас. Срок службы короткий |
| Песчаный многослойный высокой пропускной способности | 1 (номинальный) | 67,5 | 20,8-52 | 0,3 | Требуется значительное количество чистой жидкости для заполнения и промывки |
| Рамный фильтр-пресс с фильтрующей средой из диатомита | 1 | 16-25 | 54-60 | 1,2 | Необходим предохранительный фильтр после основного для задержания возможного прорыва частиц диатомита |
| Ультрафильтрование | 0,1 | - | 189 | 8,2-7,9 | В настоящее время не применялось |

Патронные фильтры с абсолютной задерживающей характеристикой напоминают вышеописанные, однако функционально они сильно отличаются. В качестве фильтрующего материала используется стекловолокно или целлюлоза, пропитанная полипропиленом или эпоксидной смолой. Созданная таким способом фильтрующая среда имеет жесткую структуру. Встречаются также патроны из ке-

рамики и металла. Поток жидкости через патрон идет снаружи вовнутрь, образуя при этом фильтрационную корку, представляющую первичный фильтрующий элемент. Имеются патроны, калиброванные на задержку частиц размером от 34 до 2 мкм. Абсолютный размер ячеек фильтра указывает на максимальный размер частиц, которые могут пройти через патрон. Срок службы этих фильтров по сравнению с обычными патронными намного больше, а стоимость - выше. Вследствие жесткости фильтрующей среды при работе не происходит прорыва неочищенного рассола. Замена фильтрующего элемента производится намного проще.

В процессе очистки гофрированным патронным фильтром рассола плотностью 1550 кг/м$^3$ было зафиксировано снижение общего количества взвешенных частиц с 768 до 33 мг/л. Размер ячеек фильтра 10 мкм. Мутность снизилась с 70 до 1,6 нефелометрических единиц. Во входящем потоке размер частиц составлял 1 - 88 мкм. На выходе из фильтра жидкость содержала настолько мало частиц, превышающих 1 мкм, что их невозможно было обнаружить счетчиком частиц.

Срок службы патронных фильтров можно значительно продлить, удалив значительное количество частиц до фильтрования. Это можно осуществить при помощи отстойников, центробежных сепараторов и другого оборудования. Некоторые типы патронов после регенерации могут применяться повторно, однако производительность их снижается на 15-30 %. Многоразовое использование патронов существенно снизит стоимость очистки.

Мешочные фильтры представляют собой тканевые мешки с определенными ячейками, размещенными в опорных гильзах, которые устанавливаются в корпусе фильтра. Намного проще, чем у патронных фильтров, производится замена фильтрующих элементов, так как задерживаемая твердая фаза остается внутри мешка. Срок службы мешочных фильтров намного меньше, чем у патронных.

Высокопроизводительный многослойный песчаный фильтр имеет в качестве фильтрующей среды песок, гравий, антрацит и другие материалы. В зависимости от направления потока фильтры могут быть с восходящим, нисходящим или с центральным потоком. В большинстве случаев обратную промывку с целью восстановления проницаемости фильтра осуществляют простым пере-

ключением задвижек. Для обратной промывки фильтра обычно требуется от 0,1 до 2 % объема очищенной воды в зависимости от уровня загрязнения. Фильтры с гранулированной загрузкой применяются также при обработке питьевой воды, при подготовке пластовых вод под закачку в пласт и т.д.

Разработаны фильтры с использованием в качестве фильтрующей среды диатомовой земли. Эффективность очистки этих фильтров достигает 98 %. При испытаниях концентрация твердой фазы в жидкости после очистки составляет 74 части на миллион. Это означает, что эффективность задержки твердой фазы повышается на 40 %, а фильтрат становится в 17 раз чище после первого цикла очистки, чем при нескольких циклах очистки патронными фильтрами с номинальной задерживающей характеристикой. Впервые фильтр-пресс с использованием диатомовой земли для очистки рассолов был применен в 1980 г.

Диатомовая земля (ДЗ) состоит из окаменелых скелетов микроскопических водных растений размером 5-100 мкм. Диатомовые водоросли хорошо уплотняются и образуют высокопроницаемую стабильную несжимаемую корку. Так как кремний является основным минералом диатомовой земли, то она практически ни в чем не растворяется, за исключением фтористоводородной кислоты. Размер пор в ДЗ равен 1,5-22 мкм, его можно менять в зависимости от требуемого уровня чистоты жидкости. Пресноводные и морские диатомовые водоросли обитают в морях и реках США. Внешний вид диатомовых водорослей представлен широким многообразием форм. Основной процент пресноводных водорослей имеет конусообразную форму, позволяющую создавать высокоэффективную фильтрационную среду.

Приготовленная суспензия ДЗ прокачивается через гидравлически сжатые листы фильтра до тех пор, пока не получается чистая жидкость. Для поддержания постоянной проницаемости непрерывно растущей фильтрационной корки в рассол вводится дополнительное количество ДЗ, частицы которой образуют новые поры. Как показывает практика, после основного фильтра должен стоять аналогичный по конструкции предохранительный фильтр на случай возможного прорыва фильтрующей среды в основном фильтре.

Фильтрующий материал, подобный диатомиту, можно использовать на фильтрах различного типа, например, на фильтр-прессах, трубных фильтрах. Но где бы ни применялся диатомит,

после него требуется установка предохранительного патронного фильтра, чтобы избежать попадания в рассол частиц самого диатомита, не растворимого в кислотах.

## § 9. Блок тонкой очистки технологических жидкостей

Технология тонкой очистки жидкостей для ремонта и перфорации скважин на территории бывшего СССР была разработана и применялась специалистами НПО «Бурение» на Тенгизском нефтяном месторождении. Как показал опыт, применение для этой цели серийно выпускаемого фильтровального оборудования сопряжено со значительными трудностями, в частности, с его громоздкостью и необходимостью разборки при переезде с одной буровой на другую. Для обслуживания фильтра требуется не менее двух человек. Фильтровальные элементы имеют очень сложную форму.

Учитывая вышеперечисленные недостатки и накопленный опыт, ОАО НПО «Бурение» освоило собственное производство блока тонкой очистки технологических жидкостей на основе рамного фильтр-пресса, предназначенного для фильтрования под избыточным давлением нейтральных, щелочных или кислых суспензий, содержащих от 0,05 до 500 кг/м$^3$ твердых частиц с возможностью просушки осадка сжатым воздухом.

Конструктивные особенности позволяют применять его непосредственно на буровой. Использование в качестве материала плит и рам модифицированного полипропилена облегчает вес конструкции в 3 раза по сравнению с аналогами. Например, масса плиты из чугуна составляет около 70 кг, рамы - 30 кг, из полипропилена 3,3 и 2 кг, соответственно. Разборка фильтра для транспортировки не требуется. Обслуживание производится одним работником. Применение гидравлического зажима позволяет создавать более плавную нагрузку на пакет рам и плит, что предотвращает преждевременное повреждение фильтровальной ткани. Кроме тонкой очистки рассолов на установке можно проводить вспомогательные операции, например, проведение флокуляции, регулирование плотности рассолов, растворение в рассолах химреагентов, приготовление моющих и разделительных пачек.

Компактность и малый вес разработанной конструкции, способность за один цикл отфильтровать до 1000 м$^3$ жидкости с чистотой фильтрата до 2 мкм, возможность просушки осадка и невысо-

кая стоимость (в 1,5-2 раза ниже аналогов) являются ее основными преимуществами в сравнении с механизированными фильтрами, которые в большинстве своем сложны в обслуживании, громоздки и нетранспортабельны.

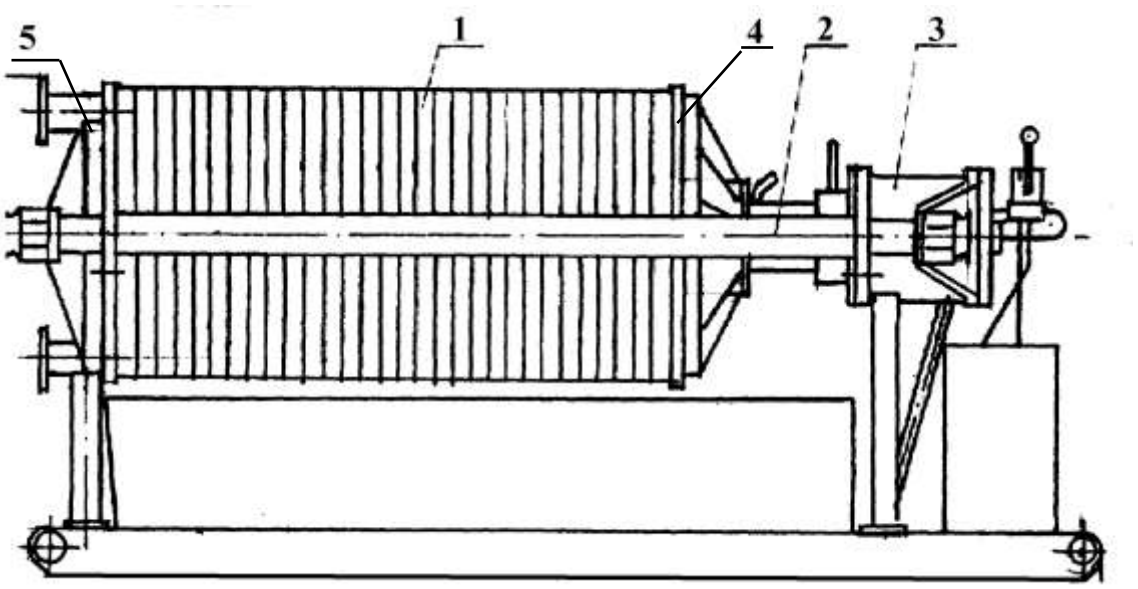



Рис. 1.8. Общий вид плиточно-рамного фильтр-пресса

Фильтр-пресс (рис. 1.8) состоит из пакета чередующихся, вертикально расположенных плит и рам (1) с навешенными на них фильтровальными перегородками. Набор плит и рам опирается на две параллельные опорные балки (2) и под действием гидравлического зажимного устройства (3) находится в сжатом состоянии между плитой нажимной (4) и плитой упорной (5). Площадь поверхности фильтрования может достигать 50 м$^2$.

Фильтрование (рис.1.9) происходит под давлением через фильтрующие перегородки 3, которые служат также уплотнительными прокладками между плитами 1 и рамами 2. По каналу 4 под давлением подается суспензия. Жидкая фаза (фильтрат) проходит через фильтровальную перегородку и выходит по каналу 5, а осадок 7 постепенно заполняет рамное пространство 6. Объем рамного пространства составляет около 0,3 м$^3$, что позволяет отфильтровать за 1 цикл до 1000 м$^3$ жидкости.

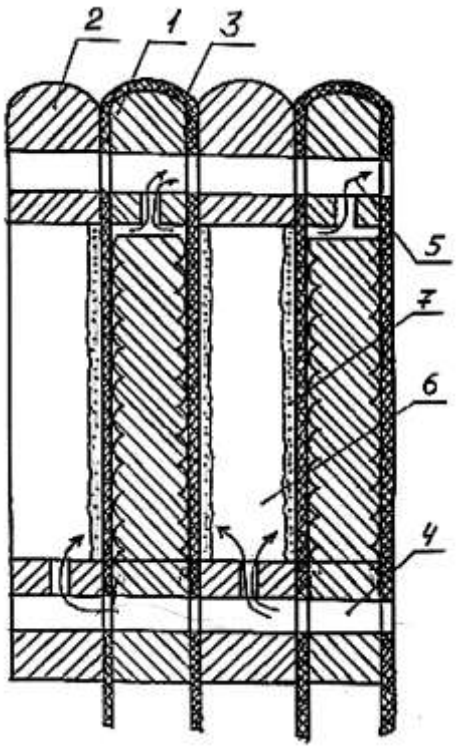



Рис 1.9. Принцип работы фильтр-пресса

Технологическая схема блока тонкой очистки представлена на рис. 1.10. В отсек «А» вспомогательной емкости (2) набирается примерно 1,5 м$^3$ очищенного рассола. Сюда же при постоянном перемешивании с помощью пропеллерной мешалки (5) вводится 30-40 кг диатомита. Намыв диатомита необходим для предохранения фильтровальной ткани от загрязнения, что значительно (до двух лет) продлевает срок ее службы. Суспензия насосом (4) подается на фильтр (1) в режиме «на себя». Одновременно в отсек «Б» набирается очищаемый рассол, в который также при перемешивании с целью уменьшения сопротивления осадка и повышения производительности вводится диатомит из расчета 0,1 - 0,2 кг/м$^3$. После появления прозрачного фильтрата отсек «А» перекрывается и на фильтр подается очищаемая суспензия из отсека «Б».

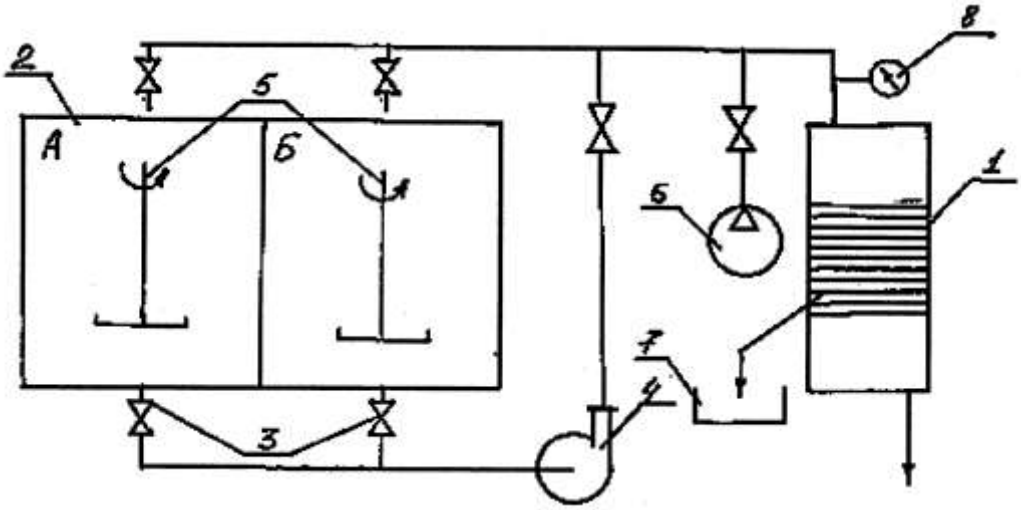



Рис. 1.10. Технологическая схема блока тонкой очистки

При накапливании осадка в рамном пространстве сопротивление фильтрованию возрастает, производительность фильтрпресса снижается, а давление фильтрования повышается. Когда сопротивление осадка возрастает настолько, что дальнейшее фильтрование становится нерациональным, подача суспензии прекращается, осадок в рамном пространстве продувается воздухом (6), рамы раздвигаются и шлам сбрасывается в поддон (7). Время очистки фильтра от шлама не более 30 минут.

Г Л А В А II

# ЖИДКОСТИ ГЛУШЕНИЯ НА УГЛЕВОДОРОДНОЙ ОСНОВЕ. УТЖ VIP®

Для максимального сохранения коллекторских свойств продуктивных пластов в процессе проведения ремонтных работ в скважинах в качестве жидкости глушения рекомендуются растворы на углеводородной основе. Использование таких систем сохраняет естественную водонасыщенность пор ПЗП (фазовую проницаемость его по нефти). Исключаются набухание глинистых минералов пласта, блокирующее действие воды, обусловленное капиллярными явлениями, образование нерастворимых осадков при контакте с минерализованными водами, увеличение толщины пристенных слоев жидкости на поверхности зерен породы, коррозия оборудования, проявления сероводорода на устье скважин. К жидкостям глушения на углеводородной основе относятся различные системы, в частности, нефть, загущенная нефть, обратные эмульсии и обратные мицеллярные растворы.

## § 1. Обратные эмульсии. Обратные мицеллярные растворы

Отечественные жидкости глушения на углеводородной основе представлены, главным образом, обратными эмульсиями с широким диапазоном технологических свойств. Однако плотность таких систем, не содержащих твердой фазы, не превышает 1160 кг/м$^3$. Зарубежные жидкости на углеводородной основе представлены обратными эмульсиями, в которых непрерывная фаза – дизтопливо, специальные масла или сырая нефть. Их плотность может изменяться до 2500 кг/м$^3$, температура применения – до 260°С.

Для глушения скважин в сильно дренированных пластах Д.А.Галяном и Н.М.Комаровой предложено использовать высоковязкие обратные эмульсии на основе гидрофобного мела. В качестве дисперсионной среды используется дизтопливо, а дисперсной фазы – вода любой степени минерализации. Эмульгатором, стабилизатором и структурообразователем служит гидрофобный мел, который получают гидрофобизацией сепарированного мела синтети-

ческими жирными кислотами. Для лучшего диспергирования водной фазы в дизтопливе используют кальцинированную соду. Достаточные скорость и время перемешивания – основные условия для приготовления устойчивой, тиксотропной эмульсии.

Обратные эмульсии с синтетическими жирными кислотами в качестве эмульгатора приготавливаются растворением их в дизтопливе и последовательным введением при интенсивном перемешивании технической воды и свежеприготовленного гидроксида кальция. Образующиеся кальциевые мыла синтетических жирных кислот стабилизируют эмульсию и придают ей необходимые структурно-реологические и фильтрационные свойства, в том числе, при повышенных температурах. Утяжеление системы при необходимости производят мелом или баритом.

Обратные эмульсии в качестве дисперсионной среды могут содержать легкую нефть или другие нефтепродукты. Г.А. Орловым с соавторами разработана обратная эмульсия на основе газового конденсата КазГПЗ после его суточного отстоя. В качестве эмульгаторов используется эмультал и СМАД-1, а дисперсной фазы – морская вода и водный раствор хлорида кальция. Плотность эмульсии достигает 1260 кг/м$^3$, СНС 6-38/9-41 дПа, условная вязкость 140-220 с. Эмульсия готовится в открытой емкости с использованием цементировочного агрегата и диспергатора. Использование предложенной эмульсии на Узеньском месторождении обеспечивает запуск скважины в работу без освоения в послеремонтный период и увеличение ее дебита в среднем на 15%. Последнее объясняется способностью тяжелых фракций газового конденсата растворять асфальтеновые, смолистые и парафиновые отложения, кольматирующие поры ПЗП.

Аналогичные результаты глушения скважин обратными эмульсиями, приготовленными на основе наиболее широко использующегося в отрасли эмульгатора ЭС-2 представлены в работах [2, 25, 26].

К жидкостям глушения на углеводородной основе относятся также обратные мицеллярные растворы - составы с низкими значениями межфазного натяжения на границе «нефть-вода», способствующие самопроизвольному вовлечению в них значительных объемов воды при неограниченном смешивании с углеводородами.

Приготовленные на основе НЧК и пластовой воды обратные мицеллярные растворы плотностью 1160-1170 кг/м$^3$ использова-

лись при перфорации и глушении скважин Ивановского месторождения [27]. Этот состав, наряду с высокой межфазной активностью и моющей способностью, солюбизирует до 20% воды к собственному объему. Раствор устойчив при температуре до 80°С. При глушении скважин мицеллярный раствор в количестве 4-6 $м^3$ помещается в зону фильтра, выше - столб пресной воды для противодавления на пласт. В среднем, показатели эксплуатации скважин, на которых применяется мицеллярный раствор, в 1,6 - 1,8 раза выше показателей скважин, где при глушении используется вода.

## § 2. Товарная нефть

Большинство месторождений, находящихся на поздней стадии разработки, характеризуются аномально-низкими пластовыми давлениями (АНПД). Глушение скважин в условиях АНПД не должно приводить к возникновению трудноразрешимых проблем, связанных с последующим освоением скважин. Другими словами, влияние технологии глушения на продуктивный пласт должно быть практически исключено или сведено к минимуму. Наиболее важное влияние оказывает технологическая жидкость глушения, ее состав и свойства, инертность по отношению к продуктивному пласту. Степень влияния жидкости характеризуется величиной репрессии на пласт при глушении и продолжительностью ремонта. При глушении скважин с пластовым давлением ниже гидростатического эффективно использование нефильтрующихся систем или углеводородных систем на основе товарной нефти. Наиболее широко применяется товарная нефть, поскольку она совместима с пластовым флюидом, не требует подогрева при отрицательных температурах, доступна и имеет невысокую стоимость.

В работах [28, 29] на примере месторождений ОАО «Славнефть-Мегионнефтегаз» рассматриваются преимущества и недостатки товарной нефти при глушении скважин с АНПД. В статье проводится сравнительный анализ эффективности четырех различных технологий глушения. В качестве углеводородных технологических жидкостей выбраны товарная нефть Южно-Ло-косовского месторождения и приготовленная на ее основе эмульсия (вода, товарная нефть, эмультал ). Кроме того, рассматриваются водный раствор хлорида калия (3%) без функциональных добавок и с до-

бавлением загустителя (3% КМЦ) и ПАВ (0,1% ПКД-515). Оценка эффективности проводится поэтапно: экспериментальные исследования, расчет радиуса проникновения жидкости в пласт, определение показателей ОП (отношение продуктивностей) или ПП (потери продуктивности), характеризующих эффективность технологии.

**Экспериментальные исследования.** Предварительно для водных систем по стандартным и авторским методикам определяются поверхностно-активные и ингибирующие свойства, затем на керновом материале проводится оценка влияния углеводородных и водных систем на проницаемость кернов. В табл.2.1 приведены результаты определения ингибирующих - показатель увлажняющей способности ($П_о$) - и поверхностно-активных - межфазное натяжение на границе жидкость глушения-углеводород-ная жидкость (σ), краевой угол смачивания (θ) - свойств водных систем при 20°С.

Таблица 2.1

| Состав водной системы | σ, мН/м | θ, градусы | $П_о$, м/ч |
|---|---|---|---|
| Хлорид калия | 29 | 100 | 0,028 |
| Хлорид калия + КМЦ + ПАВ | 14 | 150 | 0,020 |

Дальнейшие исследования проводятся с углеводородными системами и с загущенной водной системой на натуральных образцах кернов Ватинского НГДУ, исходная проницаемость которых изменяется от 0,064 до 0,15 мкм$^2$, пористость - от 0,12 до 0,23. Экспериментально на установке УИПК-1 при пластовой температуре t = 80°С по стандартной методике определяются коэффициент восстановления проницаемости (β) и скорость фильтрации ($V_ф$). Вязкость загущенного раствора KCl, эмульсии и нефти при пластовой температуре 80°С и скорости сдвига 9 с$^{-1}$ равны, соответственно, 503 мПа·с, 113 мПа·с и 2 мПа·с. Результаты оценки влияния исследуемых жидкостей на проницаемость кернов приведены в табл. 2.2.

Таблица 2.2.

| Жидкость глушения | β, д.ед., при градиенте давления, МПа/м | | ОП после времени воздействия, сут. | |
|---|---|---|---|---|
| | 3,5 | 1,5 | 1 | 5 |
| пласт $АВ_3$, k = 0,15 мкм$^2$, m = 0,23 | | | | |
| Нефть | 1,00 | 0,99 | 0,993 | 0,992 |
| Эмульсия | 0,890 | 0,715 | 0,83 | 0,80 |
| Загущенный KCl | 0,630 | 0,52/ 0,527 | 0,89 | 0,81 |
| пласт $БВ_6$, k = 0,064 мкм$^2$, m = 0,12 | | | | |
| Нефть | 1,00 | 0,97 | 0,98 | 0,976 |
| Эмульсия | 0,863 | 0,72 | 0,82 | 0,79 |

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Загущенный KCl | 0,560 | 0,50/0,49 | 0,87 | 0,80 |
| пласт $БВ_8$, k = 0,12 мкм$^2$, m = 0,16 | | | | |
| Нефть | 1,00 | 0,98 | 0,986 | 0,984 |
| Эмульсия | 0,850 | 0,71 | 0,81 | 0,77 |
| Загущенный KCl | 0,610 | 0,51/0,53 | 0,86 | 0,78 |
| пласт $ЮВ_1$, k = 0,083 мкм$^2$, m = 0,14 | | | | |
| Нефть | 1,00 | 0,97 | 0,979 | 0,975 |
| Эмульсия | 0,843 | 0,70 | 0,86 | 0,82 |
| Загущенный KCl | 0,584 | 0,50/0,51 | 0,85 | 0,79 |

Из табл. 2.2 следует, что товарная нефть имеет максимальный коэффициент восстановления проницаемости, затем в порядке убывания располагаются эмульсия и загущенный раствор хлорида калия, невысокие значения β у которого обусловлены снижением эффективного радиуса поровых каналов за счет адсорбции полимера и водной фазы на их стенках. Для него рассчитаны теоретические значения β при градиенте давления 1,5 МПа/м, которые приведены справа в соответствующей колонке табл.19.

У нефти самая высокая скорость фильтрации: $V_ф$=0,001 м/с, что сопровождается значительными размерами зоны ее проникновения в пласт. У эмульсии скорость фильтрации также остается достаточно высокой: $V_ф$=0,00014 м/с, и ежесуточно ее удельные потери составляют 1,2 м$^3$/м$^2$, хотя при этом радиус проникновения в сравнении с нефтью снижается на порядок. Загущенный раствор хлорида калия имеет низкую скорость фильтрации: $V_ф = 8\times10^{-7}$м/с, и, следовательно, малый размер зоны проникновения в пласт.

Дополнительные исследования проведены с нефтью, содержащей 2 ÷ 3 % твердых частиц. Они показали, что в этом случае коэффициент восстановления проницаемости снижается на 28-32%. Следовательно, при использовании систем с высокой инфильтрацией в пласт, в частности, незагущенной нефти, необходимо исключить попадание в них твердых частиц.

Таким образом, исследования на кернах продуктивных пластов с проницаемостью от 0,064мкм$^2$до 0,15мкм$^2$ показали, что наиболее эффективна нефть, эффективность эмульсии и загущенного раствора хлорида калия примерно одинакова.

**Расчет радиуса проникновения жидкости в пласт.** Для расчета радиуса проникновения жидкости глушения в пласт необходимо определить интервал изменения репрессии, при которой в условиях

АНПД будет производиться глушение скважин. Для месторождений ОАО "Славнефть-Мегионнефтегаз" следует рассматривать пласты с коэффициентами аномальности 0,7 - 0,9. Проницаемость пластов принята равной 0,005, 0,03, 0,2 и 0,9 мкм$^2$, средняя пористость - 0,15, 0,17, 0,21 и 0,23, средняя глинистость породы пласта - 9% (0,09), вязкость пластового флюида 2 мПа·с.

В табл.2.3 приведены значения репрессии на пласт при использовании выбранных жидкостей глушения. Очевидны преимущества нефти, для которой репрессия в 1,5 ÷ 9 раз ниже, чем у остальных систем. Для дальнейшего рассмотрения выбран интервал изменения репрессии от 1 до 10 МПа. Задав репрессию, определяем радиус проникновения жидкости глушения в пласт, который кроме параметров пласта и репрессии, зависит от времени контакта жидкости с пластом и ее вязкости. В табл.2.4 приведены расчетные значения радиуса фильтрации жидкостей с различной вязкостью в зависимости от репрессии на пласт за 5 суток их контакта.

Таблица 2.3

| Раствор | Плотность, кг/м$^3$ | Репрессия, МПа | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | Кан = 0,7 | | | Кан = 0,8 | | | Кан = 0,85 | | |
| | | Глубина, 1000 м | | | Глубина, 1000 м | | | Глубина, 1000 м | | |
| | | 1,5 | 2,5 | 3,0 | 1,5 | 2,5 | 3,0 | 1,5 | 2,5 | 3,0 |
| Нефть | 870 | 2,50 | 4,17 | 5,00 | 1,03 | 1,72 | 2,06 | 0,29 | 0,49 | 0,59 |
| Эмульсия | 1000 | 4,42 | 7,36 | 8,83 | 2,94 | 4,90 | 5,89 | 2,21 | 3,68 | 4,42 |
| Хлорид калия | 1016 | 4,65 | 7,75 | 9,30 | 3,18 | 5,23 | 6,36 | 2,44 | 4,07 | 4,89 |

Таблица 2.4

| Репрессия, МПа | Радиус фильтрации, м, при проницаемости пласта, мкм$^2$ | | | |
|---|---|---|---|---|
| | 0,005 | 0,030 | 0,200 | 0,900 |
| Вязкость жидкости 1 - 3 мПа·с | | | | |
| 1 | 1,23 | 2,77 | 6,41 | 13,0 |
| 5 | 2,70 | 6,11 | 14,2 | 28,8 |
| 10 | 3,86 | 8,74 | 20,3 | 41,1 |
| Вязкость жидкости 100 мПа·с | | | | |
| 1 | 0,20 | 0,40 | 0,91 | 1,84 |
| 5 | 0,40 | 0,88 | 2,03 | 4,11 |
| 10 | 0,56 | 1,24 | 2,87 | 5,80 |
| Вязкость жидкости 500 мПа·с | | | | |
| 1 | 0,13 | 0,21 | 0,42 | 0,83 |
| 5 | 0,20 | 0,41 | 0,88 | 1,84 |
| 10 | 0,27 | 0,56 | 1,24 | 2,60 |
| 10 | 0,20 | 0,41 | 0,91 | 1,84 |

Результаты из табл.2.4 универсальны в том смысле, что в пластах с приведенными выше параметрами позволяют определять радиус, как функцию репрессии, для любой жидкости с указанной вязкостью.

Анализируя информацию о фильтрации в пласт жидкостей глушения, независимо от их типа, в диапазоне репрессии от 1 до 10 МПа, можно сделать следующие выводы.

Незагущенные жидкости проникают глубоко в пласт. За 5 суток максимальный радиус может достигать 13 - 40 м.

У маловязких жидкостей (100 мПа·с) радиус фильтрации снижается в 7 ÷ 8 раз, у высоковязких (500 мПа·с) – в 15 ÷ 25 раз. В дальнейшем при освоении скважины после глушения такое снижение радиуса зоны проникновения жидкости приведет к пропорциональному увеличению градиента давления на ее границе и, следовательно, к росту коэффициента восстановления проницаемости в этой зоне.

**Оценка эффективности технологий.** Методика оценки эффективности технологий предложена в работах [30, 31]. Для определенности при оценке эффективности зафиксированы некоторые исходные данные. Глубина залегания продуктивного пласта равна 2500 м, пластовая температура 80 $^{o}$C, радиус скважины - 0,108 м, радиус контура питания - 250 м, депрессия на пласт при освоении 7 МПа, продолжительность глушения 5 суток, коэффициент аномальности равен 0,7 и 0,85.

Для каждой жидкости по табл.2.3 определяется репрессия при фиксированном коэффициенте $К_{ан}$, затем рассчитывается радиус ее проникновения в пласт, коэффициент восстановления проницаемости (β) и величина ОП или ПП = (1 - ОП)·100% - потери продуктивности.

В табл.2.5 приведены результаты расчетов для водных растворов хлорида калия. У незагущенных растворов без добавления и с добавлением ПАВ во всех случаях расчетное значение ОП практически равно нулю. Эффективность загущенной водной системы достаточно высока, потери продуктивности не превышают 18%.

В табл.2.6 приведены результаты расчетов радиуса фильтрации и потери продуктивности для углеводородных систем. Очевидны преимущества нефти и загущенных систем на ее основе перед водной системой и эмульсионным раствором.

Таким образом, на основании оценки эффективности глушения скважин с АНПД углеводородными и водными системами на месторождениях ОАО "Славнефть-Мегионнефтегаз" можно сделать следующее заключение.

Таблица 2.5

| Рассчитанный показатель | Проницаемость пласта, мкм$^2$ | | | |
|---|---|---|---|---|
| | 0,005 | 0,030 | 0,200 | 0,900 |
| Незагущенный раствор хлорида калия с ПАВ | | | | |
| $К_{ан}$ = 0,85 Репрессия 4,07 МПа | | | | |
| Радиус, м | 2,88 | 6,25 | 13,7 | 27,1 |
| β, д.ед | 0,001 | 0,0003 | 0,0001 | 0,00005 |
| ОП | 0,0024 | 0,00057 | 0,00016 | 0 |
| Загущенный раствор хлорида калия с ПАВ, вязкость 500 мПа·с | | | | |
| $К_{ан}$ = 0,7 Репрессия 7,75 МПа | | | | |
| Радиус, м | 0,28 | 0,57 | 1,22 | 2,4 |
| β, д.ед | 0,83 | 0,77 | 0,70 | 0,64 |
| ОП | 0,98 | 0,94 | 0,88 | 0,82 |
| ПП, % | 2 | 6 | 12 | 18 |
| $К_{ан}$ = 0,85 Репрессия 4,07 МПа | | | | |
| Радиус, м | 0,21 | 0,40 | 0,85 | 1,68 |
| β, д.ед | 0,91 | 0,85 | 0,80 | 0,76 |
| ОП | 0,99 | 0,97 | 0,94 | 0,90 |
| ПП, % | 1 | 3 | 6 | 10 |

Таблица 2.6

| Рассчитанный показатель | Проницаемость пласта, мкм$^2$ | | |
|---|---|---|---|
| | 0,005 | 0,030 | 0,200 |
| Нефть, $\beta_{ср}$ = 0,98 | | | |
| $К_{ан}$ = 0,7 Репрессия 4,9 МПа | | | |
| Радиус, м | 3,2 | 7,0 | 15,4 |
| ПП, % | 0,9 | 1,0 | 1,3 |
| $К_{ан}$ = 0,85 Репрессия 1,23 МПа | | | |
| Радиус, м | 1,6 | 3,5 | 7,7 |
| ПП, % | 0,7 | 0,9 | 1,1 |
| Эмульсия, вязкость 100мПа·с, $\beta_{ср}$ = 0,86 | | | |
| $К_{ан}$ = 0,7 Репрессия 7,36 МПа | | | |
| Радиус, м | 0,57 | 1,22 | 2,67 |
| ПП, % | 3,4 | 4,8 | 6,4 |
| $К_{ан}$ = 0,85 Репрессия 3,68 МПа | | | |
| Радиус, м | 0,41 | 0,87 | 1,89 |
| ПП, % | 2,7 | 4,0 | 5,7 |

Незагущенные системы. Водные растворы хлорида калия с ПАВ и без него применять не рекомендуется (потери продуктивности равны 99-100%).

Можно использовать товарную нефть, имеющую репрессию в 1,5 - 3 раза ниже, чем у водных систем, радиус проникновения на 23 - 75% меньше, потери продуктивности после глушения не более 1,5%. Основные недостатки незагущенной нефти - большая глубина проникновения в пласт, и, следовательно, необходимость иметь на скважине большой объем нефти, обладающей повышенной пожаровзрывоопасностью.

Загущенные системы. Рассмотренные эмульсия (ПП=2,7 ÷ 6,4 %) и загущенный раствор хлорида калия с ПАВ (ПП=1 ÷ 9 %) имеют практически одинаковую эффективность, но более низкую, чем у товарной нефти (ПП<1,3 %). Однако у загущенных систем есть потенциальная возможность увеличения эффективности за счет использования углеводородной основы, увеличения вязкости и применения кольматантов.

Таким образом, в условиях месторождений ОАО «Славнефть-Мегионнефтегаз» при глушении скважин с АНПД возможно использование товарной нефти и загущенных систем на ее основе. Но для углеводородных систем на основе товарной нефти необходимо соблюдение условий, обеспечивающих их пожаровзрывобезопасность.

## § 3. Пожаровзрывобезопасность при использовании товарной нефти

В нефтяной и газовой промышленности к основным причинам возникновения пожаров относятся:

- загорание от искрения в электрических аппаратах и машинах, реже от атмосферного электричества;
- неисправности технологического оборудования;
- неосторожное обращение с открытым огнем (сварка, курение и т.п.);
- взрывы газовоздушных и паровоздушных смесей;
- поломка оборудования (разрыв, внезапная разгерметизация);

- самовозгорание горючих веществ (промасленная ветошь, пирофорные отложения);

- фонтанирование скважины, разливы горючих веществ при технологических процессах.

Современная техника пожаровзрывобезопасности основана на трех принципах: первый – важнейший – исключение образования горючих систем, второй – предотвращение возникновения импульсов, инициирующих горение, третий – локализация возможного очага горения в пределах определенного аппарата или газопровода, способных выдержать последствия горения. Третий принцип не имеет отношения к технологиям использования углеводородных жидкостей на нефтегазовых месторождениях.

Реализация второго принципа в процессе применения углеводородных жидкостей (в частности, товарной нефти) связана со следующими основными организационными мероприятиями или их комбинацией (согласно ГОСТ 12.1.004):

применение машин, механизмов, оборудования, при эксплуатации которых не образуются источники зажигания;

применение электрооборудования, соответствующего пожароопасной и взрывоопасной зонам, группе и категории взрывоопасной смеси в соответствии с ГОСТ 12.1.011 и Правил устройства электроустановок;

соответствие технологического процесса и оборудования требованиям электростатической искробезопасности по ГОСТ 12.1.018;

поддержание температуры нагрева поверхностей механизмов и оборудования, которые могут войти в контакт с горючей средой, ниже предельно допустимой, составляющей 80% наименьшей температуры самовоспламенения горючего;

применение неискрящего инструмента при работе с легковоспламеняющимися жидкостями и горючими газами;

выполнение действующих строительных норм, правил, стандартов.

Реализация первого принципа в процессе применения углеводородных жидкостей предусматривает выполнение мероприятий, направленных на ограничение объема горючей среды, ее изоляцию и поддержание безопасной концентрации среды в соответствии с требованиями Правил безопасности в нефтяной и газовой промышленности [32].

Анализ основных положений теории горения позволяет определить дополнительные условия безопасного применения углеводородных жидкостей [33]. Горение – это процесс быстрого (самоускоряющегося) химического превращения вещества, сопровождающийся интенсивным выделением тепла и излучением света. В большинстве случаев для возникновения и развития процесса горения необходимо взаимодействие горючего вещества, оки-слителя и источника (импульса) воспламенения. Для протекания процесса горения требуется, чтобы реакция горения была экзотермической и ускорялась с повышением температуры. Именно поэтому горение, возникнув в одной точке, способно распространиться на всю массу реагирующих веществ. Распространение пламени в смесях горючего и окислителя возможно лишь в определенном интервале концентраций. При поджигании смеси, состав которой выходит за эти пределы, стационарное пламя не образуется, и реакция затухает на некотором расстоянии от места ее инициирования.

Для смесей горючего и окислителя различаются верхняя $\pi_{max}$ и нижняя $\pi_{min}$ концентрации горючего, которыми ограничена область взрывоопасных составов - область воспламенения. Эти пределы являются важнейшей характеристикой взрывоопасности. Они зависят, в основном, от содержания компонентов в смеси.

Увеличение содержания кислорода в смеси горючее – окислитель приводит к расширению области воспламенения, в основном за счет возрастания верхнего предела. При введении в смесь инертных паров и газов (например, азот, гелий, водяной пар) происходит сужение области воспламенения, так как снижается верхний предел, а нижний практически не меняется. Особую практическую ценность представляют активные примеси (ингибиторы), которые могут полностью подавить воспламенение уже при добавлении около одного процента ингибитора от общей массы смеси.

С увеличением молекулярной массы гомологических рядов горючего компонента снижаются как верхние, так и нижние пределы воспламенения, причем более быстро снижаются верхние пределы. При разветвленных структурах горючего вещества область воспламенения сужается в результате повышения нижних пределов.

С повышением начальной температуры смеси область воспламенения расширяется, поскольку снижается нижний предел и повышается верхний, причем более сильное влияние температура

оказывает на верхний концентрационный предел воспламенения. Влияние температуры на область воспламенения объясняется увеличением скорости горения при предельных концентрациях смесей. При этом смеси, сильно разбавленные горючим (верхний предел) или воздухом (нижний предел) и не способные гореть при низкой температуре, при ее повышении становятся горючими.

Значением нижнего предела воспламенения газов, паров в воздухе руководствуются при классификации производств по пожарной опасности в соответствии с нормативными документами. Значениями пределов воспламенения пользуются при расчете допустимых взрывобезопасных концентраций веществ во взрывоопасных технологических аппаратах и в воздухе при работах с применением огня и искрящего инструмента.

Температурными пределами воспламенения паров в воздухе ($T_н$ – нижний, $T_в$ – верхний) называются такие температуры вещества, при которых его пары, находясь в равновесии с жидкой или твердой фазой, образуют в воздухе концентрации, равные соответственно нижнему или верхнему концентрационным пределам воспламенения.

Температура вспышки - самая низкая температура вещества, при которой в условиях специальных испытаний над его поверхностью образуются пары или газы, способные вспыхивать в воздухе от внешнего источника зажигания. При температуре вспышки еще не возникает устойчивое горение жидкости, так как время вспышки не обеспечивает прогрев поверхностного слоя жидкости до необходимой температуры и выделение количества паров, достаточных для поддержания стабильного горения. Температура вспышки является экспресс-параметром, определяющим температурные условия, при которых горючее вещество становится огнеопасным в открытом сосуде или при разливе.

Другими важными показателями, характеризующими пожаровзрывоопасность углеводородной жидкости (товарной нефти), являются группа горючести, температура воспламенения и самовоспламенения.

Группа горючести – классификационная характеристика способности веществ и материалов к горению. По горючести вещества и материалы подразделяются на негорючие, трудногорючие, горючие. Негорючие не способны гореть на воздухе, трудногорючие могут возгораться при действии источника зажигания, но не способны

самостоятельно гореть после его удаления, горючие способны возгораться от источника зажигания и продолжают самостоятельно гореть после его удаления. Из числа горючих выделяются легковоспламеняющиеся вещества и материалы, которые при хранении способны без предварительного подогрева возгораться от кратковременного действия источника зажигания незначительной энергии. К легковоспламеняющимся жидкостям (ЛВЖ) относятся горючие жидкости с температурой вспышки, не превышающей 61 $^{o}$C в закрытом тигле или 66 $^{o}$C в открытом тигле.

Легковоспламеняющиеся жидкости делятся на три разряда:

I разряд – особо опасные ЛВЖ с температурой вспышки от -18 $^{o}$C и ниже в закрытом тигле или от -13 $^{o}$C и ниже в открытом тигле;

II разряд – постоянно опасные ЛВЖ с температурой вспышки от -18 $^{o}$C до +23 $^{o}$C в закрытом тигле или от -13 $^{o}$C до +27 $^{o}$C в открытом тигле;

III разряд – опасные при повышенной температуре ЛВЖ с температурой вспышки от 23 $^{o}$C до 61 $^{o}$C в закрытом тигле или от 27 $^{o}$C до 66 $^{o}$C в открытом тигле.

Группа горючести учитывается при классификации веществ и материалов по пожарной опасности в соответствии с действующими противопожарными нормами.

Температурой воспламенения называется самая низкая температура вещества, при которой в условиях специальных испытаний вещество выделяет горючие пары или газы с такой скоростью, что при воздействии на них источника зажигания наблюдается воспламенение. Воспламенение – пламенное горение вещества, инициированное источником зажигания и продолжающееся после его удаления. Температура воспламенения присуща только горючим веществам, так как она характеризует способность их к самостоятельному горению. Если при нагреве вещества до температуры кипения или активного разложения температура воспламенения не достигается, то вещество к горючим не относится.

Температурой самовоспламенения называется самая низкая температура вещества (или его оптимальной смеси с воздухом), при нагреве до которой происходит самовоспламенение - резкое увеличение скорости экзотермических реакций, приводящее к возникновению пламенного горения. Температура самовоспламенения не является постоянной величиной и зависит от различных факторов и условий эксперимента. Для получения воспроизводимых сравни-

тельных данных испытательную аппаратуру и методику определения температуры самовоспламенения стандартизируют.

Стандартной температурой самовоспламенения называется найденная стандартным методом самая низкая температура, до которой должна быть равномерно нагрета наиболее легко воспламеняемая смесь паров с воздухом для того, чтобы она воспламенилась без внесения в нее постороннего источника зажигания.

Стандартная температура самовоспламенения веществ учитывается при классификации паров ЛВЖ по группам взрывоопасных смесей для выбора типа взрывозащищенного оборудования. В соответствии с группой взрывоопасной смеси устанавливается максимально допустимая температура нагрева поверхностей электрического оборудования, если с этими поверхностями возможен контакт взрывоопасной среды. По температуре самовоспламенения можно также вычислить предельно допустимую температуру нагрева поверхностей технологического оборудования и трубопроводов. Допустимая температура нагрева поверхностей не должна превышать 80% величины стандартной температуры самовоспламенения веществ, которые могут попасть на нагретую поверхность при нормальной работе или аварии.

Стандартная температура самовоспламенения не является минимальной температурой, при которой наблюдают самовоспламенение смеси. Более точный учет факторов, обусловливающих самовоспламенение, позволяет найти минимальную температуру самовоспламенения. Эта величина иногда на 100 – 150 $^{o}$C ниже стандартной температуры самовоспламенения и поэтому имеет большое значение при разработке пожарно-профилакти-ческих мероприятий. Минимальная температура самовоспламенения определяется на приборе со сферической колбой (прибор МакНИИ). Предельно допустимая температура нагрева поверхностей технологического оборудования должна быть ниже минимальной температуры самовоспламенения веществ, которые могут попасть на нагретую поверхность.

Рассмотренные ниже экспериментальные работы], связанные с регулированием состава нефти для обеспечения ее пожаровзрывобезопасности, требуют небольшого ознакомления с теорией горения легковоспламеняющихся жидкостей [33].

Горение – это процесс быстрого (самоускоряющегося) химического превращения вещества, сопровождающийся интенсивным

выделением тепла и излучением света. При гомогенном горении химическая реакция происходит в пределах одной фазы, а при гетерогенном – на границе раздела фаз. Горение, при котором непрерывно образуется и сгорает горючая смесь, называется установившимся, устойчивым или стационарным. Оно может быть полным при достаточном или избыточном количестве кислорода и неполным при недостатке кислорода.

При диффузионном горении кислород проникает в зону горения в результате молекулярной диффузии, обусловленной разностью парциальных давлений кислорода в воздухе и в зоне горения. Такое горение наблюдается в основном при гетерогенном горении, когда время диффузии кислорода к горючему веществу несоизмеримо больше времени протекания химической реакции, и скорость горения определяется только скоростью диффузии.

При кинетическом горении кислород и горючее вещество поступают в зону горения в смешанном состоянии. Так горят гомогенные системы. В этом случае время смесеобразования (диффузии) значительно меньше времени протекания химической реакции горения, и скорость процесса практически определяется только скоростью реакции.

Возможны случаи, когда скорости диффузии и реакции горения соизмеримы, тогда говорят о горении в промежуточной области. В зависимости от скорости протекания процесса горения и скорости распространения пламени различают дефлаграционное, взрывное и детонационное горение.

Горение различных веществ имеет свои особенности. Наиболее изучены механизм и кинетика горения газов. Их горение является гомогенным и может протекать как в диффузионной, так и в кинетической области.

Горение жидкостей характеризуется двумя взаимосвязанными явлениями: испарением паров и сгоранием паровоздушной смеси над поверхностью жидкости. При этом испарение является определяющим фактором, от него зависит режим (установившийся или неустановившийся, диффузионный или диффузионно-кинетический), а также полнота и скорость сгорания жидкости. В свою очередь, скорость испарения зависит от физико-химических свойств жидкости (температура кипения, летучесть и др.) и тепловых процессов на ее поверхности и в объеме, происходящих при

горении. Сам процесс горения паров жидкости практически не отличается от горения газов.

В основу современных представлений о механизме реакций горения входит цепная теория окисления. Цепными называются реакции, идущие через ряд стадий, в которых образуются промежуточные соединения (атомы и радикалы) со свободными валентностями, так называемые активные центры, являющиеся инициаторами последующих быстро протекающих стадий процесса. В неразветвляющейся цепной реакции каждый активный центр вызывает появление одного активного центра, поэтому реакция может продолжаться, но не ускоряться. В определенный момент цепь обрывается, и реакция прекращается. В разветвляющейся цепной реакции каждый активный центр зарождает два или более новых активных центра; один из новых центров продолжает цепь, а другой начинает новую цепь. Обрыв цепи на стенках реакционного сосуда происходит вследствие адсорбции активных центров поверхностью стенки; обрыв цепи в объеме смеси вызывается побочными реакциями активного центра с примесями, содержащимися в смеси, а также потерей активной частицей избыточной химической энергии при столкновении с неактивными однородными или инертными молекулами.

В химических системах, в которых возможна разветвленная цепная реакция, происходит самоускорение реакции окисления, приводящее в определенных условиях к самовоспламенению смеси. Обязательным условием цепного самовоспламенения является превышение числа разветвляющихся цепей над числом обрывающихся.

Цепная теория хорошо объясняет физико-химическую сущность пределов воспламенения и явлений положительного и отрицательного катализа при горении. Положительным катализатором является вещество, создающее начальные активные центры. Например, реакция окисления углеводородов заметно ускоряется при добавлении к ним незначительных количеств перекисных продуктов. Отрицательным катализатором является вещество, дезактивирующее отдельные активные центры и предотвращающее реакции, которые протекали бы при продолжении цепей. Примером отрицательного катализа может служить подавление процессов горения многих химических продуктов при добавке галоидированных углеводородов.

По цепной теории нижний предел самовоспламенения объясняется тем, что при уменьшении давления повышается число обрывов цепей на стенках сосуда, достигаемых активными центрами. Теория цепного окисления объясняет начальную фазу процесса окисления не активацией молекул кислорода, а активацией молекул окисляющегося вещества. Это положение подтверждается зависимостью начальной температуры окисления горючих веществ от структуры их молекул и молекулярной массы.

В большинстве случаев процессы воспламенения и горения в реальных условиях имеют одновременно цепной и тепловой характер. Тепловые процессы ускоряют скорость цепных реакций и создают условия, приводящие к горению смеси. Таким образом, несмотря на то, что большинство газовых химических реакций горения, а также распространение пламени протекают по цепному механизму, тепловые факторы при горении являются, как правило, определяющими.

Поскольку температура горения является главным фактором, определяющим скорость пламени для данных реагирующих веществ, ее величина зависит, в первую очередь, от соотношения концентраций горючего и окислителя и общего содержания инертных компонентов. Если при фиксированном соотношении содержания горючего и окислителя к их смеси добавлять инертные компоненты (флегматизаторы), температура горения понижается, так как энергия химического превращения затрачивается на нагревание дополнительных компонентов смеси продуктов сгорания.

По характеру воздействия на реакцию в пламени флегматизаторы можно в принципе разделить на два основных класса. К первому классу флегматизаторов, тепловых, относятся компоненты, не принимающие прямого участия во взаимодействии горючего с окислителем, но понижающие температуру горения. Избыточный компонент смеси также можно рассматривать как тепловой флегматизатор. Ко второму классу флегматизаторов, химически активных, относятся уже упоминаемые ингибиторы - отрицательные катализаторы способные тормозить реакцию при неизменной температуре горения вследствие их специфического, чисто химического воздействия на реакцию.

Инертные компоненты влияют и на концентрационные пределы взрываемости. Типичная зависимость предельной концентрации горючего от содержания инертного компонента, т.е. схема пределов

области взрываемости в тройной смеси горючее-окислитель-инертный компонент показана на рис.2.1.

При увеличении содержания инертного компонента I уменьшается диапазон горючих составов между верхним и нижним концентрационными пределами. При определенном содержании инертного компонента $I_{кр}$ обе ветви кривой критических составов $\pi_{max}(I)$ и $\pi_{min}(I)$ смыкаются в точке, называемой мысом области взрываемости. $I_{кр}$ или иначе минимальной флегматизирующей концентрацией флегматизатора. Если концентрация инертного компонента больше $I_{кр}$, поджигание невозможно при любом соотношении содержания горючего и окислителя. Область составов, отвечающих горючим смесям, ограничена критической кривой и осью ординат.

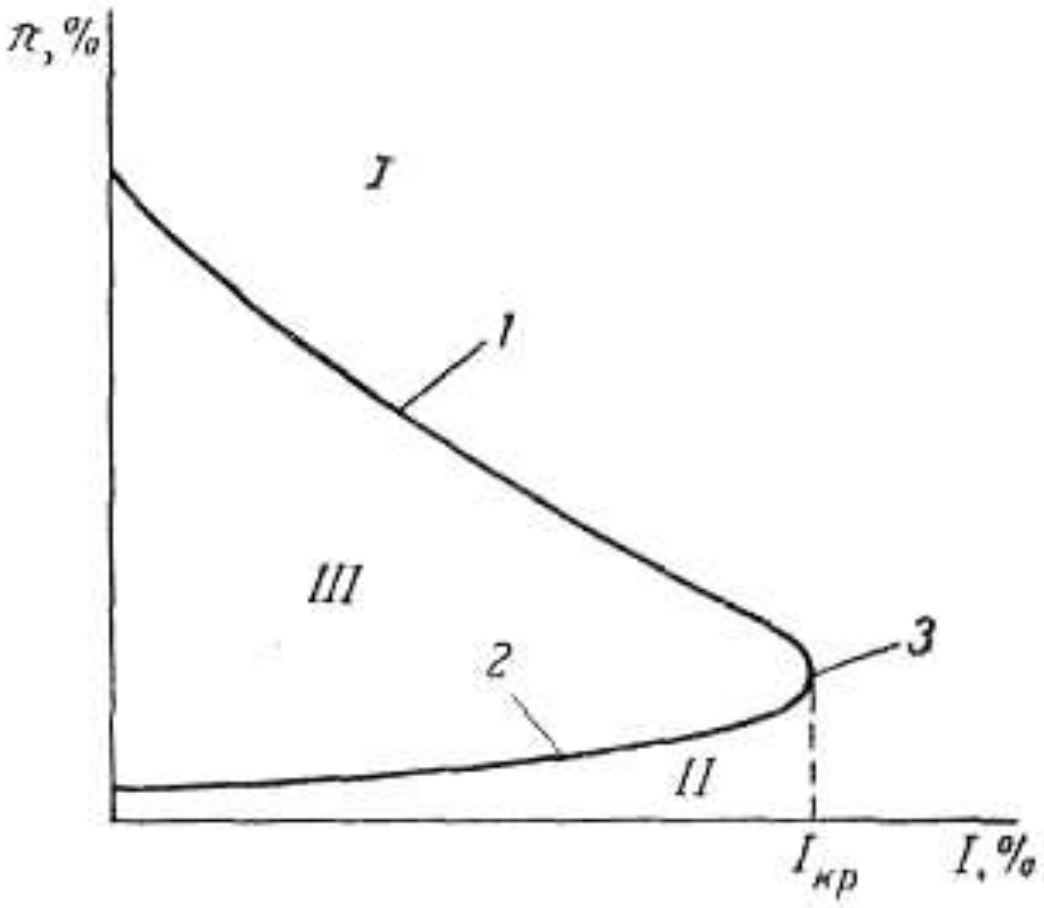



Рис.2.1. Схема пределов области взрываемостив смеси горючее-окислитель-инертный компонент:
1 – верхний концентрационный предел;
2 – нижний концентрационный предел;
3 – мыс области взрываемости;

I – область богатых негорючих смесей;
II - область бедных негорючих смесей; III – область горючих смесей.

Величины $\pi_{max}$ и $\pi_{min}$ определяют минимальные для стационарного горения содержания недостающего компонента смеси – горючего или окислителя. Для данной пары эти предельные концентрации существенно зависят только от содержания и теплоемкостей инертных компонентов смеси. Поэтому концентрационные пределы взрываемости в первом приближении являются физико-химическими константами горючей смеси.

С учетом изложенных выше практических и теоретических положений в работах [34,35] были определены основные направления экспериментальных исследований. Наиболее важным следует считать предотвращение образования взрывоопасных нефтевоздушных смесей. Для этого необходимо определить температурные пределы воспламенения паров нефти в воздухе, область безопасных температур и регулировать состав нефти путем введения специальных реагентов-флегматизаторов в случае, если даже непродолжительное время работы выполняются в области опасных температур.

Так как работы по применению углеводородных жидкостей на скважинах не связаны с высокотемпературным нагревом и ведутся в естественных условиях, выбор реагентов-флегматизато-ров и необходимость их введения определяются, главным образом, по величине нижнего температурного предела ($T_н$).

В соответствии с ГОСТ 12.1.044 нижний температурный предел ($T_н$) может быть рассчитан по формуле:

$$T_н = T_{всп} - 2, \qquad (2.1)$$

где $T_{всп}$ –температура вспышки в закрытом тигле, $^oC$.

Нижний температурный предел можно принять равным температуре вспышки в закрытом тигле.

Безопасной в отношении возможности образования взрывоопасных паровоздушных смесей следует считать температуру нефти на $10^oC$ ниже $T_н$ и на $15^oC$ выше $T_в$. Область безопасных температур ограничена сверху величиной $(T_н)_{без} = T_н - 10$.

В табл.2.7 приведена информация об исследованных образцах нефти. В табл.2.8 приведены результаты тестирования проб нефти некоторых месторождений ОАО «Славнефть-Мегион-нефтегаз».

Они имеют температуру вспышки ниже минус 18 $^{o}$C и относятся к особо опасным легковоспламеняющимся жидкостям. Область опасных температур от -35 до + 5 $^{o}$C и от -30 до + 7 $^{o}$C. Это значит, что при температурах выше +5 и +7$^{o}$C паровоздушные смеси нефти взрывобезопасны и при случайном контакте с источником зажигания не воспламеняются и не вызывают пламенного горения. Косвенным подтверждением этого факта может служить возникновение случайных пожаров при проведении работ на скважинах только в зимнее время.

Таблица 2.7

| Нефть месторождения | Плотность, кг/м$^3$, при 20$^{o}$C | Массовая доля (%) компонентов в нефти | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | сера | асфальтены | смолы | парафины |
| Покамасовское | 832 | 0,94 | 0,2 | 10,1 | 1,0 |
| Аригольское | 834 | 0,72 | 0,6 | 11,0 | 1,1 |
| Аганское | 852 | 1,55 | 0,8 | 16,0 | 1,1 |
| Ново-Покурское | 852 | 1,12 | 1,6 | 14,8 | 1,7 |
| Западно-Асомкинское | 875 | 1,57 | 1,5 | 21,1 | 1,5 |

Таблица 2.8

| Нефть месторождения | Температурные пределы, $^{o}$C | | Область опасных температур, $^{o}$C |
|---|---|---|---|
| | нижний | верхний | |
| Покамасовское | - 25 | - 10 | от -35 до + 5 |
| Аригольское | - 25 | - 10 | от -35 до + 5 |
| Аганское | - 25 | - 10 | от -35 до + 5 |
| Ново-Покурское | - 25 | - 10 | от -35 до + 5 |
| Западно-Асомкинское | - 20 | - 8 | от -30 до + 7 |

Для работы в области температур ниже + 7$^{o}$C в состав нефти необходимо вводить специальные реагенты-флегматизаторы. Наибольшей эффективностью действия при малых концентрациях (до 5%) во всех нефтях обладают ингибиторы – галоидированные углеводороды - газы или легкоиспаряющиеся жидкости (СЖБ - жидкостные бромсодержащие). В настоящее время СЖБ не выпускаются, а применение газообразных реагентов при глушении нефтью нецелесообразно из-за их высокой стоимости и технологических трудностей использования. Поэтому возможно использование только

тепловых флегматизаторов, которые должны быть совместимыми с углеводородными системами, легкодоступными и недорогими.

В качестве реагентов-флегматизаторов выбираются гудрон, битум, парафин, трибутилфосфат (ТБФ), различные масла (талловое, сланцевое, касторовое, отработанное) и разработанный флегматизатор ПФУ-1 [36]. Объемная концентрация реагентов изменяется от 3 до 15%. Наиболее эффективными оказываются ТБФ и ПФУ-1 с некоторым преимуществом у присадки-флегматизатора.

Результаты экспериментальной оценки влияния реагентов ПФУ-1 и ТБФ на температуру вспышки, а также величина плотности систем и рассчитанная величина безопасной температуры приведены в табл. 2.9.

Таблица 2.9

| Параметр | Введенный реагент | Концентрация реагента, % (объемные) | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | 0 | 5 | 10 | 15 |
| Нефть Покамасовского месторождения | | | | | |
| Температура вспышки, $^{o}$C, | ПФУ-1 | -25 | - 15 | - 8 | - 2 |
| Температура вспышки, $^{o}$C, | ТБФ | | - 17 | - 10 | - 3 |
| Безопасн. температура, $^{o}$C, | ПФУ-1 | ≤ - 35 | ≤ - 25 | ≤ - 18 | ≤ - 12 |
| Плотность системы, кг/м$^3$ | ПФУ-1 | 832 | 840 | 848 | 856 |
| Нефть Аганского месторождения | | | | | |
| Температура вспышки, $^{o}$C, | ПФУ-1 | -25 | - 6 | 8 | 20 |
| Температура вспышки, $^{o}$C, | ТБФ | | - 10 | - 3 | 2 |
| Безопасн. температура, $^{o}$C, | ПФУ-1 | ≤ - 35 | ≤ - 16 | ≤ - 2 | ≤ 10 |
| Плотность системы, кг/м$^3$ | ПФУ-1 | 852 | 859 | 866 | 873 |
| Нефть Ново-Покурского месторождения | | | | | |
| Температура вспышки, $^{o}$C, | ПФУ-1 | -25 | - 12 | 13 | 18 |
| Температура вспышки, $^{o}$C, | ТБФ | | -17 | - 12 | - 9 |
| Безопасн. температура, $^{o}$C, | ПФУ-1 | ≤ - 35 | ≤ - 22 | ≤ 3 | ≤ 8 |
| Плотность системы, кг/м$^3$ | ПФУ-1 | 852 | 859 | 866 | 873 |
| Нефть Аригольского месторождения | | | | | |
| Температура вспышки, $^{o}$C, | ПФУ-1 | -25 | - 9 | - 2 | 1 |
| Температура вспышки, $^{o}$C, | ТБФ | | - 15 | - 8 | - 2 |
| Безопасн. температура, $^{o}$C, | ПФУ-1 | ≤ - 35 | ≤ - 19 | ≤ - 12 | ≤ - 9 |
| Плотность системы, кг/м$^3$ | ПФУ-1 | 834 | 842 | 850 | 858 |
| Нефть Западно-Асомкинского месторождения | | | | | |
| Температура вспышки, $^{o}$C, | ПФУ-1 | -20 | - 13 | - 2 | 17 |
| Температура вспышки, $^{o}$C, | ТБФ | | - 16 | - 5 | 14 |
| Безопасн. температура, $^{o}$C, | ПФУ-1 | ≤ - 30 | ≤ - 23 | ≤ - 12 | ≤ 7 |
| Плотность системы, кг/м$^3$ | ПФУ-1 | 875 | 881 | 887 | 893 |

Установлено, что во всех случаях действие флегматизатора ПФУ-1 более эффективно, чем действие трибутилфосфата (ТБФ). Особенно ярко эта разница выражена для ново-покурской и аганской нефти. При концентрации 15% ПФУ-1 и ТБФ увеличивают, соответственно, температуру вспышки на 43°С и 16 °С для ново-покурской нефти и для аганской нефти - на 45 °С и 23 °С. Для остальных нефтей разница между ТБФ и ПФУ-1 незначительна.

Степень эффективности действия флегматизатора ПФУ-1 на нефти различных месторождений изменяется в довольно широком диапазоне. Максимальный рост температуры вспышки отмечается для более тяжелых нефтей Аганского, Ново-Покурского и Западно-Асомкинского месторождений. В легких нефтях Покамасовского и Аригольского месторождений ПФУ-1 действует менее эффективно, увеличивая при С = 15 % $T_{всп}$ на 23 - 26 °С. На основании табл.2.9 построены графики зависимости оптимальной концентрации реагента ПФУ-1 (% об.) от температурных условий применения их в смеси с нефтью (см.рис.2.2).

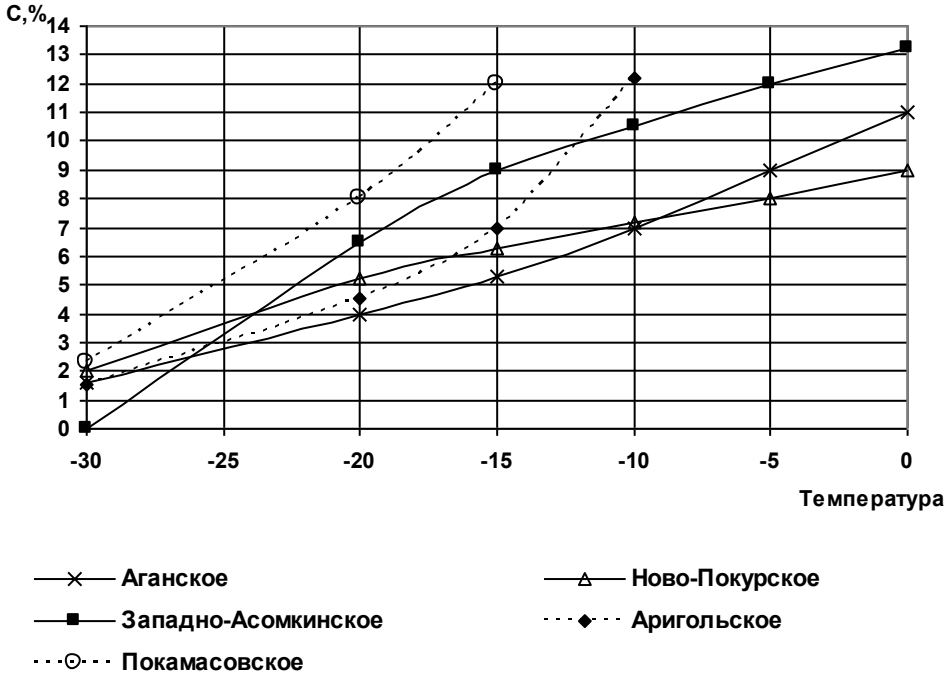



Рис.2.2. Зависимость рекомендуемых концентраций ПФУ-1 в нефти от температурных условий применения их смесей

Изображенные на рис.2.2 графики позволяют сравнить эффективность действия реагента в исследуемых нефтях при различных температурах. Самые большие концентрации ПФУ-1 требуются для

покамасовской нефти, причем при температурах выше -15°С реагент малоэффективен. Более высокие концентрации реагента требуются для западно-асомкинской нефти. С помощью этих графиков после поинтервального усреднения концентрации реагента определяются окончательные рекомендации для исследуемых нефтей (см.табл.2.10).

Таблица 2.10

| Нефть месторождения | Концентрация ПФУ-1 (% об) при температурах, °С | | | |
|---|---|---|---|---|
| | < - 30 | - 30 ≤Т≤ - 25 | -25 <Т≤ - 10 | -10 <Т≤ 0 |
| Аганское | 1 | 3 | 7 | 10 |
| Ново-Покурское | 2 | 3 | 7 | 9 |
| Западно-Асомкинское | 0 | 3 | 10 | 12 |
| Аригольское | 2 | 3 | 7 - 12 | не эффект. |
| Покамасовское | 3 | 5 | 10 - 12 | не эффект. |

В табл.2.11 приведены температура вспышки и область безопасных температур при оптимальной концентрации присадки-флегматизатора ПФУ-1 в нефти. Концентрация присадки-флегматизатора 9 ÷ 12 % (об.) позволяет безопасно проводить работы в области температур ниже + 7°С с нефтью месторождений Аганское, Ново-Покурское и Западно-Асомкинское. Для легкой нефти двух оставшихся месторождений действие реагента менее эффективно. В этом случае в качестве альтернативного варианта можно рекомендовать применение загущенной нефти.

Таблица 2.11

| Нефть месторождения | Температура вспышки, °С | Область безопасных температур, °С |
|---|---|---|
| Покамасовское | - 2 | ≤ - 12 |
| Аригольское | + 1 | ≤ - 9 |
| Аганское | + 20 | ≤ + 10 |
| Ново-Покурское | + 18 | ≤ + 8 |
| Западно-Асомкинское | + 17 | ≤ + 7 |

Плотность нефти с добавкой реагента ПФУ-1 рассчитывается обычным для смесей образом:

$$\rho_{см} = \rho_н (1 - C_1) + \rho_р C_1, \qquad (2.2)$$

где $\rho_{см}, \rho_н, \rho_р$ - плотность смеси, нефти и реагента;

$C_1$ - концентрация реагента, д.ед.

Реагент может вводиться в товарную нефть как на пункте подготовки нефти, так и на растворном узле или непосредственно на скважине.

Таким образом, исключение образования горючих систем в процессе глушения углеводородными жидкостями, в частности, товарной нефтью, возможно не только путем проведения различных организационных мероприятий, но и за счет регулирования их состава. Предварительное исследование углеводородной жидкости позволяет установить температурный интервал ее безопасного использования и, вводя специальные реагенты-флегмати-заторы, изменять соответствующим образом границы опасной температурной зоны.

## § 4. Универсальные технологические жидкости УТЖ VIP®

Универсальная технологическая жидкость viscosifier petroleum ("вязкая нефть") - УТЖ VIP – гетерогенная дисперсная система, которая представляет собой псевдопластичную, практически не фильтрующуюся в пластовых условиях жидкость гелеобразного вида.

Дисперсионной средой УТЖ VIP является углеводородная основа, содержащая загуститель и структурообразователь, дисперсной фазой – утяжелитель и термостабилизатор, который вводится при необходимости.

УТЖ VIP имеет регулируемую в диапазоне 800 ÷ 1180 кг/м$^3$ плотность, высокую вязкость в пластовых условиях, практически нулевую инфильтрацию, стабильность реологических и седиментационных свойств при температуре до 100$^o$С.

УТЖ VIP обеспечивает отсутствие поглощений, максимальное сохранение коллекторских свойств продуктивных пластов, минимальный срок выхода скважины на режим, минимальные потери продуктивности скважины после проведения технологических операций.

УТЖ VIP рекомендуется использовать в ограниченном объеме для глушения скважин при проведении текущего и капитального ремонта и для перфорации при заканчивании скважин в пластах с

проницаемостью до 5 мкм$^2$ с гидростатическим и аномально-низким пластовым давлением.

Универсальность системы УТЖ VIP заключается в том, что ее можно использовать при глушении пластов в вертикальных, наклонно-направленных, горизонтальных скважинах, а также при вторичном вскрытии, временной консервации, консервации с момента окончания бурения до начала освоения. Таким образом, *область применения УТЖ VIP:*

- перфорация (на депрессии или репрессии),
- глушение скважин, в т.ч. и под насос,
- консервация скважин,
- консервация горизонтальных участков скважин на период с момента окончания бурения до освоения.

Для приготовления УТЖ VIP требуются следующие компоненты: углеводородная основа, загустители, структурообразователь, утяжелитель и термостабилизатор. (см. рис. 2.3.)

В качестве углеводородной основы используется товарная нефть, газовый конденсат и дизельное топливо. Содержание воды в нефти должно быть менее 5%.

В качестве утяжелителя применяется мел гидрофобный молотый марки МПГМ.

Для образования структуры и повышения седиментационной устойчивости УТЖ VIP используется 26-30%-ный водный раствор технической гидроокиси натрия.

Рис.2.3. Компонентный состав готового раствора УТЖ VIP.

Для приготовления УТЖ VIP разработаны и производятся следующие загустители.

Реагент №1 представляет собой 30%-ный раствор загущающего вещества №1 в дизельном топливе. Загущающее вещество №1 в чистом виде является мазеобразным темным веществом плотностью 970 – 1000 кг/м$^3$, с температурой плавления 50-55$^o$С, хорошо растворяющимся в любых углеводородах.

Реагент №2 представляет собой густую мазеобразную массу плотностью 960-970 кг/м$^3$ с температурой вспышки 148$^o$С, растворяющуюся в любых углеводородах. Возможно добавление термостабилизатора.

Реагент №3 является смесью реагента №2 и загущающего вещества №1. Разработан для случаев, когда в качестве углеводородной основы используется товарная нефть.

Область применения. УТЖ VIP с реагентом №1- УТЖ VIP №1 - рекомендуется применять при пластовой температуре до 80$^o$С в следующих условиях:

- в пластах с проницаемостью до 0,3мкм$^2$ и близким к гидростатическому пластовым давлением (репрессия на пласт при проведении работ не более 3,5 МПа);

- в пластах с АНПД и проницаемостью до 0,05 – 0,1 мкм$^2$ (репрессия на пласт при проведении работ до 40 - 15 МПа, соответственно).

УТЖ VIP № 2 - № 3 рекомендуется применять при пластовой температуре до 80$^o$С, с термостабилизатором - при пластовой температуре до 100$^o$С в следующих условиях:

в пластах с проницаемостью до 5 мкм$^2$ и близким к гидростатическому пластовым давлением (репрессия на пласт при проведении работ не более 3,5 МПа);

в пластах с АНПД и проницаемостью до 0,5 – 1 мкм$^2$ (репрессия на пласт при проведении работ до 40 МПа).

Состав дисперсионной среды. Углеводородной основой УТЖ VIP №1 являются товарная нефть, газовый конденсат и дизельное топливо. В промысловых условиях обычно применяется товарная нефть. Состав дисперсионной среды УТЖ VIP №1 на основе товарной нефти, газового конденсата, дизельного топлива и расход реагентов для ее приготовления приведены в табл.2.12.

Таблица 2.12

| Углеводородная основа | Состав (обозначение) | Концентр. реагента №1/ структуро-образоват.,% | Расход, л на 1 м$^3$ углевод. основы | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | | реагент №1 | структурообр. | объем р-ра,л |
| Нефть | Н – 1.1 | 16 / 4,3 | 160 | 43 | 1203 |
| | Н – 1.2 | 18 / 5,0 | 180 | 50 | 1230 |
| | Н – 1.3 | 20 / 5,5 | 200 | 55 | 1255 |
| Дизельное топливо | ДТ – 1.1 | 10 / 2,5 | 100 | 25 | 1125 |
| | ДТ – 1.2 | 12 / 3,1 | 120 | 31 | 1151 |
| | ДТ – 1.3 | 16 / 4,3 | 160 | 43 | 1203 |
| Газовый конденсат | ГК – 1.1 | 12 / 3,1 | 120 | 31 | 1151 |
| | ГК – 1.2 | 16 / 4,3 | 160 | 43 | 1203 |
| | ГК – 1.3 | 18 / 5,0 | 180 | 50 | 1230 |

Углеводородной основой УТЖ VIP №2 являются газовый конденсат и дизельное топливо, УТЖ VIP №3 - товарная нефть. Концентрация в них загущающих реагентов и структурообразователя изменяются в диапазоне 16 - 25% и 4 - 11 %, соответственно.

Состав УТЖ VIP® защищен патентом на изобретение РФ. Логотип «VIP» на основании свидетельства РФ принадлежит ООО «Нефтегазбурсервис».

## § 5. Общие свойства жидкостей УТЖ VIP®

Плотность. Технологические жидкости УТЖ VIP имеют регулируемую плотность, которая может изменяться от исходной плотности дисперсионной среды до 1180 кг/м$^3$ и зависит от количества введенного утяжелителя. Плотность УТЖ VIP рассчитывается по формуле:

$$\rho_{vip} = C(\rho_y - \rho_{дс}) + \rho_{дс}, \qquad (2.3)$$

$$C = C_o/(C_o + \rho_y), \qquad C_o = m_y/V_{дс}$$

где $\rho_{vip}$, $\rho_{дс}$, $\rho_y$ – плотность жидкости УТЖ VIP, дисперсионной среды и утяжелителя, соответственно;

$C, C_o$, – объемная и массовая концентрация утяжелителя;

$m_y$ – масса утяжелителя;

$V_{дс}$.- объем дисперсионной среды.

Плотность дисперсионной среды ($V_{дс}$) рассчитывается по формуле для многокомпонентных систем:

$$\rho_{дс} = \sum_{i=1}^{3}(\rho_i V_i) \Big/ \sum_{i=1}^{3} V_i \,, \qquad (2.4)$$

$$V_{дс} = \sum_{i=1}^{3} V_i \,,$$

где $\rho_i$, $V_i$ - плотность и объем i-ого компонента, соответственно.

Для получения технологической жидкости УТЖ VIP с требуемой плотностью ($\rho_{vip}$) необходимо ввести следующее количество утяжелителя:

$$m_y = \frac{\rho_{y\cdot} \cdot V_{дс}(\rho_{vip} - \rho_{дс})}{\rho_y - \rho_{vip}} \qquad (2.5)$$

На рис.2.3 показана зависимость плотности УТЖ VIP от количества утяжелителя, введенного в 1 м$^3$ (массовая концентрация) дисперсионной среды с различной исходной плотностью. С его помощью можно быстро определить требуемую массовую концентрацию утяжелителя.

<u>Вязкость дисперсионной среды</u>. Все составы дисперсионной среды УТЖ VIP являются псевдопластичными жидкостями, поведение которых характеризуется показателем поведения потока $n$ и коэффициентом консистентности $K$ (Па·с$^n$). Их эффективная вязкость $\eta_{эф}$(Па·с) зависит от скорости сдвига $j$ (1/с) и вычисляется по формуле:

$$\eta_{эф} = K(j)^{n-1} \qquad (2.6)$$

Оперативный контроль за свойствами состава в процессе приготовления производится по условной вязкости Т (с), которая характеризует подвижность жидкости. Показатели $n$, $K$ и эффективная вязкость определяются в лабораторных условиях по стандартной методике на стандартном оборудовании.

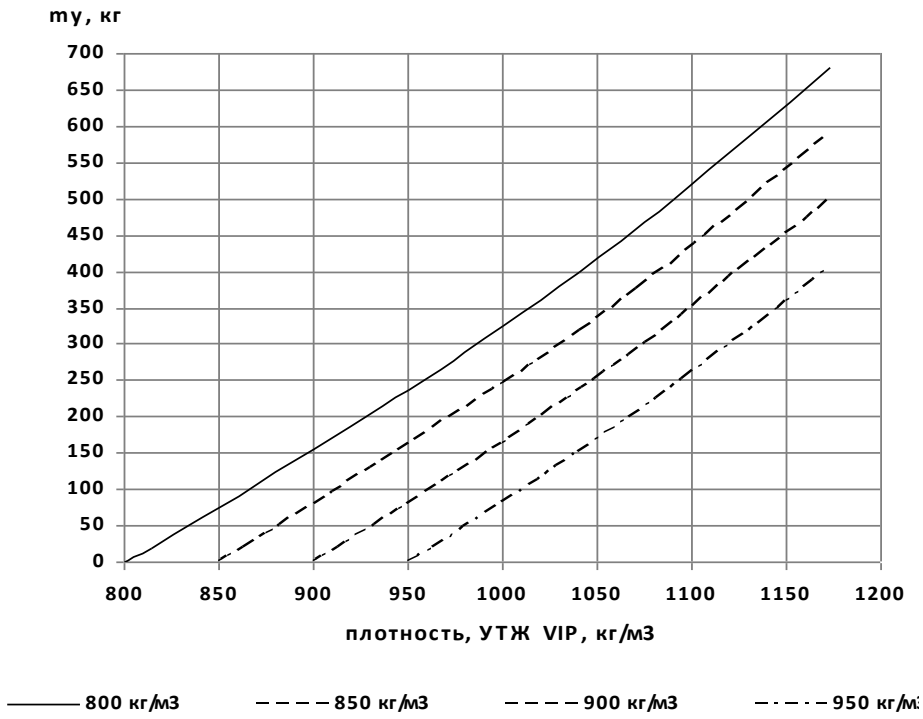



Рис.2.4.Зависимость плотности УТЖ VIP от количества утяжелителя, введенного в 1 м$^3$ дисперсионной среды с различной исходной плотностью.

В табл.2.13 для примера приведены данные для составов УТЖ VIP с загустителем №1 на основе дизельного топлива, полученные на вискозиметре "Реотест-2". Эффективная вязкость $\eta_{эф}$ определена при скорости сдвига 3 с$^{-1}$, условная вязкость - при температуре 20$^o$С.

Таблица 2.13

| Состав (обозначение) | Т, с, при 20$^o$С | Температура, $^o$С | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | 20 | | | 60 | | | 80 | | |
| | | n | К, Па·с$^n$ | $\eta_{эф}$, Па·с | n | К, Па·с$^n$ | $\eta_{эф}$, Па·с | n | К, Па·с$^n$ | $\eta_{эф}$, Па·с |
| ДТ – 1.1 | 80 | 0,13 | 3,79 | 1,46 | 0,26 | 1,05 | 0,47 | 0,29 | 0,50 | 0,23 |
| ДТ – 1.2 | 100 | 0,21 | 3,96 | 1,67 | 0,24 | 3,81 | 1,65 | 0,28 | 1,41 | 0,64 |
| ДТ – 1.3 | 500 | 0,15 | 27,3 | 8,90 | 0,21 | 7,70 | 2,84 | 0,20 | 3,01 | 1,14 |

Реологические характеристики составов на основе газового конденсата и нефти изменяются в достаточно широком диапазоне: показатель $n$ = 0,1 - 0,5, коэффициент $K$ = 0,8 – 18 Па·с$^n$, эффективная вязкость $\eta_{эф}$ = 0,17 - 8 Па·с.

Технология приготовления УТЖ VIP предполагает наличие у дисперсионной среды определенных свойств. Она должна обладать

достаточной удерживающей способностью и хорошей прокачиваемостью. На основании экспериментальных и промысловых данных установлено, что для удержания во взвешенном состоянии частиц утяжелителя диаметром 50 мк условная вязкость должна быть в диапазоне от 40 до 70 с.

Все разработанные системы в зависимости от температуры приготовления готовы к вводу дисперсной фазы (приобретают минимально допустимую условную вязкость) в течение 10 – 180 минут.

Технология применения УТЖ VIP предполагает наличие при пластовой температуре у дисперсионной среды достаточной удерживающей способности, сохраняющейся в течение всего времени проведения операции глушения. Предлагаемые к использованию системы в зависимости от температуры их применения имеют эффективную вязкость выше минимально допустимой (0,065 - 0,155 Па·с при 3 $с^{-1}$) и сохраняют это свойство в течение 6 - 4 суток при пластовой температуре.

Влияние утяжелителя на параметры УТЖ VIP. Объем УТЖ VIP с введенным в дисперсионную среду утяжелителем вычисляется по формуле:

$$V_{vip} = V_{дс} + m_y / \rho_y \qquad (2.7)$$

Вязкость дисперсионной среды ( $\eta_{дс}$ ) после полного диспергирования в ней утяжелителя с объемной концентрацией $C$ увеличивается, и окончательная вязкость утяжеленной УТЖ VIP ( $\eta_{vip}$ ) определяется по формуле:

$$\eta_{vip} = \eta_{дс} \cdot exp(3{,}18 \cdot C) \qquad (2.8)$$

На рис.2.5. показано влияние количества утяжелителя, введенного в дисперсионную среду, на прирост ее вязкости. При массовой концентрации утяжелителя 450 ÷ 550 кг/$м^3$ вязкость возрастает на 60 ÷ 75 %, соответственно.

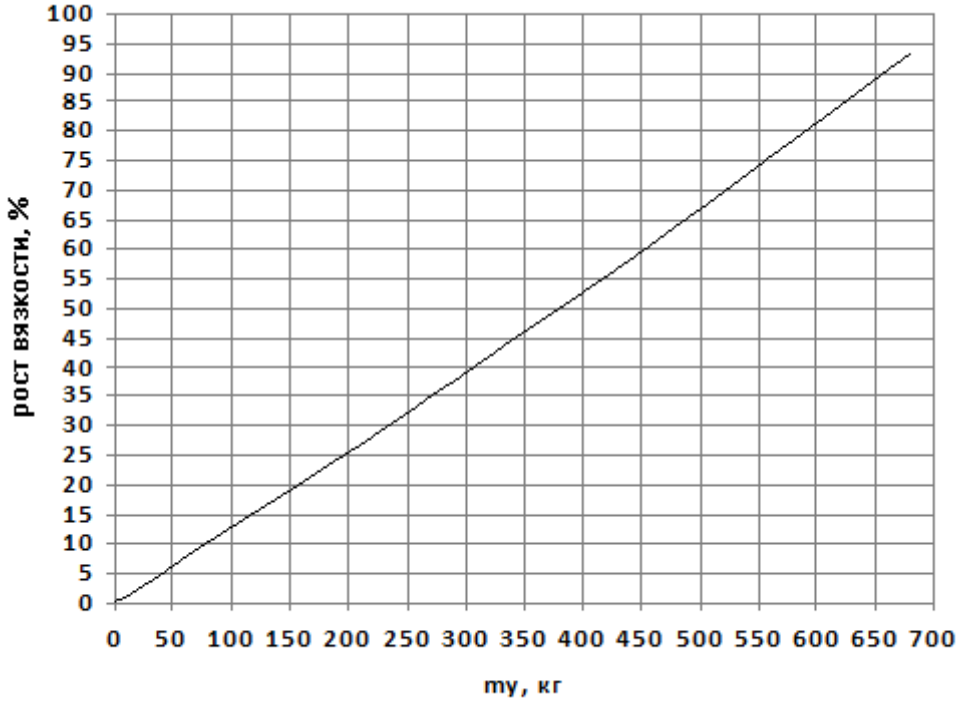



Рис.2.5. Прирост вязкости УТЖ VIP в зависимости от количества утяжелителя

Все разработанные составы дисперсионной среды УТЖ VIP с введенным в них утяжелителем седиментационно - устойчивы, каждый состав в своем температурном диапазоне.

Разработанные дисперсионные среды (исключением являются жидкости-песконосители для ГРП) в чистом виде не применяются, обязательно введение в них утяжелителя в количестве 20 - 30 кг/м$^3$ Стандартный показатель фильтрации таких систем УТЖ VIP не превышает 1 - 2 см$^3$ за 30 минут. В большинстве случаев применяются утяжеленные системы УТЖ VIP с концентрацией утяжелителя более 100 кг/м$^3$, фильтрация которых в пласт практически отсутствует.

На рис. 2.6. приведен график, на котором показано изменение эффективной вязкости растворов в зависимости от температуры. На графике видно, что эффективная вязкость биополимерного раствора и раствора, загущенного КМЦ при увеличении температуры снижается.

При использовании же жидкости глушения на основе стабильного газового конденсата, загущенного с использованием УТЖ VIP, с ростом температуры наблюдается увеличение эффективной вязкости (до3200мПа*с).

За счет этого в скважинных условиях, в частности при глушении, отмечается высокий блокирующий эффект, образованный углеводородной жидкостью.

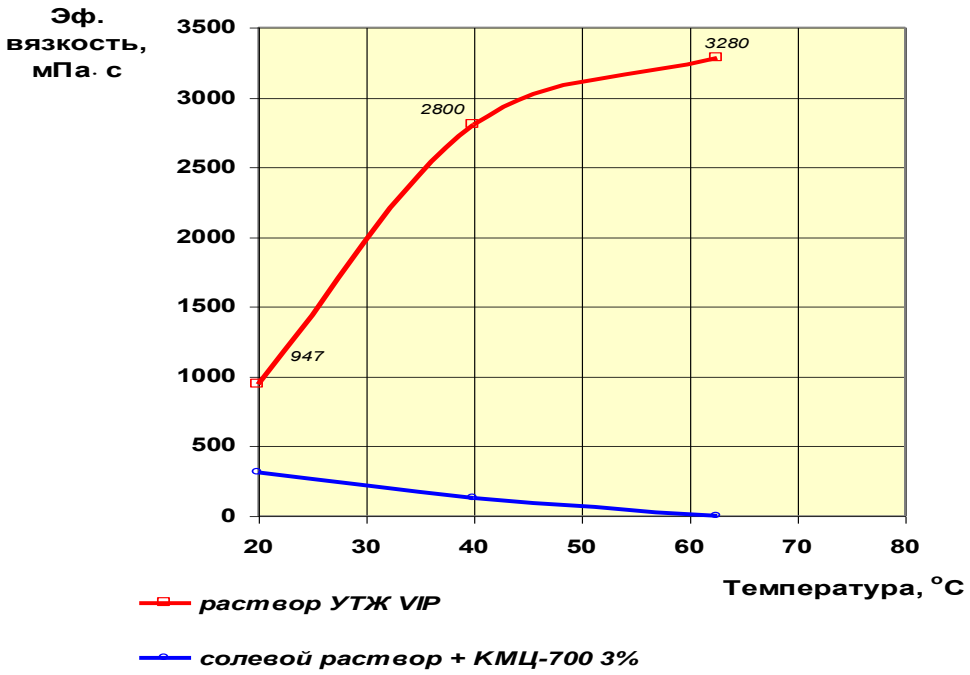



Рис. 2.6. Изменение эффективной вязкости жидкости от температуры при скорости сдвига 9 $с^{-1}$

В приведенной ниже таблице 2.14. представлены физико-химические показатели системы УТЖ VIP. Плотность раствора VIP регулируется введением утяжелителя, максимальное содержание которого доводит удельный вес раствора до 1,2.

Таблица 2.14.

| | | |
|---|---|---|
| 1 | Плотность, г/$см^3$ | 0,78 - 1,20 |
| 2 | Вязкость условная при истечении 500 $см^3$, с | 200 – 450 |
| 3 | Вязкость пластическая при 20°С, мПа·с | 15 – 70 |
| 4 | Эффективная вязкость при низких скоростях сдвига 9 $с^{-1}$ | |
| | при t=20°С | 200 – 3000 |
| | при t=80°С | 1100 – 3200 |
| 5 | Динамическое напряжение сдвига, дПа | 80 – 120 |

| | | |
|---|---|---|
| 6 | Статическое напряжение сдвига, дПа | 30/70 - 60/120 |
| 7 | Фильтрация, $см^3$/30 мин при t=80°C и P= 30 атм | 5-7 |
| 8 | Показатель поведения потока, n (на участке 81-1312 $с^{-1)}$ | 0,25 - 0,48 |
| 9 | Показатель консистентности, Па·с (на участке 81 - 13 12 $с^{-1)}$ | 1,84 – 3,5 |
| 10 | Коэффициент восстановления проницаемости, % | 95 – 98 |
| 11 | Термостабильность, °C | 100 – 120 |

Особенностью предлагаемого состава является возможность его использования в малых объемах (2 – 4 $м^3$) для заполнения, например, только зоны продуктивного пласта (см. рис. 2.7.). Выше, над интервалом перфорации, скважина заполняется любой технологической жидкостью, при этом за счет разности плотности всплытие и перемешивание УТЖ VIP не происходит. Высокая вязкость раствора сводит его фильтрацию к минимуму (порядка 5-7 мл при перепаде давления в 30 атм. и температуре $80^0$C в течение 30 минут) и также обеспечивает сохранение коллекторских свойств продуктивного пласта (порядка 96-98%).

Оперативный контроль за свойствами системы VIP в процессе приготовления производится по условной вязкости. Для удержания утяжелителя во взвешенном состоянии условная вязкость должна быть 120-140 секунд, а после ввода мела достигает от 200 до 450 секунд. При этом раствор обладает хорошей прокачиваемостью и удерживающей способностью. Термостабильность утяжеленного раствора при $120^0$C сохраняется до 6 суток.

На рис. 2.7. наглядно представлено увеличение плотности раствора на углеводородной основе от 0,74-0,86 до 1,15 г/$см^3$.

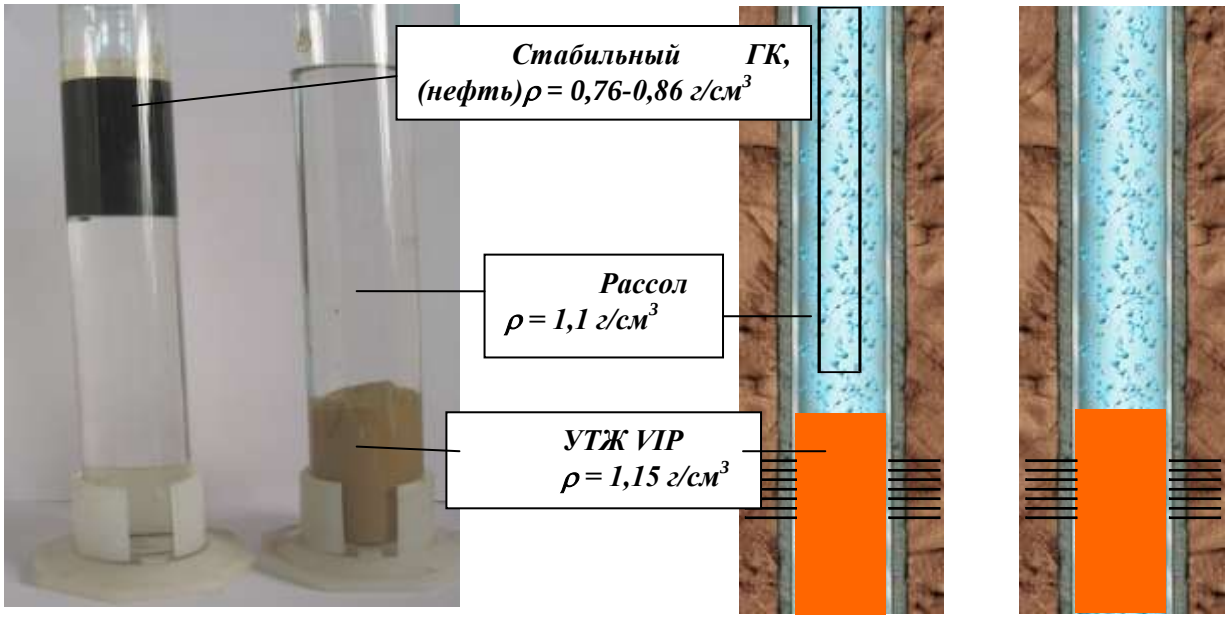



Рис. 2.7. За счет разности плотности всплытие и перемешивание УТЖ VIP не происходит.

## § 6. Применение УТЖ VIP® при перфорации и глушении скважин

Одной из самых эффективных технологий глушения является использование в качестве технологических жидкостей составов, родственных пластовым углеводородам (нефть, дизельное топливо или газовый конденсат). Но при использовании этих жидкостей в чистом виде возникает ряд проблем. Основной из них является то, что все углеводородные жидкости имеют плотность менее 1000 кг/м$^3$, вследствие чего создать избыточное давление на пласты с коэффициентом аномальности $К_{ан} \geq 1$ не представляется возможным. Системы УТЖ VIP лишены этого недостатка, поскольку их плотность регулируется в пределах от исходной плотности углеводорода до 1200 кг/м$^3$. Универсальность систем УТЖ VIP заключается в том, что их можно использовать как при глушении пластов в вертикальных, наклонно-направленных и горизонтальных скважинах, а так и при вторичном вскрытии и длительной консервации. УТЖ VIP изготавливается в соответствии с ТУ 2458-243-00147001-2002 и имеет III класс опасности (умеренно-опасное вещество) по ГОСТ12.1.007-76. УТЖ VIP может поставляться в готовом виде с требуемыми характеристиками либо готовиться непосредственно на скважине с использованием стандартного оборудования и спецтехники. Объем приготовления и закачки зависит от протяженно-

сти интервала открытого ствола или мощности интервала перфорации.

Технология глушения с использованием УТЖ VIP успешно применена на горизонтальной скважине №7у Котовского месторождения ОАО «Удмуртнефть» [38,39]. Главной особенностью является то, что скважина №7у пробурена по уплотняющей сетке. При этом первичное вскрытие продуктивного пласта производится на биополимерном буровом растворе.

Продуктивные пласты Котовского месторождения характеризуются сравнительно невысокими емкостными и фильтрационными свойствами. Проницаемость изменяется по пластам от 0,033 до 0,649 мкм$^2$. Нефть имеет высокую вязкость в турнейскомом объекте (65 мПа·с) и повышенную на остальных объектах (10,7 - 20,4 мПа·с). Нефти сернистые, парофинистые, с невысоким газонасыщением (8,3 - 15,7м$^3$/т).

41,5% запасов этого месторождения связаны с низкопродуктивными залежами каширско-подольского, верейского и турнейского возраста. Эксплуатация добывающих скважин ведется механизированным способом, при этом чаще всего в горизонтальные скважины с открытым забоем спускают УЭЦН, а в наклонно-направленные с перфорированным забоем насосы типа ШГН.

После первичного вскрытия и окончательного каротажа на скважине №7у производится свабирование, скважина работает самоизливом, с притоком безводной нефти 1м$^3$ за 11мин. После предварительной оценки потенциальной производительности скважины задвижки на фонтанной арматуре закрываются и определяется избыточное давление $P_з$ = 1 МПа, $P_{тр}$ = 0,7 МПа. Перед спуском насосного оборудования, а также на время обустройства и подвода коммуникаций к скважине, производится щадящее глушение продуктивного пласта для сохранения его потенциальной продуктивности.

Глушение скважины проводится в два этапа. На первом этапе проводится промывка ствола скважины солевым раствором плотностью 1070 кг/м$^3$ в объеме 32 м$^3$ с добавлением ПАВ. На втором этапе в интервал открытого ствола и выше закачивается загущенная пачка УТЖ VIP в объеме 1,5 м$^3$. Это позволяет избежать негативных изменений в пласте при его контакте с солевым раствором.

Основой системы УТЖ VIP является товарная нефть Котовского месторождения.

УТЖ VIP готовится с использованием стандартного оборудования и спецтехники (емкость-200 л, ЦА-320 и автоцистерна и при отрицательных температурах ППУ) (см. Рис.2.8.). В мерник ЦА набирается расчетное количество углеводородной основы (нефти, ДТ или газового конденсата). В него на циркуляции вводится концентрат УТЖ VIP и перемешивается в течение 30 - 40 мин. Для набора системой необходимых вязкостных свойств в раствор при помощи гидросмесительной воронки добавляют активатор.

Одновременно в емкости готовится раствор структурообразователя, который после полного растворения гранул вводится в мерник ЦА при непрерывном перемешивании. В течение 30 мин углеводородная жидкость приобретает необходимые свойства. При наборе вязкости (Т=140с) в раствор также при помощи воронки, вводится расчетное количество наполнителя. После тщательного перемешивания отбирается проба и производится замер условной вязкости и плотности. Далее производится закачка УТЖ VIP в требуемый интервал.

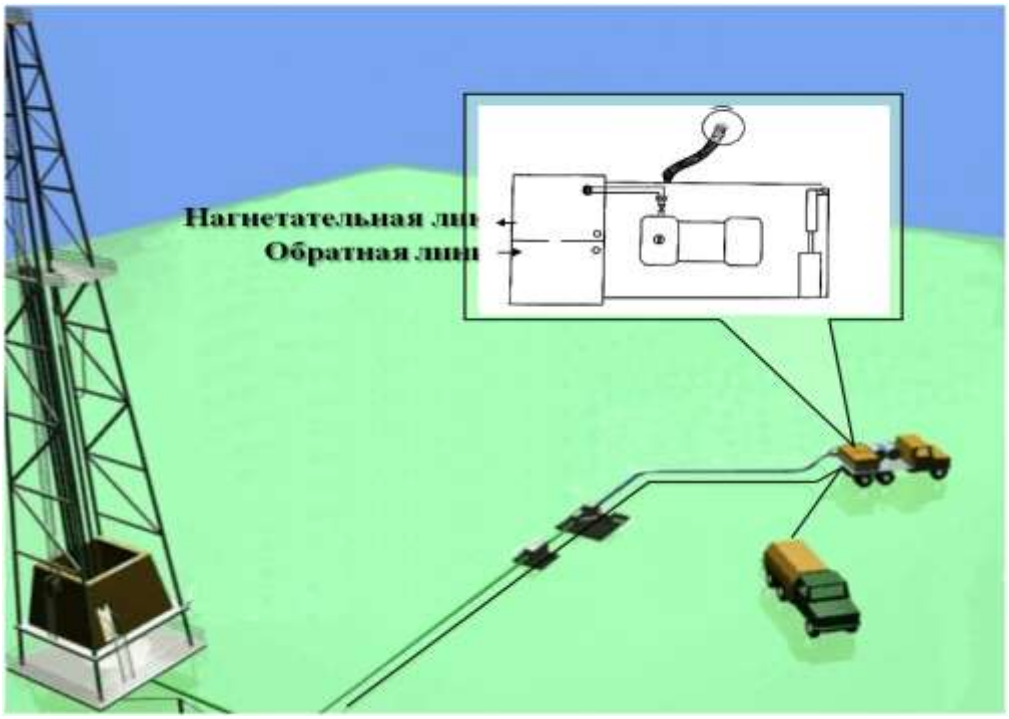



Рис. 2.8. Технологическая схема приготовления раствора УТЖ VIP

Технологические характеристики универсальной технологической жидкости VIP перед закачкой в скважину представлены в таблице 2.15.

Таблица 2.15.

| Плотность, кг/м$^3$ | Условная вязкость, с | Пластическая вязкость, мПа·с | Динамическое напряжение сдвига, дПа | $СНС_{1/10}$, дПа | n | K, Па·с$^n$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 1100 - 1110 | 480 | 75 | 101 | 7/12 | 0,32 | 2,2 |

Фактические данные по скважине №7у куст 2 Котовского месторождения приведены в табл. 2.16.

Таблица 2.16.

| Наименование | Скважина №7у |
|---|---|
| Месторождение | Котовское |
| Эксплуатационный объект | Яснополянский горизонт |
| Тип буровой установки и привод | БУ-75 |
| Категория скважин | эксплуатационная |
| Тип скважины | горизонтальная |
| Категория опасности нефтегазопроявлений | 2 |
| Способ бурения | роторно-турбинный |
| Тип забоя | открытый |
| Искусственный забой, м | 1590 |
| Конструкция скважин (D х глубина спуска ) | |
| Направление | 324х30 |
| Кондуктор | 245х397 |
| Эксплуатационная колонна | 168х1560 |
| Открытый ствол | 144,6х30 |
| Пластовое давление (по картам изобар), МПа. | 13 |
| Пластовая температура,°С | 36 |
| Подземное оборудование | ЭЦН-30/1250 |

После обустройства и спуска в скважину УЭЦН-30/1250 на НКТ-60мм производится запуск насоса. При этом пласт работает при динамическом уровне 356м. Скважина выходит на режим в течение одних суток с дебитом в 2,5 раза выше, чем по базовым скважинам на данной площади. Текущий динамический уровень при эксплуатации на установившемся режиме не превышает 250м, а на базовых скважинах он изменяется в пределах 550 ÷ 800м.

Системы УТЖ VIP успешно используются при вторичном вскрытии, глушении, а также временной консервации продуктивных пластов в скважинах Киняминского месторождения ОАО "Юганскнефтегаз", Мегионского и Северо-Ореховского месторождений ОАО "Славнефть-Мегионнефтегаз", Котовского месторождения ОАО "Удмуртнефть" и др.

Так, использование УТЖ VIP вместо специально обработанного солевого раствора при проведении операций по вторичному вскрытию и глушению скважин Киняминского месторождения в составе комплексной технологии заканчивания эксплуатационных скважин позволяет увеличить коэффициент продуктивности на 53%.

Во всех случаях применения УТЖ VIP в технологиях щадящего глушения на скважинах Мегионского и Северо-Ореховского месторождений ОАО "Славнефть-Мегионнефтегаз" выход на режим эксплуатации составлял 12 - 24 ч, при этом дебит по нефти был выше ожидаемого на 10 - 45 %.

При применения УТЖ VIP для вторичного вскрытия пласта (см.рис.2.9.), в скважину, после нормализации забоя и промывки скважины, спускается сборка перфоратора на НКТ, далее через трубное пространство на циркуляции закачивается пачка УТЖ VIP в объеме, достаточном для перекрытия интервала перфорации на 100-150 м, которая продавливается в затрубное пространство.

После чего, для замещения солевого раствора на пачку УТЖ VIP, который находится ниже подвески, закачку останавливают, устье скважины герметизируют, и проводят тех. отстой.

Далее устанавливается перфоратор в требуемый интервал, и продавкой шара производят перфорацию.

После срабатывания перфоратора, обратной промывкой вымывают шар и часть жидкости УТЖ VIP, находящейся выше циркуляционных отверстий.

Затем проводятся работы согласно плана освоения скважины, причем в течение всего времени от срабатывания перфоратора до начала освоения в интервале перфорации находится углеводородная среда.

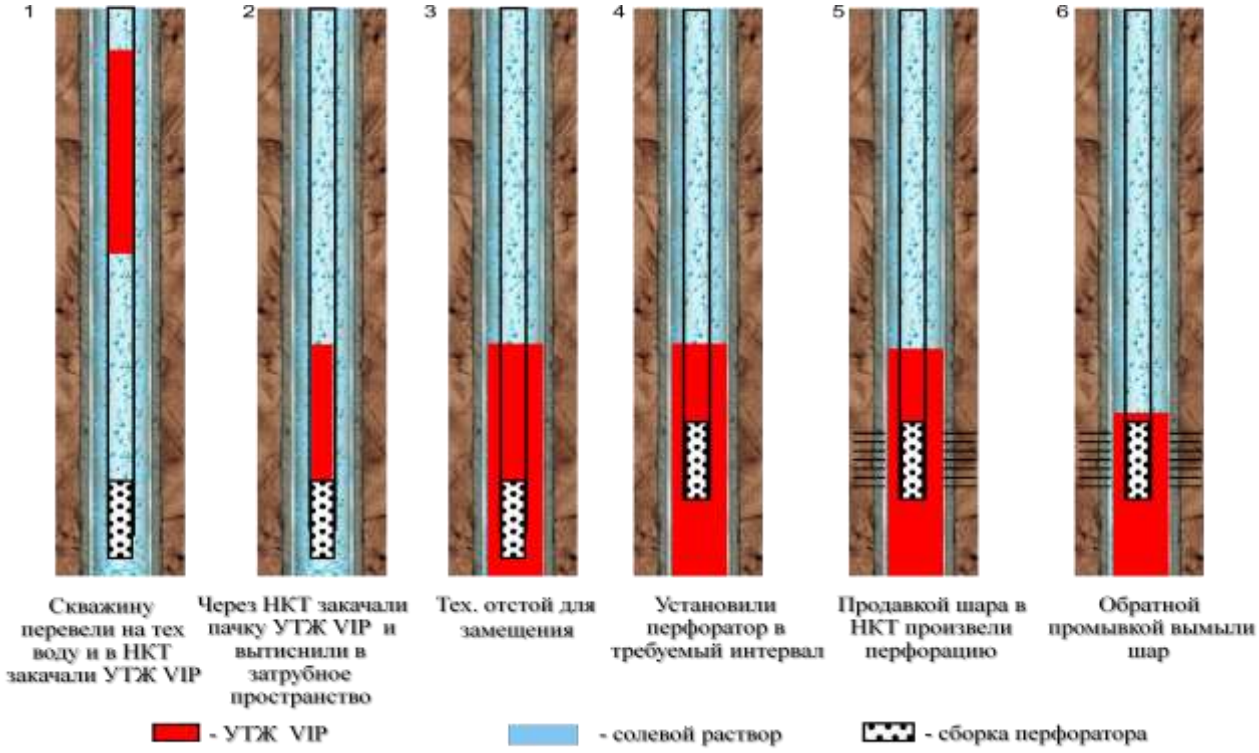



Рис. 2.9. Применение УТЖ VIP при вторичном вскрытии пласта.

После проведения исследований в скважине с записью КВУ и КВД, перед подъемом труб НКТ и спуском насосной установки, глушение (скважины) с применением УТЖ VIP проводят в следующем порядке (см. рис. 2.10.).

- через трубное пространство на циркуляции закачивается пачка УТЖ VIP в объеме, достаточном для перекрытия интервала перфорации на 100-150м, которая продавливается в затрубное пространство.

- после чего для замещения солевого раствора на пачку УТЖ VIP закачку останавливают, устье скважины герметизируют, и проводят тех. отстой.

- затем на циркуляции скважину переводят на основную жидкость глушения.

- поднимают компоновку и спускают ЭЦН.

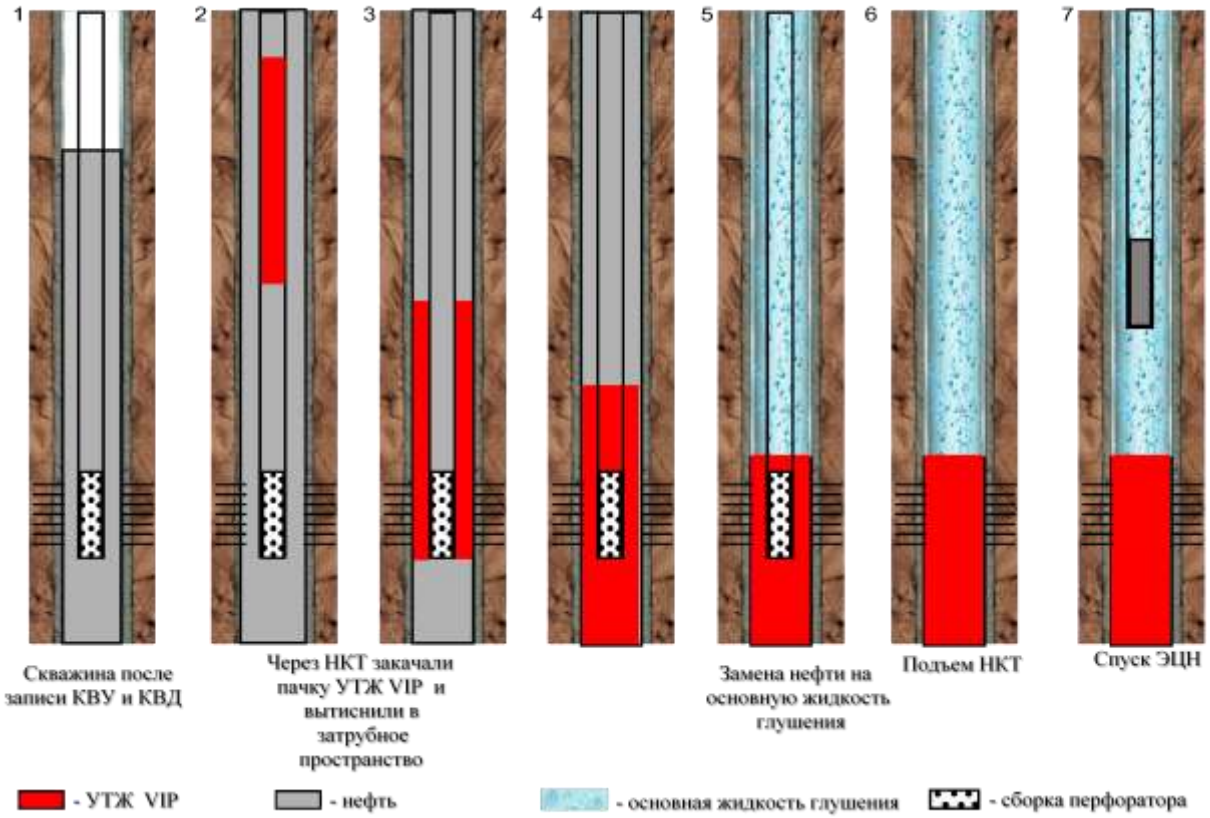



Рис. 2.10. Технология глушения скважин после записи КВУ и КВД

Смену ЭЦН с применением УТЖ VIP проводят по следующей схеме (см. рис. 2.11.):

- аналогично предыдущим схемам, через НКТ на циркуляции в требуемый интервал устанавливают пачку УТЖ VIP.
- затем на циркуляции скважину переводят на основную жидкость глушения.
- поднимают компоновку и спускают ЭЦН.

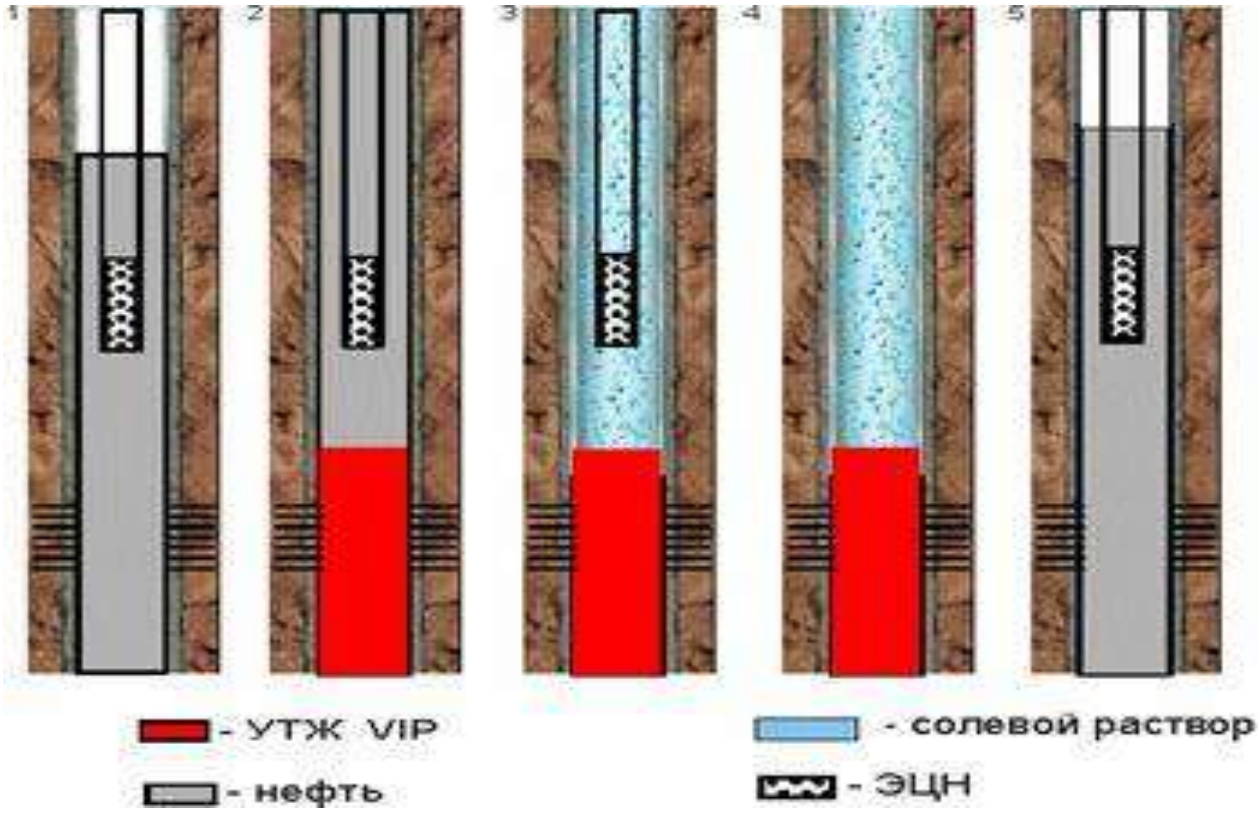



Рис. 2.11. Технологическая схема применения УТЖ VIP при глушении для смены ЭЦН

Приведенные схемы применения УТЖ VIP успешно используются при глушении и вторичном вскрытии пластов на скважинах месторождений ОАО "Славнефть-Мегионнефтегаз" с 2005 года. В общей сложности было проведено более 250 скважино-операций. Пласты характеризуются проницаемостью 30-50 мД, пористостью 13-26%, средней пластовой температурой 85°С, пластовым давлением на уровне гидростатического На рис. 2.12. в виде диаграммы представлен сводный анализ по скважинам, отработанным с применением УТЖ VIP (красные столбцы), который показывает максимальное повышение дебита по жидкости (в %), выше расчетного на представленных месторождениях.

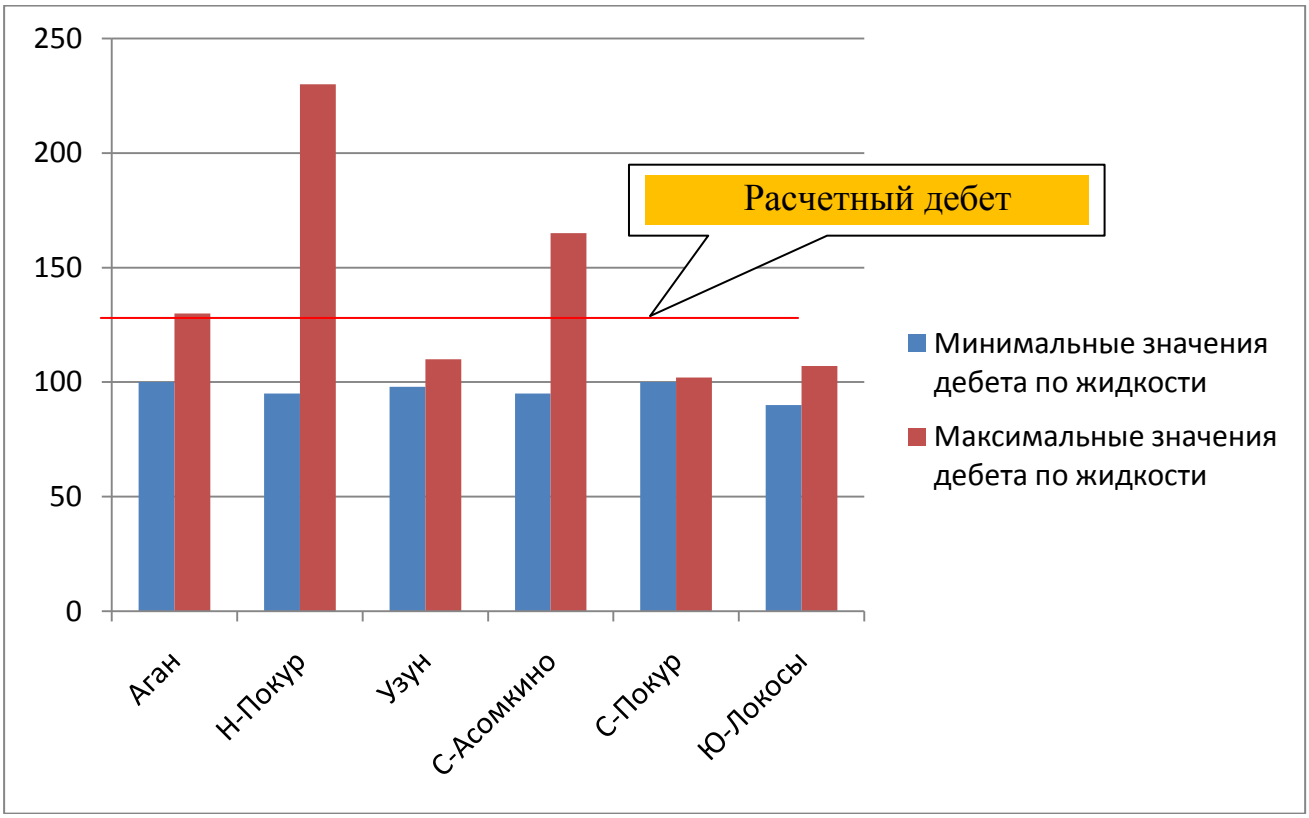



Рис. 2.12. Фактические результаты использования УТЖ VIP при заканчивании и ремонте скважин на месторождениях ОАО «Славнефть-Мегионнефтегаз»

## § 7. Применение УТЖ VIP® при глушении газовых и газоконденсатных скважин с высокой проницаемостью в условиях АНПД

По данным ООО «Уренгойгазпром», на Уренгойском НГКМ методы глушения скважин и технологические параметры жидкостей подбирались без учета сохранения естественной проницаемости коллектора. После глушения и консервации скважин в среде глинистого раствора и рассола хлористого кальция наблюдалось снижение дебитов газоконденсатных скважин на 60-63% и газовых скважин на 20%. На каждой третьей скважине проводилось повторное глушение из-за поглощений жидкости глушения высокопроницаемыми (2-4 Д) суперколлекторами. Объемы поглощаемой жидкости в 3-4 раза превышали объемы скважин, что

увеличило сроки освоения скважин до 4-20 суток. При этом по экстраполяционным кривым динамики восстановления продуктивности скважин, выход на доремонтный режим составляет в среднем 218 суток. Использование в качестве жидкости глушения инвертных эмульсионных растворов на Уренгойском месторождении не дало положительного результата.

Глушение скважин требует предварительного выбора жидкости глушения и обоснования ее технологических свойств. Предлагаемая методика выбора жидкости для глушения скважины базируется на принципе достижения максимально возможного значения ОП в каждом конкретном случае. Под величиной ОП понимается отношение коэффициента продуктивности скважины после глушения к коэффициенту продуктивности скважины до глушения.

Влияние жидкости глушения количественно оценивается по величине скин-эффекта S, который вычисляется по формуле Ван-Эвердингена и зависит от радиуса проникновения жидкости глушения в пласт и коэффициента восстановления проницаемости пласта. Формулы для определения ОП и S, как известно, имеют вид:

$$\text{ОП} = \frac{\text{A}}{(\text{A}+S)}, \quad (2.9),$$

*где* $A=Ln(R_k - R_c)$; $S=\left(\frac{1}{\beta}-1\right)\cdot Ln(\overline{\text{R}})$; $S$ – скин-эффект, обусловленный действием жидкости глушения; $R_k$ *и* $R_c$ – радиус скважины и радиус контура питания скважины, соответственно;
$\overline{\text{R}} = \frac{R\bar{o}}{R\bar{n}}$ - относительный радиус проникновения жидкости глушения в пласт; β – коэффициент восстановления проницаемости пласта.

Величину скин-эффекта нужно ограничить так, чтобы при любом А величина ОП определялась с достаточной степенью точности. Для этого представим S = αA, где α – коэффициент, зависящий от ОП. Так, например, если при А=6,9 (соответствует $R_k$=1000 м, $R_c$=0,11 м) необходимо получить ОП = 0,95, то значе-

ние S должно быть не более 0,37, если ОП=0,8, то S ≤ 1,73. Используя это ограничение и формулу (2), получим следующее условие для определения минимально допустимого относительного радиуса проникновения жидкости глушения:

$$\overline{R} =\leq exp(\alpha \cdot \frac{A\beta}{(1-\beta)}) \qquad (2.10),$$

которое позволяет связать показатель качества ОП с основными параметрами, характеризующими воздействие жидкости на пласт.

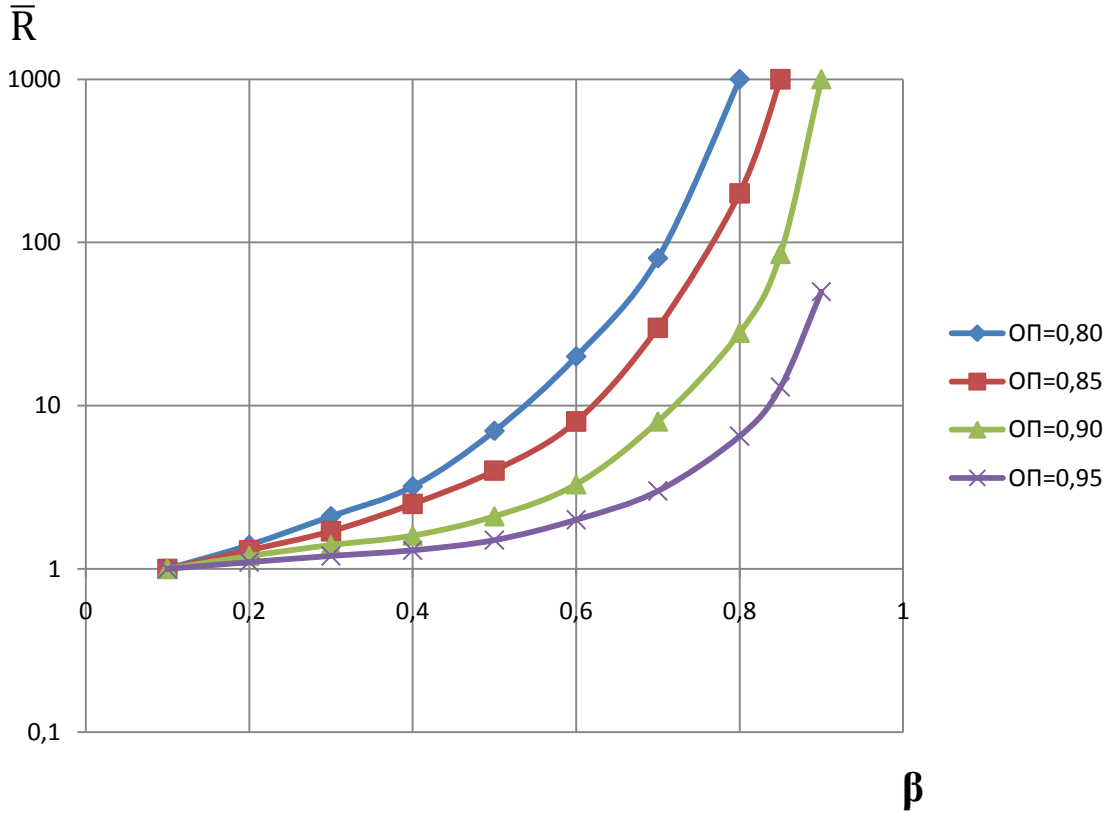



Рис.2.15. Зависимость $\overline{R}$ от β при фиксированных значениях ОП

Представленная на рис. 2.15. зависимость рассчитана при A=6,9, анализируя которую, можно сделать следующие выводы.

Величина ОП = 0,95 достигается либо при очень малых значениях $\overline{R}$ (< 2), и тогда влияние жидкости несущественно, либо при $\overline{R}$ > 2, но в этом случае коэффициент восстановления проницаемости должен быть очень высоким (β> 0,7).

Предположим, что $\overline{R}$ известно. Тогда вычислим объем жидкости, ушедшей в пласт, и, ограничив его некоторой допустимой

величиной $V_0$, получим условие для подбора вязкости жидкости глушения:

$$\mu \geq \frac{\pi \cdot \mu \cdot h \cdot a_0 \cdot \tau}{(V_0 \cdot (Ln(\tau) + 2S_0))} \qquad (2.11)$$

где $a = \frac{1{,}8 \cdot 10^{-3} \cdot k \cdot \Delta P}{m \cdot \chi}$; $\tau = \frac{1{,}94 \cdot 10^{5} \cdot \chi \cdot T}{Rc^2}$; h - мощность интервала глушения, $\Delta P$ - репрессия на пласт, МПа; k - проницаемость пласта, мкм$^2$; m - пористость пласта; μ - вязкость жидкости глушения, мПа·с; χ - пьезопроводность пласта, м$^2$/с; T - время воздействия жидкости глушения, сут.; $S_0$ - скин-эффект до глушения. Величина $S_0$ может быть определена по результатам ГДИ или рассчитана каким-либо известным способом, если при глушении используются жидкости с ярко выраженными коркообразующими свойствами,то можно считать $S_0 = 10^4$.

Ниже, на рис. 2.16. показано расчетное значение требуемой эффективной вязкости жидкости для глушения скважин в зависимости от репрессии на продуктивный пласт и значения скин-фактора. Расчеты выполнены для следующих условий: k=2Д, m=0,25, h=30 м, T=0,5 сут, $V_0 \leq 1{,}82$ м$^3$, что соответствует статическому уровню жидкости в скважине не более 100 м, при диамере эксплуатационной колонны 168 мм.

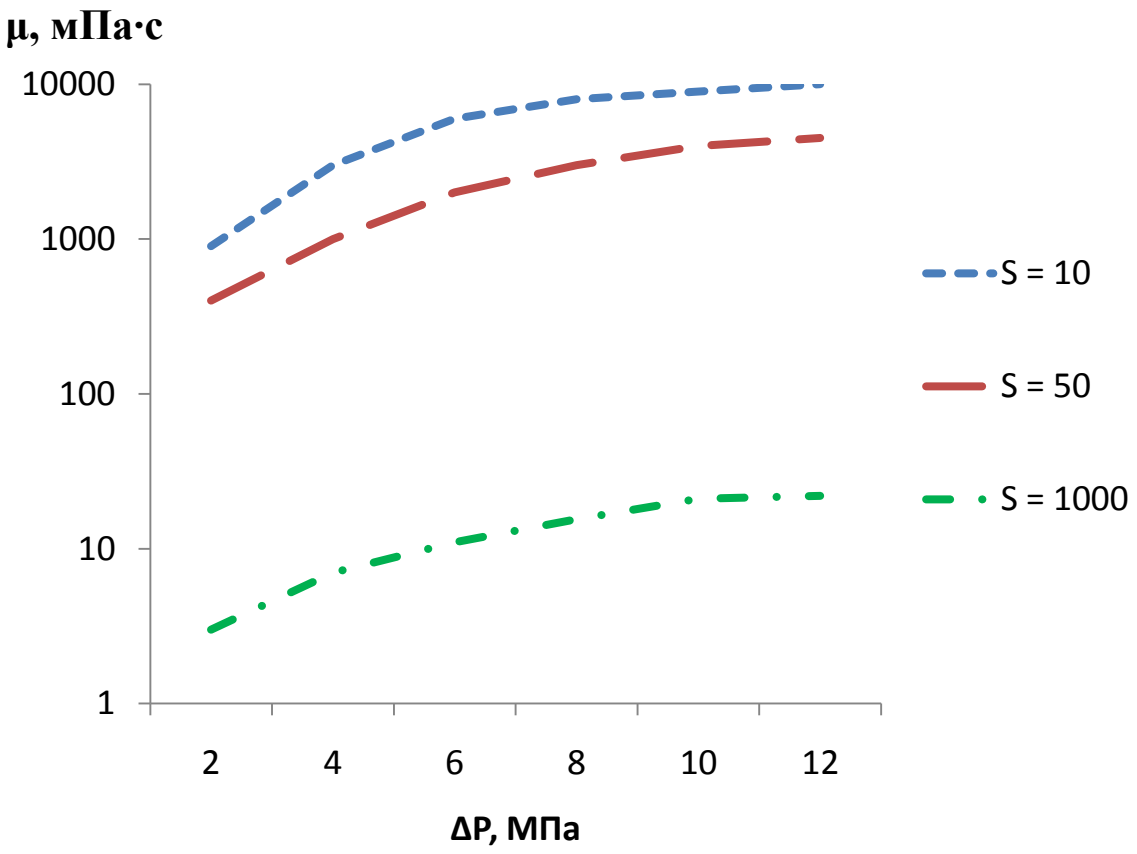



Рис. 2.16

Как видно из рис. 2.16., глушение скважин при репрессии от 2 МПа со скин-фактором S=10-50, обусловленным несовершенством вскрытия из-за наличия перфорированной колонны, фильтра и т.д., невозможно с применением традиционных растворов. Требуется раствор с эффективной вязкостью в пластовых условиях от 2000 до 7000 мПа·с. Поэтому, в первую очередь необходимо сформировать непроницаемую и легко удаляемую впоследствии при освоении зону со значением скин-фактора около 10000, применяя специальные блокирующие составы. В этом случае процесс глушения скважины с АНПД можно разбить на два этапа. На первом этапе глушение ведется с применением блокирующей жидкости, в процессе которого фрмируется эффективный экран, который препятствует проникновению основной жидкости глушения. И только после этого, на втором этапе возможно применение традиционных жидкостей глушения с эффективной вязкостью 10-30 мПа·с.

Технология применения жидкостей глушения во многих случаях заставляет учитывать способность пластов к поглощениям, например, в процессе разработки УГКМ (Уренгойского нефтегазоконденсатного месторождения) (см. диаграмму на рис. 2.13.), горные условия которого характеризуются АНПД с коэффициентом аномальности до 0,5, проницаемостью до 4 Дарси и пористостью 13-26%.

При глушении скважин этого месторождения с использованием в качестве жидкости глушения водных систем плотностью выше 1,0, часто сопровождалось их поглощением в значительных объемах, отмечался прорыв газа, что требовало дополнительного глушения.

При этом срок освоения после ремонта составлял до 30 суток.

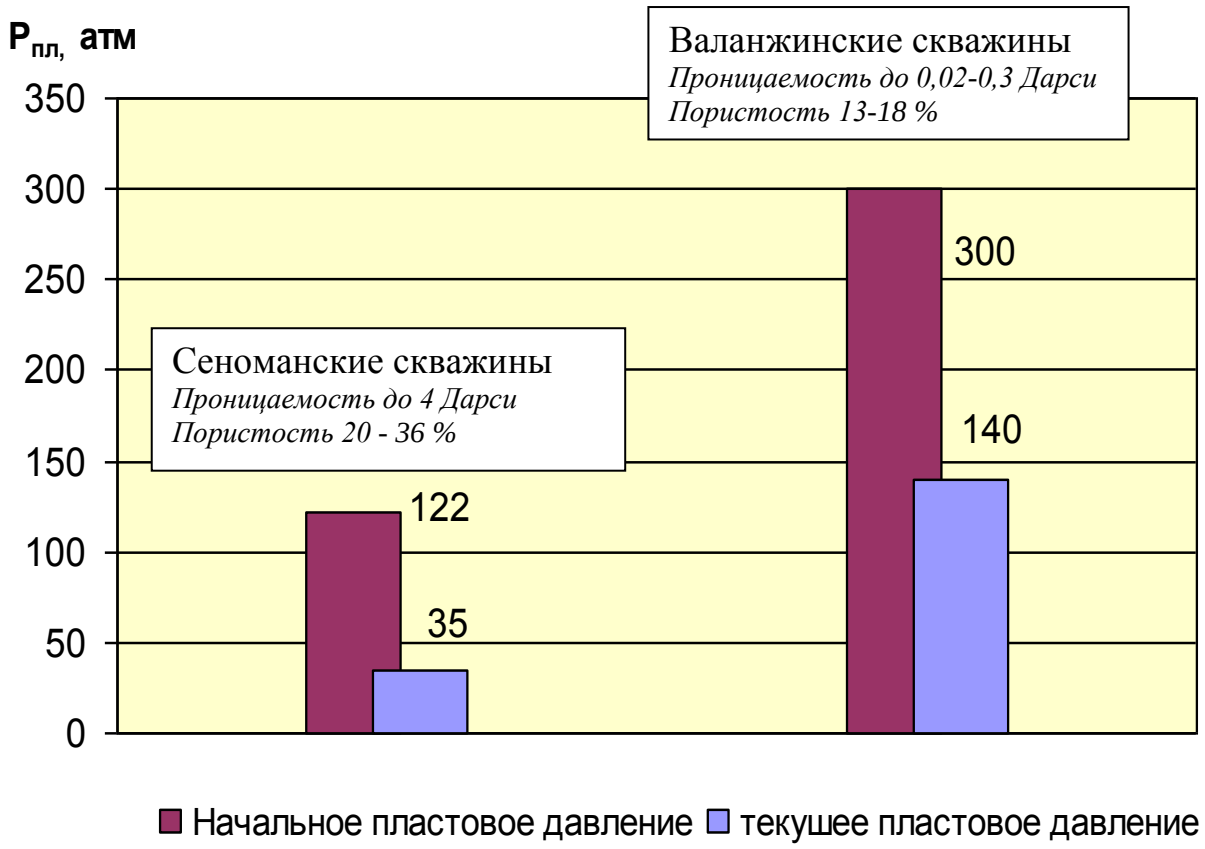



Рис. 2.13. Изменение пластового давления УГКМ в процессе разработки

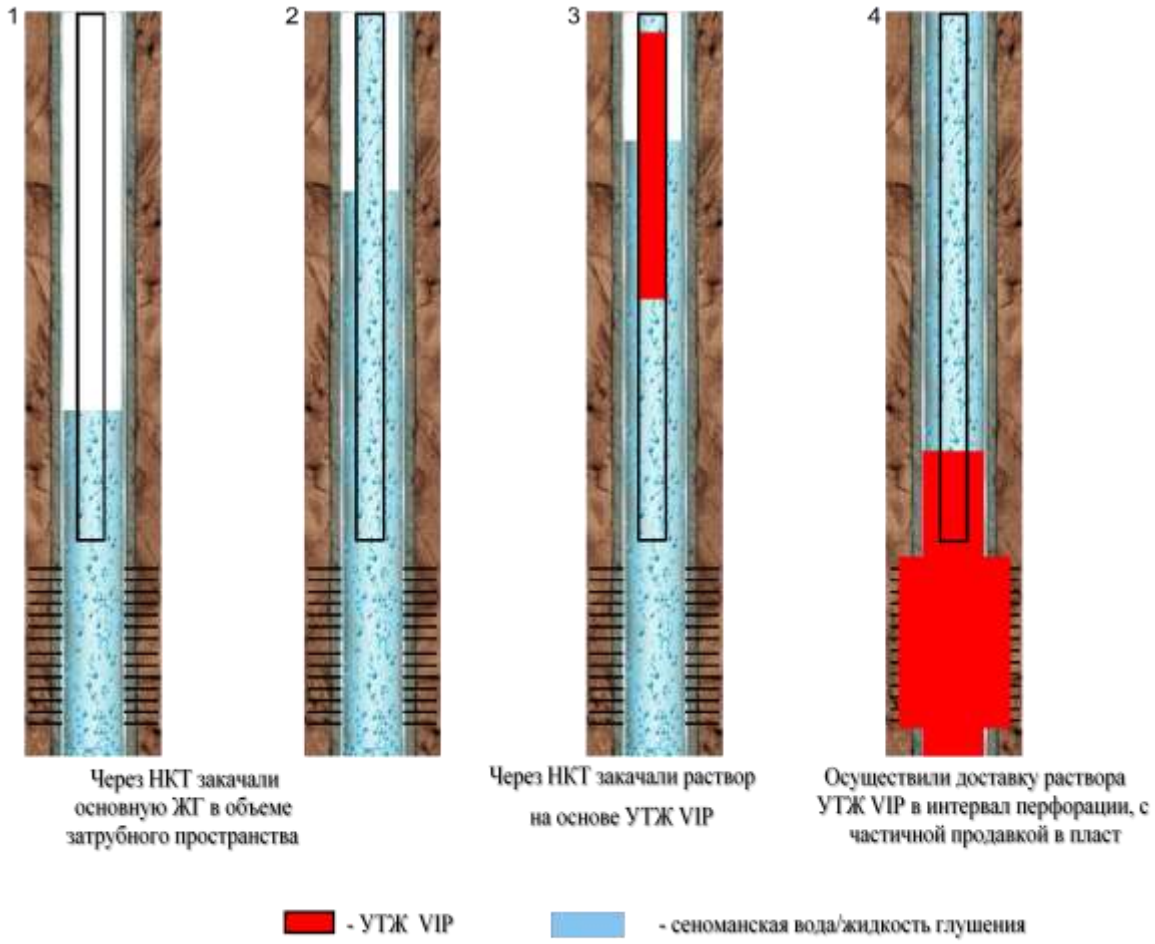



Рис. 2.14. Технологическая схема применения УТЖ VIP при глушении газовых скважин ООО «Уренгойгазпром»

На рис. 2.14. представлены особенности применения УТЖ VIP при глушения газовых скважин на УГКМ. Порядок глушения скважины следующий.

Скважина в ремонте.

Через НКТ на циркуляции сначала закачали основную жидкость глушения в объеме затрубного пространства. Затем закачкой на циркуляции через НКТ установили на забой пачку УТЖ VIP, произвели частичную продавку пачки в пласт.

В таблицах 2.15. и 2.16. представлены результаты глушения скважин с АНПД в ООО «Уренгойгазпром» и ООО «Ямбурггаздобыча» и ООО «Якутгазпром».

Таблица 2.15.

| № скважин | Мощность перфорированного интервала, м | Текущий забой, м | Пластовое давление, атм. | Величина репрессии / коэффициент аномальности | Статический уровень ч/з 12 часов после глушения, м | Примечание |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 2306 | 53 | **3042,0** | **133,0** | **180,3 / 0,42** | **100** | Долили скважину до устья, восстановили циркуляцию |
| 8284 | 53 | **2773,4** | **140,0** | **145,7 / 0,49** | **225** | |
| 5408 | 157 | **3354,0** | **155** | **190,5/0,45** | **0** | |
| 13092 | 35,6 | **1215,0** | **40,2** | **85,0 / 0,32** | **70** | |
| 125 | 31 | **1217,0** | **35,6** | **89,8 / 0,28** | **60** | |
| 241 | 40 | **1230,0** | **32,2** | **94,5 / 0,25** | **0** | |
| 15232 | 33 | **1255,4** | **42,1** | **87,2 / 0,33** | **0** | |
| 942 | 55 | **1230,0** | **30,7** | **96,0 / 0,24** | **100** | |
| 15212 | 28 | **1184,0** | **39,6** | **82,4 / 0,32** | **0** | |
| 15134 | 30 | **1205,0** | **39,7** | **84,4 / 0,32** | **0** | |
| 15122 | 13 | **1195,0** | **41,5** | **84,2/0,33** | **0** | |
| 2111 | 50 | **1224,8** | **33,0** | **93,2/0,26** | **65** | |
| 13072 | 33 | **1220,0** | **33,0** | **92,7/0,45** | **80** | |
| 13302 | 34 | **1224,0** | **40,4** | **85,7 / 0,32** | **0** | |

Из представленных в таблицах результатов глушения газовых скважин с АНПД ООО «Уренгойгазпром», ООО «Ямбурггаздобыча» и ООО «Якутгазпром» видно, что при глушении скважин УГКМ в условиях АНПД блокирующий эффект системы УТЖ VIP наблюдался по практически не снижающемуся статическому уровню в течение 12 часов после проведения операции. Схожие горные условия наблюдались при глушении скважин на месторождениях Якутгазпром и Ямбурггаздобыча. Так при глушении скважины №41 время нахождения раствора VIP в скважине со-

ставило 60 сут., незначительно снизился статический уровень, после чего за 1 сутки скважина вышла на расчетный режим.

Таблица 2.16.

| № скважин | Мощность перфорированного интервала, м | Текущий забой, м | Пластовое давление, атм | Коэффициент аномальности | Статический уровень ч/з 12 часов после глушения, м | Примечание |
|---|---|---|---|---|---|---|
| ***ООО «Ямбурггаздобыча»*** | | | | | | |
| 6096 | 24/24 | 1176 | 41,93 | **0,35** | **300** | Долили скважину до устья, восстановили циркуляцию |
| 10705 | 59/64 | 3263 | 183,1 | **0,54** | **200** | |
| 11002 | 49/49 | 3224 | 205,2 | **0,62** | **54** | |
| 10403 | 45/45 | 3171 | 177,7 | **0,54** | **50** | |
| ***ООО «Якутгазпром*** | | | | | | |
| 35 | 19 | 2598 | 224 | **0,88** | **0** | После закачки УТЖ VIP скважина в простое 60сут. Время освоения – 1сут |
| 41 | 11,0 | 2512 | 212 | **0,86** | **20** | |
| 33 | 9,0 | 2563 | 212 | **0,84** | **0** | |

С *использованием универсальной технологической жидкости VIP (УТЖ VIP)* успешно проведены работы по глушению 15 скважин Уренгойского НГКМ. Основным отличием УТЖ VIP от применяемых в настоящее время эмульсий, рассолов, жидкостей глушения на полисахаридной основе и др. является обеспечение высокого блокирующего эффекта, образованного углеводородной жидкостью, за счет значительного увеличения эффективной вязкости в забойных условиях (до 3200 мПа·с), что обеспечивает практическое отсутствие фильтрации и полное сохранение коллекторских свойств продуктивного пласта вне зависимости от

геолого-технических условий в скважине, в том числе при АНПД и высокой проницаемости пласта.

Глушение скважин производилось последовательной закачкой в НКТ при открытой затрубной задвижке раствора хлористого кальция или сеноманской воды в объеме затрубного пространства, далее производилась закачка в НКТ 8-10 $м^3$ УТЖ VIP с частичной продавкой в пласт, которая осуществлялась основной ЖГ. После этого скважину закрывали на 12 ч для опре5деления статического уровня.

Через 12 часов после проведения работ по глушению скважин и стравливания газовой шапки получены следующие результаты: $P_{тр}$ = 0 кгс/$см^2$; $P_{зт}$ = 0 кгс/$см^2$, уровень жидкости в стволе скважины составлял не более 100 м по сеноманским скважинам и 325 м по волонжинским скважинам (см. табл. 2.17.). Следует отметить, что репрессия на пласт в волонжинских скважинах достигает 140-180 атм, а в сеноманских 80-95 атм. при этом радиус фильтрации жидкости не превышал значение: по газоконденсатным скважинам 0,20-0,22 м, по газовым скважинам 0,11-0,18 м, что соответствует рассчитанному по формуле (2.9.) значению ОП: 0,9-0,95, по газоконденсатным скважинам и 0,93-0,98 по газовым скважинам.

Таблица 2.17.

| № скважин | Интервал перфорации/суперколлектора, м | Диметр ЭК, мм/Текущий забой, м | Пластовое давление, атм. | Величина репрессии/коэффициент аномальности | Статический уровень ч/з 12 часов после глушения | Примечание |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 5408 | 157/- | 168/3354,0 | 155 | 190,5/0,45 | 0 | Долили скважину до устья и восстановили циркуляцию жидкости |
| 13092 | 35,6/17,6 | 168/1215,0 | 40,2 | 85,0/0,32 | 70 | |
| 125 | 31/11,6 | 219/1217,0 | 35,6 | 89,8/0,28 | 60 | |
| 241 | 40/33,4 | 219/1230,0 | 32,2 | 94,5/0,25 | 0 | |
| 15232 | 33/13,0 | 168/1255,4 | 42,1 | 87,2/0,33 | 0 | |
| 15212 | 28/28 | 168/1184,0 | 39,6 | 82,4/0,32 | 0 | |
| 15134 | 30/30 | 168/1205,0 | 39,7 | 84,4/0,32 | 0 | |
| 15122 | 13/11,6 | 168/1195,0 | 41,5 | 84,2/0,33 | 0 | |

Применение раствора УТЖ VIP на сеноманских и волонжинских скважинах Уренгойского НГКМ обеспечило надежную блокировку ПЗП при глушении скважин, достаточную для безопасной работы бригады КРС, а также выполнения таких технологических операций, как: восстановление забоя скважины; разбуривание цементного моста; фрезерование постороннего предмета и др. Отмечается снижение объемов поглощаемой жидкости и времени ремонта скважин.

Итак, сновные преимущества системы УТЖ VIP:

- сокращаются сроки выхода скважин на режим эксплуатации;
- возможность применения в скважинах с высокими фильтрационно-емкостными свойствами в условиях АНПД;
- легкость приготовления (система может приготавливаться как в стационарных условиях, так и непосредственно на скважине);
- сохранение дебитов скважин после глушения.

## § 8. Буровой раствор на основе УТЖ VIP®

В работе [40] рассмотрена возможность использования углеводородных систем ( в частности, УТЖ VIP) при бурении горизонтальных скважин в условиях депрессии.

Известно, что вскрытие продуктивных пластов в условиях депрессии является наиболее прогрессивным способом, при котором исключается отрицательное влияние бурового раствора на коллекторские свойства пластов. Однако зарубежные авторы [41,42], анализируя результаты работ по бурению при депрессии, приходят к выводу, что в этом случае подбор бурового раствора, совместимого с породой и флюидом пласта, также необходим, как и при бурении на репрессии. Особенно это важно при бурении горизонтальных скважин, где время контакта бурового раствора с породой пласта исчисляется сутками. По мнению авторов, необходимость тщательного подбора бурового раствора вызвана следующими причинами: наличием краткосрочных периодов равновесного или повышенного давления в скважине во время наращивания и спускоподъемных операций, особенно опасных при отсутствии защитной фильтрационной корки на стенке сква-

жины, неточным знанием величины пластового давления, возможностью вскрытия слоистых пропластков с различными пластовыми давлениями, возникновением условий для капиллярного впитывания бурового раствора, использованием бурового раствора для глушения скважины в критических ситуациях.

Обычно в качестве наиболее подходящего по плотности бурового раствора, обладающего хорошей совместимостью с породой и флюидом пласта, используются сырая нефть или углеводородные системы на основе добываемого сырья и продуктов его переработки (нефть, газовый конденсат, дизельное топливо).

Общие требования к буровым растворам при вскрытии продуктивных пластов в условиях депрессии одинаковы для вертикальных и горизонтальных скважин. Буровой раствор должен иметь регулируемую плотность и возможность дополнительного облегчения азотом для создания минимально необходимой депрессии на пласт, обеспечивать эффективный вынос шлама при промывке и предотвращать его выпадение при внезапном прекращении циркуляции, обладать стабильностью при воздействии пластовой температуры и поступлении пластового флюида, обеспечивать возможность использования обычных средств управления траекторией ствола скважины во время бурения. Но в количественном выражении требования по обеспечению эффективной очистки и термостабильности у буровых растворов для горизонтальных скважин значительно более высокие.

Стабильность свойств у буровых растворов для горизонтальных скважин должна сохраняться при пластовой температуре, а длительность их сохранения исчисляется сутками (при выборе раствора обеспечивается стабильность не менее 7 сут.). В вертикальных скважинах длительная термостабильность исчисляется несколькими часами (до 1 суток), а термостабильность бурового раствора гораздо ниже и определяется средней температурой промывки:

$$t_{ср} = (t_{пл} - t_o)/(\ell n(t_{пл}/t_o)), \qquad (2.12)$$

где $t_{пл}$ , $t_o$ - пластовая и устьевая температура, соответственно.

Как показали результаты исследований, приведенные, например, в работе [43], в горизонтальных скважинах изменение зенитного угла от $0^o$ до $90^o$ приводит к проблемам с очисткой ствола скважины при промывке. Наиболее трудно очищается участок ствола с зенитным углом 35 - $55^o$ из-за снижения скорости течения в нем бурового раствора. В качестве критерия очистки ствола скважины обычно принимается определенная величина соотношения между минимальной скоростью восходящего потока ($\upsilon_{мин}$) и скоростью осаждения движущейся частицы шлама ($\upsilon_{ос}$) в кольцевом канале. В работе [44] рекомендуются следующие соотношения $\upsilon_{мин}/\upsilon_{ос}$:

- $\upsilon_{мин}/\upsilon_{ос} = 2$ в вертикальных или почти вертикальных скважинах;
- $\upsilon_{мин}/\upsilon_{ос} = 10$ в скважинах с углом отклонения от вертикали более $45^0$.

С учетом результатов работы [43] в качестве окончательного принимается следующий критерий очистки ствола скважины от шлама:

в скважинах с зенитным углом до $35^o$

$$\upsilon_{мин}/\upsilon_{ос} = 2 \qquad (2.13)$$

в скважинах с зенитным углом более $35^o$

$$\upsilon_{мин}/\upsilon_{ос} = 10 \qquad (2.14)$$

Таким образом, выбор необходимых показателей бурового раствора, обеспечивающих высокую транспортирующую и удерживающую способность, должен основываться на оценочных гидравлических расчетах.

Гидравлические расчеты для псевдопластичных систем выполняются по усовершенствованной методике Уолкера (Oil and Gas Journal – Oct.4, Oct.18,1976). На первом этапе расчета при заданном расходе жидкости (Q) выбирается требуемое соотношение между минимальной скоростью восходящего потока ($\upsilon_{мин}$) и скоростью осаждения движущейся частицы шлама ($\upsilon_{ос}$) в кольцевом канале. Производится комплекс расчетов при изменяющемся от 0,1 до 0,9 (с шагом 0,1) показателе поведения потока n для определения минимально допустимых значений К, которые обеспе-

чивают необходимую степень очистки. Для дальнейшего использования при лабораторном подборе состава бурового раствора результаты расчетов представляются графически серией кривых К=f(n) при фиксированных значениях расхода Q.

Затем для каждой пары значений n и К выполняются гидравлические расчеты при различных значениях расхода жидкости и, кроме того, дополнительно определяется скорость осаждения частицы шлама в неподвижной жидкости. По результатам этих расчетов можно установить оптимальную величину расхода жидкости, ограничить интервал изменения n и К, отбросив те значения, при которых потери давления на трение высоки, определить допустимые значения параметров n и К, которые должны быть у жидкости при низких скоростях сдвига, чтобы частицы шлама удерживались во взвешенном состоянии при прекращении циркуляции.

Предложенная методика используется при выборе углеводородной системы для бурения в условиях депрессии горизонтального участка скважины. Исходная информация для выполнения гидравлических расчетов в кольцевом канале горизонтального участка ствола скважины: диаметр бурильных труб (БТ) и скважины, соответственно, равны 89 и 140 мм, длина участка 1000 м, скорость бурения 5 м/ч, расход жидкости 6, 10 и 20 л/с, плотность породы частицы шлама 2500 кг/м$^3$, плотность бурового раствора 870 кг/м$^3$ (максимально допустимая 910 кг/м$^3$), диаметр сферической частицы шлама 0,007 м.

Первый этап расчета. В качестве критерия очистки выбирается соотношение (2.11). Минимально допустимые для качественной очистки значения **К** при соответствующих **n** и заданных значениях расхода жидкости приведены в табл. 2.18. Коэффициент К при фиксированном n должен быть в диапазоне, определяемом допустимыми величинами расхода жидкости.

Таблица 2.18.

| **n** | 0,8 | 0,7 | 0,6 | 0,5 | 0,3 | 0,2 | расход,л/с |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **К**, Па $c^n$ | 1,3 | 1,5 | 1,9 | 2,3 | 3,4 | 4,1 | 6 |
| | 0,57 | 0,74 | 1,0 | 1,4 | 2,5 | 3,3 | 10 |
| | 0,19 | 0,29 | 0,45 | 0,69 | 1,6 | 2,5 | 20 |

На втором этапе для вычисленных пар значений параметров n и К были выполнены гидравлические расчеты в кольцевом канале при тех же расходах жидкости. Результаты расчетов приведены в табл.2.19 - 2.21. Во всех случаях режим течения и осаждения ламинарный. Кроме того, для неподвижной жидкости с параметрами n и К рассчитана скорость осаждения частицы шлама по следующей формуле:

$$\upsilon_н = ((\rho_ч - \rho) g d_ч^{n+1} / (18K(3)^{n-1}))^{1/n}, \qquad (2.15)$$

где $\rho$ , $\rho_ч$ - плотность жидкости и породы частицы, соответственно, кг/м$^3$; $d_ч$ - диаметр частицы, м; $g$ - ускорение свободного падения, м/с$^2$.

Таблица 2.19.

Расход жидкости 6 л/с.

| n | 0,8 | 0,6 | 0,5 | 0,3 | Примечание |
|---|---|---|---|---|---|
| К, Па с$^n$ | 1,3 | 1,9 | 2,3 | 3,4 | |
| Уд. потери, кПа/м | 5,9 | 3,3 | 2,4 | 1,3 | потери давления на трение |
| ППРж, кг/м$^3$ | 59,2 | 32,6 | 24,2 | 13,3 | рост плотности за счет течения жидкости |
| ППРш, кг/м$^3$ | 6,5 | 6,5 | 6,5 | 6,5 | рост плотности за счет накопления шлама |
| ЭПРоб, кг/м$^3$ | 935,7 | 909,1 | 900,7 | 889,8 | суммарная эквивалентная. плотность на выходе |
| $\upsilon_н$, м/час | 3,6 | 1,84 | 1,04 | 0,1 | скорость осаждения в неподвижной жидкости ($d_ч$ = 0,004м) |

Таблица 2.20

Расход жидкости 10 л/с

| **n** | 0,8 | 0,6 | 0,5 | 0,3 | Примечание |
|---|---|---|---|---|---|
| **К**, Па с$^n$ | 0,57 | 1,0 | 1,4 | 2,5 | |
| Уд. потери, кПа/м | 3,9 | 2,3 | 1,9 | 1,1 | потери давления на трение |

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| ППРж, кг/м$^3$ | 39,1 | 23,3 | 19,0 | 11,4 | рост плотности за счет течения жидкости |
| ППРш, кг/м$^3$ | 3,9 | 3,9 | 3,9 | 3,9 | рост плотности за счет накопления шлама |
| ЭПРоб, кг/м$^3$ | 913,0 | 897,2 | 892,9 | 885,3 | суммарная эквивалентная. плотность на выходе |

Таблица 2.21.

Расход жидкости 20 л/с

| n | 0,8 | 0,6 | 0,5 | 0,3 | Примечание |
|---|---|---|---|---|---|
| К, Па с$^n$ | 0,19 | 0,45 | 0,69 | 1,60 | |
| Уд. потери, кПа/м | 2,27 | 1,59 | 1,32 | 0,90 | потери давления на трение |
| ППРж, кг/м$^3$ | 22,7 | 15,9 | 13,2 | 9,0 | рост плотности за счет течения жидкости |
| ППРш, кг/м$^3$ | 1,95 | 1,95 | 1,95 | 1,95 | рост плотности за счет накопления шлама |
| ЭПРоб, кг/м$^3$ | 894,6 | 887,8 | 885,5 | 881 | суммарная эквивалентная. плотность на выходе |

Как следует из табл.2.18, при n = 0,8 удельные потери давления на трение достаточно высоки. При n = 0,3 возрастают псевдопластичные свойства жидкости, и происходит снижение удельных потерь в 4,5 раза. Поэтому желательно иметь жидкость с низким значением n. Степень очистки ствола скважины от шлама при выбранном критерии высока: рост плотности за счет его накопления не превышает 6,5 кг/м$^3$. Расчетная суммарная эквивалентная плотность раствора изменяется от 936 до 890 кг/м$^3$, первое значение не входит в допустимый диапазон и исключается. Итак, буровой раствор, обеспечивающий качественную очистку горизонтального участка ствола скважины при расходе 6л/с, должен иметь следующие параметры: $n \leq 0,6$ и $K \geq 1,0$ Па с$^n$ при высоких и средних скоростях сдвига.

При расходах 10 и 20 л/с при высоких скоростях течения в кольцевом канале допустимые значения К могут быть снижены, что приведет к уменьшению потерь давления на трение при таком же высоком качестве очистки ствола скважины. То есть, буровой раствор, обеспечивающий качественную очистку горизонтального участка ствола скважины при расходе 10 и 20л/с, должен иметь в интервале высоких и средних скоростей сдвига следующие параметры: $n \leq 0,8$ и $K \geq 0,57$ и 0,19 Па $с^n$ , соответственно. Сопоставляя данные из табл.2.17 - 2.19, можно заметить, что наиболее оптимальным в рассматриваемых условиях является вариант с расходом жидкости 10 л/с.

При прекращении циркуляции жидкость должна удерживать во взвешенном состоянии частицы шлама. Расчетные значения скорости осаждения ($\upsilon_н$) частицы шлама в неподвижной жидкости приведены в табл.2. Достаточно высокая удерживающая способность в интервале низких скоростей сдвига наблюдается у жидкостей с $n < 0,5$ и $K > 2,3$ Па $с^n$.

Таким образом, при лабораторных исследованиях состав бурового раствора для вскрытия продуктивных пластов группы Ю должен подбираться на основании следующих требований: основа - углеводородная, плотность 870 кг/$м^3$, реологические характеристики: при низких скоростях сдвига $n < 0,5$ и $K > 2,3$ Па $с^n$, при средних и высоких скоростях сдвига $n \leq 0,8$ и $K \geq 0,57$ Па $с^n$.

Система УТЖ VIP № 1, приготовленная на основе местной товарной нефти, с плотностью 870 кг/$м^3$ и с 16% - ной концентрацией загустителя при температурах 20 - 90$^o$С попадает в заданный диапазон значений реологических характеристик и может использоваться при бурении горизонтального участка ствола скважины (длина 400 м). Результаты обработки экспериментальных данных приведены в табл. 2.22. Результаты гидравлических расчетов для этой системы приведены в табл.2.23.

Таблица 2.22

| Конц. загустителя, % | Скорость сдвига > 81 $с^{-1}$ | | | | Скорость сдвига < 81 $с^{-1}$ | | | | η, мПа с при 20°/90°С | $\tau_o$, дПа при 20°/90°С |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 20 °С | | 90 °С | | 20 °С | | 90 °С | | | |
| | n | К, Па $с^n$ | n | К, Па $с^n$ | n | К, Па $с^n$ | n | К, Па $с^n$ | | |
| 16 | 0,35 | 3,54 | 0,6 | 0,98 | 0,16 | 7,78 | 0,25 | 4,5 | 71/34 | 132/58 |
| 12 | 0,6 | 0,35 | 0,74 | 0,13 | 0,28 | 1,51 | 0,35 | 0,92 | - | - |

Таблица 2.23

| Показатели для р-ра с 16%-ной концентрацией | 20 °С | | | 90 °С | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | 6 л/с | 10 л/с | 20 л/с | 6 л/с | 10 л/с | 20 л/с |
| Уд. потери на трение,кПа/м | 1,78 | 2,13 | 2,71 | 1,38 | 1,56 | 1,86 |
| $\upsilon_{теч}/\upsilon_{ос}$ | 59 | 98,3 | 196,5 | 5,8 | 9,7 | 19,4 |
| ППРж, кг/$м^3$ | 17,8 | 21,3 | 27,1 | 13,8 | 15,6 | 18,6 |
| ППРш, кг/$м^3$ | 6,0 | 3,6 | 1,8 | 7,1 | 3,9 | 1,85 |
| ЭПРоб, кг/$м^3$ | 893,7 | 894,8 | 898,9 | 890 | 889,6 | 890,4 |
| $\upsilon_н$, м/час | 0,00019 | | | 0,015 | | |

Из табл.2.23 следует, что при пластовой температуре 90°С и оптимальном расходе жидкости 10 л/с практически обеспечивается необходимое для качественной очистки горизонтального участка соотношение $\upsilon_{теч}/\upsilon_{ос} = 9{,}7 \approx 10$.

Помимо параметров n и К, для разработанной системы определяются традиционно измеряемые характеристики. Динамическое напряжение сдвига и пластическая вязкость приведены в табл.2.22, условная вязкость равна 102 с и 60 с при 20 и 90°С, соответственно.

Для того, чтобы оценить возможность использования местной сырой нефти при бурении горизонтального участка, выполняются гидравлические расчеты, аналогичные предыдущим. Параметры нефти пласта Ю1: плотность 866 и 760 кг/$м^3$, вязкость 7,6 и 1,53 мПа с при температурах 20 и 90°С, соответственно. Результаты расчетов приведены в табл. 2.23. Во всех случаях режим течения и осаждения турбулентный. Как следует из табл.2.23, сырая нефть при расходе 8 - 10 л/с обеспечивает хорошую очистку ствола вертикальной скважины, поскольку в этих случаях скорость течения более, чем в 2 раза превышает скорость осаждения

частиц шлама. Но даже увеличение расхода жидкости до 20 л/с, которое к тому же сопровождается значительным ростом потерь давления на трение, не позволяет получить необходимого для очистки горизонтального участка соотношения $\upsilon_{теч}/\upsilon_{ос} \geq 10$.

Таблица 2.24

| Показатели для нефти | 20 °С | | | 90 °С | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | 6 л/с | 10 л/с | 20 л/с | 6 л/с | 10 л/с | 20 л/с |
| Уд. потери на трение, кПа/м | 0,23 | 0,55 | 1,77 | 0,13 | 0,31 | 1,0 |
| $\upsilon_{теч}/\upsilon_{ос}$ | 1,7 | 2,8 | 5,6 | 1,5 | 2,5 | 5 |
| ППРж, кг/м$^3$ | 2,3 | 5,5 | 17,7 | 1,3 | 3,1 | 10,0 |
| ППРш, кг/м$^3$ | 14,7 | 5,5 | 2,1 | 18,5 | 6,2 | 2,3 |
| ЭПРоб, кг/м$^3$ | 883 | 877 | 886 | 780 | 769 | 772 |

Следует отметить, что сырая нефть не обладает структурой и не удерживает частицы шлама во взвешенном состоянии, скорость осаждения частицы диаметром 0,004 м в неподвижной жидкости 43 и 223 м/час при температуре 20 и 90°С, соответственно.

Таким образом, местная нефть в чистом виде не может использоваться в качестве бурового раствора при вскрытии горизонтального участка ствола скважины, она может быть основой для загущенной (или аэрированной) углеводородной системы.

В рассматриваемом случае для бурения на депрессии кроме рекомендуемой углеводородной системы с 16%-ной концентрацией загустителя можно использовать аэрированную (азотом) загущенную углеводородную систему.

Если при бурении на депрессии горизонтальных скважин требуется применение газожидкостной смеси, то выбор жидкостной основы можно проводить, исходя из критерия очистки для вертикальных скважин. Это допустимо, поскольку у аэрированных систем коэффициент К в 5-10 раз выше, чем исходный коэффициент К у жидкости до аэрации [45], и, соответственно, значительно ниже скорость $\upsilon_{ос}$. Поэтому в исходной углеводородной системе концентрацию загустителя можно снизить до 14 %. Этот вариант применялся на практике при бурении в условиях депрессии горизонтального участка длиной 300 м.

## § 9. Использование УТЖ VIP при ГРП

Главное преимущество гелированных углеводородных систем - совместимость с пластовыми флюидами нефтяных месторождений и отсутствие твердого осадка. Недостатками их являются более высокая стоимость, более жесткие требования к технике безопасности при их применении и более высокая инфильтрация.

Для рассмотрения возможности использования при ГРП загущенных углеводородных систем на основе УТЖ VIP следует упомянуть о жидкостях разрыва, которые нагнетаются перед жидкостями-песконосителями и создают трещину необходимой ширины. При проведении ГРП требования к жидкости разрыва и жидкости-песконосителю различны. Как отмечается в гл.V, § 1, жидкость-песконоситель должна иметь низкие потери на трение при течении в трубах, высокую пескоудерживающую способность, разрушаться при деструкции без образования осадка, кольматирующего упаковку расклинивающего материала в трещине, быть совместимой с пластовыми флюидами для облегчения освоения скважины после ГРП. Жидкость разрыва должна иметь низкую инфильтрацию в пласт и высокую вязкость для создания трещины необходимых размеров.

Для обеспечения стабильности свойств углеводородные системы УТЖ VIP № 1 готовятся на дизельном топливе (ДТ). В качестве загустителя используется реагент № 1 с концентрацией 12 и 16 %, растворы 2 и 3, соответственно. Приготовление исходных составов показало, что использование ДТ действительно обеспечивает стабильность свойств загущенной системы. Исходные составы 2, приготовленные в 2004 и 2005 году, имеют незначительно отличающиеся друг от друга реологические характеристики и эффективную вязкость. Так, при $j = 437 с^{-1}$ и $40^{o}C$ эффективная вязкость равна 43 и 36 мПа с, соответственно, а при $j = 9 с^{-1}$ и $60^{o}C$ - 182 и 207 мПа с.

**Жидкость разрыва**. В качестве жидкости разрыва можно применять составы УТЖ VIP № 1, у которых эффективная вязкость при температуре закачки (30 - $40^{o}C$) и скорости сдвига $j=145 с^{-1}$ изменяется от 50 до 300 мПа с. В каждом конкретном

случае величина вязкости определяется необходимыми размерами трещины и объемным расходом жидкости при ГРП. Минимально допустимую концентрацию имеет состав 2, в который для снижения фильтрации до минимальных величин вводится 2 - 3% реагента-понизителя инфильтрации (гидрофобный мел).

**Деструктор для жидкости-песконосителя**. В качестве основы для жидкости-песконосителя используются исходные растворы 2 и 3, к которым подбирается деструктор для температур 60 и 80$^{o}$С. У углеводородных систем деструкторами могут быть медленно растворяющиеся кислоты и основания. Желательно, чтобы деструктор был сухим веществом и вводился в жидкость одновременно с проппантом. При этом исходный состав после введения деструктора в течение всего времени закачки (20-40мин.) не должен терять свою транспортирующую способность, а затем при пластовой температуре должен разрушаться без образования осадка.

В результате пробных опытов деструктором была выбрана адипиновая кислота, которая в сухом виде вводится в исходный раствор, перемешивается в течение 0,5 часа, затем определяются реологические характеристики составов на "Реотесте" при температурах от 20 до 80$^{o}$С. Концентрация адипиновой кислоты для деструкции составов 2 и 3 составляет 5 - 8 % при температуре 80$^{o}$С и 10 - 13 % при температуре 60$^{o}$С. Начало разложения составов - через 10 – 15 минут после прогрева, время полной деструкции 1,5 – 2 часа, осадок отсутствует.

**Пескоудерживающая способность жидкости-песконосителя**. Экспериментально установлено, что в исходных растворах в течение двухчасового прогрева при температуре 60 - 80$^{o}$С искусственный расклинивающий материал средней прочности (проппант) размером 0,4 - 0,8 мм удерживается во взвешенном состоянии, в растворах с адипиновой кислотой - в течение первых 10 - 15 минут прогрева. Рассчитанная скорость осаждения частиц проппанта в неподвижной жидкости для исходных растворов 2 и 3 при температуре 60$^{o}$С равна 0,02 - 0,6 мм/ч и 0,000007 - 0,0005 мм/ч, соответственно. В лабораторных условиях осаждения частиц не происходит. При 80$^{o}$С рассчитанная скорость осаждения равна 0,6 - 13,6 мм/ч и 1,7 - 25,5 мм/ч.

**Потери давления на трение**. Свойства исходных растворов 2 и 3 непосредственно после введения адипиновой кислоты практически не изменяются, через 30 мин. перемешивания эффективная вязкость при 20$^{o}$С увеличивается на 15 - 50%, при 40$^{o}$С изменяется незначительно. Удельные потери давления на трение при течении с расходом 1 - 2 м$^{3}$/мин в трубах с внутренним диаметром 0,07м, рассчитанные для псевдопластичных систем 2 и 3, невысоки и составляют 1 - 2,2 кПа/м и 1,6 - 3,2 кПа/м, соответственно.

Сравнение реологических характеристик систем на основе УТЖ VIP № 1 с американским углеводородным гелем показывает, что система УТЖ VIP имеет более низкую термостабильность. При скорости сдвига 170 с$^{-1}$ американский гель имеет пик вязкости при температурах 60 - 90$^{o}$С, а УТЖ VIP - при 50-70$^{o}$С. Кроме того, при прогреве в течение 6 часов вязкость геля нарастает, а у УТЖ VIP - нет. Но такой рост вязкости необходим только при проведении глубокопроникающего ГРП, когда проппант должен быть доставлен на значительную глубину в трещину. При обычном ГРП требования к вязкости менее жесткие, и ее конкретные значения определяются при расчетах. Таким образом, для использования при обычных ГРП с пластовой температурой 60-80$^{o}$С можно рекомендовать составы на дизельном топливе, загущенные УТЖ VIP № 1.

Г Л А В А III

# ТЯЖЕЛЫЕ РАССОЛЫ (БРОМИДЫ)

В главе приведены сведения о технологических жидкостях на основе неорганических солей без твердой фазы (бромидах), имеющих высокую плотность. Применение бромидов позволяет снизить материальные затраты и затраты времени на операции в скважинах и повысить за счет сохранения коллекторских свойств пласта начальные дебиты при вторичном вскрытии в среднем на 20-30%. По данным фирмы Magcobar, рост продуктивности скважин при использовании бромидов в некоторых случаях может достигать 850% [47]. Отсутствие твердой фазы, необратимо кольматирующей призабойную зону пласта (ПЗП), а также высокая концентрация солей, обеспечивающая высокую плотность жидкости и сводящая к минимуму гидратацию глинистых минералов пласта, объясняют успешное применение этих растворов.

Обзор заубежной литературы и отечественный опыт работы на площадях ОАО «Краснодарнефтегаз» с рассолами на основе бромидов кальция и бромидов цинка, разработанными институтами ВНИИКРнефть и ВНИИйодобром, позволяют всесторонне и объективно оценить эффективность использования бромидов при ремонте и заканчивании скважин.

## § 1. Буровые растворы на основе бромидов

Определенный интерес при бурении представляет использование рассолов, позволяющих значительно повысить скорость проходки и сократить время бурения. Отсутствие твердой фазы в рассолах уменьшает абразивность, увеличивает срок службы долот, облегчает регулирование показателей в сравнении с глинистыми растворами, содержащими множество ингредиентов. Чистые рассолы, имеющие высокую естественную плотность без утяжелителя, легче поддерживать в рабочем состоянии.

Особый интерес представляют рассолы при вскрытии пластов, содержащих горные породы, склонные к гидратации или диспергированию. Применение высококонцентрированных солевых растворов позволяет избежать сужения ствола скважины, обвалов ее стенок и снижения проницаемости продуктивного пласта даже при наличии в нем 4% водочувствительных глин. Стабилизирующее действие кальциевых и калиевых рассолов достаточной концентрации сказывается также при последующем контакте пласта с пресной водой. Однако нельзя однозначно утверждать, что рассолы являются ингибиторами набухания для всех типов глин в связи со сложностью и разнообразием состава последних. Чаще всего рассолы не исключают, а лишь значительно уменьшают гидратацию глинистых минералов пласта.

Из рассолов на основе хлорида и бромида кальция можно приготовить инвертный эмульсионный буровой раствор, обладающий высокой ингибирующей способностью и сохраняющий коллекторские свойства продуктивного пласта. В настоящее время существуют поверхностно-активные вещества, которые дают возможность вводить в инвертные эмульсии рассол, приготовленный на основе бромидов цинка и кальция, и получать составы без твердой фазы с плотностью от 1440 кг/м$^3$ до 1920 кг/м$^3$ [48].

Широкое применение высокоплотных растворов на основе неорганических солей обусловлено стремлением максимально сохранить коллекторские свойства. Однако их высокая стоимость может существенно повлиять на выбор технологической жидкости, и предпочтение может быть отдано менее дорогим системам.

В то же время чистые рассолы, уменьшая степень кольматации пластов, способствуют повышению продуктивности скважин. На рис.3.1 показано, как незначительное повышение дебита скважин, на которых используются тяжелые рассолы, дает большую прибыль. Опыт показывает, что применение рассолов не только позволяет повысить дебит скважин, но также в значительной степени предупреждает осложнения при проводке скважин и позволяет сокращать дорогостоящее время бурения, снижается вероятность прихвата и сальникообразования на долоте. По данным фирмы Dow Chemical, в сутки стоимость работы буровой установки составляет от 10 до 100 тысяч долларов США, следова-

тельно, сокращение времени бурения - реальная статья дохода. Рассолы легче прокачивать в стволе скважины, повышается надежность работы пакеров и другого оборудования.

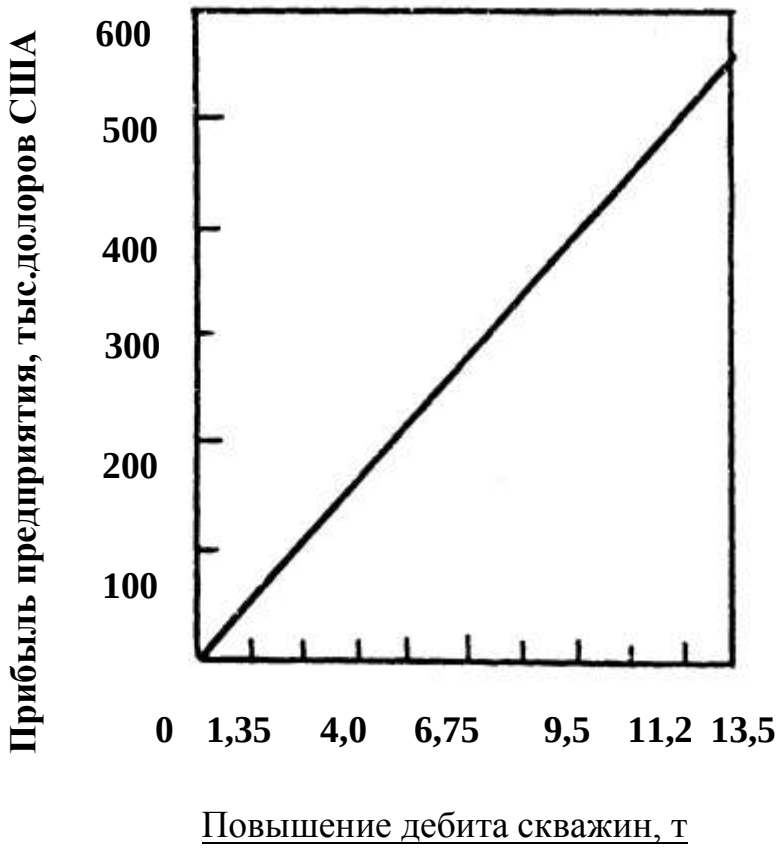



Рис.3.1. Прибыль предприятия в зависимости от повышения добычи нефти при использовании жидкостей без твердой фазы на основе неорганических солей

Следует также отметить их универсальность. Используя одну и ту же жидкость, можно произвести расширение ствола скважины и затем осуществить гравийную набивку или перфорацию и гравийную набивку. Коллектор контактирует лишь с одной жидкостью, вследствие чего значительно уменьшается вероятность химической несовместимости рабочих растворов и пластовых флюидов. Единственное, что необходимо при их использовании - это соответствующая очистка. После заканчивания скважины чистый рассол можно оставить в ней в качестве пакерной

жидкости, а позднее вновь использовать его для глушения при ремонте. Кроме того, отфильтрованные рассолы можно применять повторно на других скважинах, снижая тем самым общие затраты на операцию. Многие фирмы, поставляющие жидкости предприятиям, осуществляющим бурение и ремонт скважин, после применения выкупают их обратно с целью регенерации, что также снижает стоимость тяжелых рассолов.

Высокая стоимость рассолов делает неэкономичным применение их при бурении всего ствола скважины, однако вскрытие продуктивного горизонта с использованием рассола в качестве бурового раствора вполне себя оправдывает.

В качестве исходных материалов при производстве рассолов на основе солей брома используют бромсодержащие пластовые воды и руды окиси кальция и цинка [49]. Простейшая схема получения высокоплотных рассолов выглядит следующим образом: извлеченный бром реагирует с водородом, затем с окисью кальция в воде, образуя при этом раствор бромистого кальция плотностью около 1700 кг/м$^3$. Для получения рассолов более высокой плотности необходимо, чтобы бромистый водород вступил в реакцию с окисью цинка (или другой цинковой рудой) в растворе бромистого кальция, в результате чего должен образовываться бромцинк+бромкальциевый рассол плотностью 2300 кг/м$^3$.

$$Br^- + 0{,}5Cl_2\uparrow = 0{,}5Br_2 + Cl^-;$$

$$Br_2\uparrow + H_2\uparrow = 2\,HBr\uparrow;$$

$$CaO + 2HBr\uparrow \overset{H_2O}{=} CaBr_2 + H_2O;$$

$$ZnO + 2HBr\uparrow \overset{CaBr2}{=} ZnBr_2 + H_2O$$

Физико-химические свойства рассолов высокой плотности в значительной степени отличаются от свойств разбавленных растворов вследствие их высокой концентрации, при этом большая часть воды связана гидратацией ионов кальция и цинка.

## § 2. Состав тяжелых рассолов. Регулирование плотности

При проведении различных работ в скважине технологические жидкости должны иметь определенную плотность для создания противодавления на пласт и предотвращения выброса пластовых флюидов. На месторождениях, где значения градиентов пластовых давлений находятся в диапазоне 1,3 - 2,2, обычно применяют рассолы на основе одной, двух или трех солей (хлористого кальция, бромистого цинка). Максимально достижимые плотности рассолов приведены в табл. 3.1.

Таблица 3.1

| Состав рассола | Массовая доля соли, % | Плотность при 21°С,кг/м$^3$ |
|---|---|---|
| NaBr | 45 | 1490 |
| $CaBr_2$ | 52-60 | 1700-1850 |
| $CaCl_2 + CaBr_2$ | 60 | 1810 |
| $CaBr_2 + ZnBr_2$ | 75 | 2300 |
| $CaCl_2+CaBr_2+ZnBr_2$ | 77 | 2300 |

Как следует из табл. 3.1, плотность 60%-ного раствора бромида кальция составляет 1850 кг/м$^3$. Однако ВНИИКРнефть совместно с ВНИИйодобром разработал рецептуры смесей этого раствора с другими солями кальция, которые обладают большей плотностью. Например, раствор из смеси бромида кальция (48%) и хлорида кальция (14,3%) имеет плотность 1871 кг/м$^3$. Еще более высокая плотность - 1970 кг/м$^3$ - достигается при смешивании трех солей кальция ($CaBr_2$- основной компонент смеси). Максимальная плотность - 2200 кг/м$^3$ получается при комбинировании бромида кальция с бромидом цинка. Следует отметить, что смешение двух и трех солей кальция позволяет не только повысить плотность растворов, но и на 20-25% уменьшить расход $CaBr_2$.

При подготовке рассолов к применению необходимо учитывать изменения плотности под действием температуры и давления в условиях скважины. Лабораторными исследованиями установлено, что влияние температуры является доминирующим по сравнению с влиянием давления и особенно это сказывается в высокотемпературных скважинах. По данным фирмы Dow Chemical Comp., температурное расширение зависит от состава рассо-

лов, точнее, от концентрации солей в них [49]. На рис.3.2 представлены графики изменения плотности различных рассолов в интервале температур от 21 до 110°С.

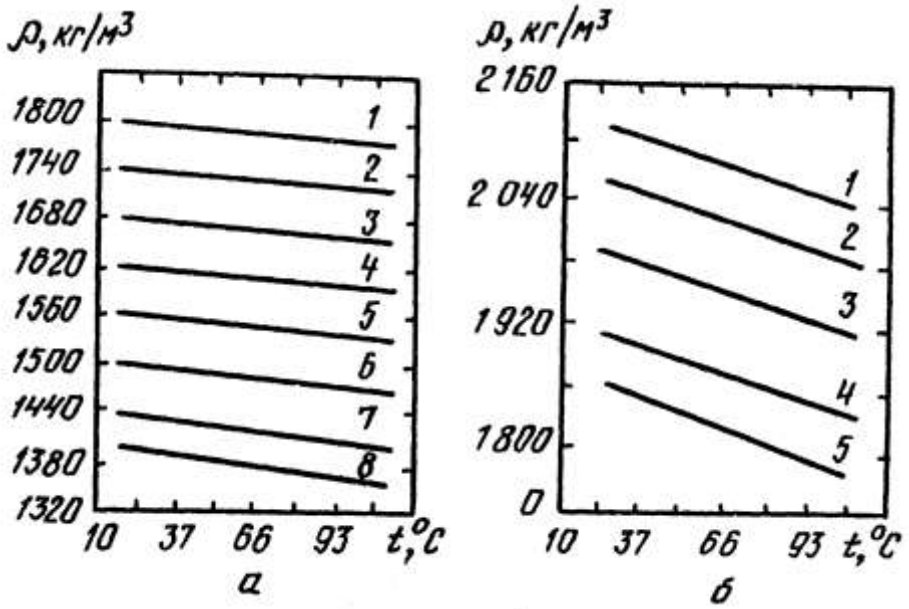



Рис. 3.2. Влияние температуры на плотность рассолов
**а** – на основе $CaBr_2$+$CaCl_2$:
1 - 8 – рассолы с различной начальной плотностью;
**б** – на основе $CaBr_2$+$ZnBr_2$:
1 - 5 – рассолы при t=21°С с плотностью, соответственно,
2115 кг/м$^3$, 2060 кг/м$^3$, 2030 кг/м$^3$, 1910 кг/м$^3$ и 1800 кг/м$^3$

Поэтому, учитывая температурное расширение, на скважину необходимо доставлять рассолы более высокой плотности.

Рассчитать требуемую плотность можно по формуле

$$\rho_{21} = \rho_t + (t_{cp} - 21) \cdot K \qquad (3.1)$$

$$t_{cp} = 0{,}5 \cdot (t_y + t_з)$$

где $\rho_{21}$, $\rho_t$ - плотность рассола при 21°С и в условиях скважины, соответственно,кг/м$^3$; $K$ - коэффициент, кг/(м$^3$ °С$^{-1}$);

$t_{cp}$, $t_з$, $t_y$ - температура средняя в скважине, на забое и на устье скважины, соответственно, °С.

Например, для безопасного проведения работ в скважине с забойной и устьевой температурами 160°С и 27°С, соответствен-

но, необходим рассол плотностью 1438 кг/м$^3$. Для рассола $CaCl_2$+ $CaBr_2$ с концентрацией солей 40% рассчитывается плотность с учетом температурного расширения при К=0,062 кг/м$^3$ и $t_{ср}$=94°С, которая равна $\rho_{21}$=1483 кг/м$^3$, т.е. для успешного проведения операции необходимо приготовить на поверхности рассол именно такой плотности.

При приготовлении, смешивании, разбавлении и утяжелении в целях получения рассолов определенной плотности применяются различные формулы. Регулирование плотности рассола можно осуществить следующим образом:

- создание рецептуры нового рассола;
- смешивание двух рассолов;
- разбавление рассолов;
- утяжеление имеющегося рассола известного состава;
- восстановление параметров рассола, бывшего в эксплуатации.

В расчетах при проведении всех этих операций применяются, в основном, одни и те же зависимости. Так, при создании новых рецептур, утяжелении или разбавлении рассолов известного состава пользуются набором специальных таблиц и номограмм.

Расчет плотности жидкости, получаемой в результате смешивания двух рассолов, выполняется по следующим формулам:

$$V_д = V_{исх} \cdot \left( \frac{\rho_к - \rho_{исх}}{\rho_д - \rho_к} \right) \qquad (3.2)$$

$$V_д = V_к \left( \frac{\rho_{исх} - \rho_к}{\rho_{исх} - \rho_д} \right) \qquad (3.3)$$

$$V_к = V_д + V_{исх}, \qquad (3.4)$$

где $V_{исх}$, $V_д$, $V_к$ - объем раствора исходного, добавляемого и конечного (смеси), соответственно, м$^3$;

$\rho_{исх}$, $\rho_д$, $\rho_к$ - плотность раствора исходного, добавляемого и конечного (смеси), соответственно, кг/м$^3$.

При смешивании рассолов нет необходимости знать их состав, достаточно иметь сведения об их совместимости. Более

сложная процедура имеет место при восстановлении параметров рассола, бывшего в эксплуатации. Одним из способов восстановления плотности рассолов является введение и растворение в них минеральных солей. При этом необходимо учитывать взаимную растворимость базового рассола и вводимых солей, а также некоторое увеличение общего объема жидкости. Естественный вариант восстановления плотности рассолов - введение в них солевой основы в сухом виде. Однако сложность заключается в отсутствии отечественного производства сухих солей брома.

Во ВНИИКРнефти разработана технология восстановления плотности рассола на основе бромида кальция, выпускаемого на опытно-промышленной установке КНПО «Йодобром» (г.Саки) в соответствии с ТУ 6-18-22-89-86. Увеличение плотности рассола бромида кальция обеспечивается введением сухого хлористого кальция, выпускаемого промышленностью по ГОСТ 450-77. Предпочтение следует отдавать солям, выпускаемым в виде чешуек или гранул. Изменение плотности и объема таких систем с различной начальной плотностью в зависимости от добавки чешуированного хлористого кальция показано на рис.3.3 и рис.3.4.

Приведенные графики позволяют оператору быстро оценить предел увеличения плотности имеющегося разбавленного раствора бромида кальция, рассчитать необходимую добавку соли и определить увеличение при этом объема жидкости. Если плотность рассола отличается от указанных на графиках значений, необходимо произвести графическую интерполяцию и проверить результаты в лабораторных условиях с применением имеющихся солей.

Эффективное восстановление плотности рассолов на основе бромида кальция можно осуществить с помощью сухой кальциевой селитры, выпускаемой Днепродзержинским ПО «Азот» в соответствии с ТУ 6-03-367 –79 в чешуированном виде. Для получения рассола одинаковой плотности кальциевой селитры требуется на 15-20% меньше, чем хлористого кальция, при этом рост объема рассола в 2 раза ниже.

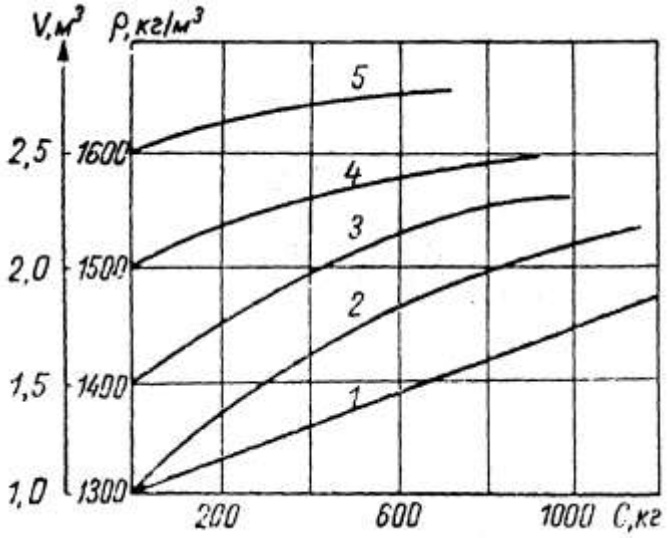



Рис.3.3. Зависимость объема и плотности рассола на основе $CaBr_2$
от количества введенного чешуированного $CaCl_2$
1 – объем, начальная плотность рассола, кг/м$^3$:
2 – 1300; 3 - 1400; 4 - 1500; 5 - 1600

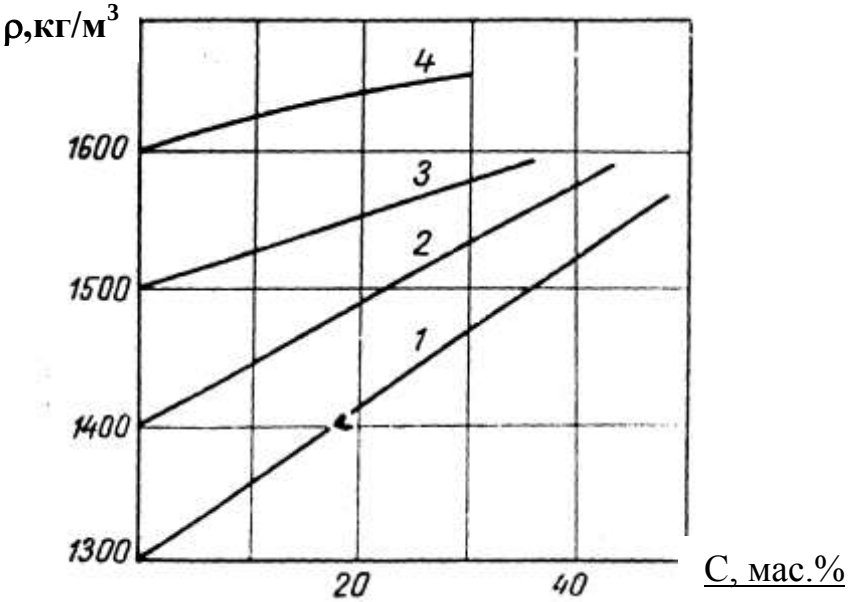



Рис.3.4. Зависимость плотности рассола на основе $CaBr_2$
от массового содержания введенного чешуированного $CaCl_2$
начальная плотность рассола, кг/м$^3$
1 - 1300; 2 - 1400; 3 - 1500; 4 - 1600

Утяжеление рассолов введением и растворением солей можно производить как централизованно на специальных участках по приготовлению растворов, так и непосредственно на буровой в мерных емкостях или на промысле с использованием цементировочного агрегата. При этом емкости, в которых осуществляется процесс, должны быть тщательно осушены и очищены. В зимний период для ускорения растворения введенных в рассол солей можно разогреть жидкость с помощью ППУ и металлического трубчатого змеевика. Разогреть жидкость можно также непосредственным вводом в нее пара, при этом происходит некоторое снижение плотности.

## § 3. Кристаллизация рассолов и ее механизм

Высокоплотные рассолы представляют собой концентрированные растворы неорганических солей в воде. В процессе их приготовления, хранения и использования могут возникнуть такие температурные условия на поверхности, при которых рассол становится насыщенным по наименее растворимой соли. При этом соль кристаллизуется и выпадает в осадок, что влечет за собой снижение плотности жидкости. Температура, при которой происходит такой процесс, называется температурой кристаллизации (ТК) рассола.

С целью экономии дорогостоящих бромидов в высокоплотные рассолы добавляют соли, имеющие меньшую растворимость, например, хлорид кальция. Плотность жидкости сохраняется, но значительно возрастает ее температура кристаллизации - один из важнейших параметров, который оказывает влияние на технико-экономические показатели использования рассолов. Необоснованно заниженная температура кристаллизации при стоимости за 1 $м^3$ раствора $CaBr_2$ $ 3000 может увеличить общую стоимость рассола на одну операцию на 40% [50]. В свою очередь, погоня за удешевлением технологической жидкости высокой плотности без твердой фазы может привести к непредвиденной его кристаллизации, снижению плотности и другим негативным последствиям. Таким образом, при составлении рецептуры рассола необходимо

добиваться, чтобы сочетание его качественных и стоимостных показателей при конкретных температурных условиях на поверхности было оптимальным.

Типичная кривая охлаждения и кристаллизации рассолов представлена на рис. 3.5.

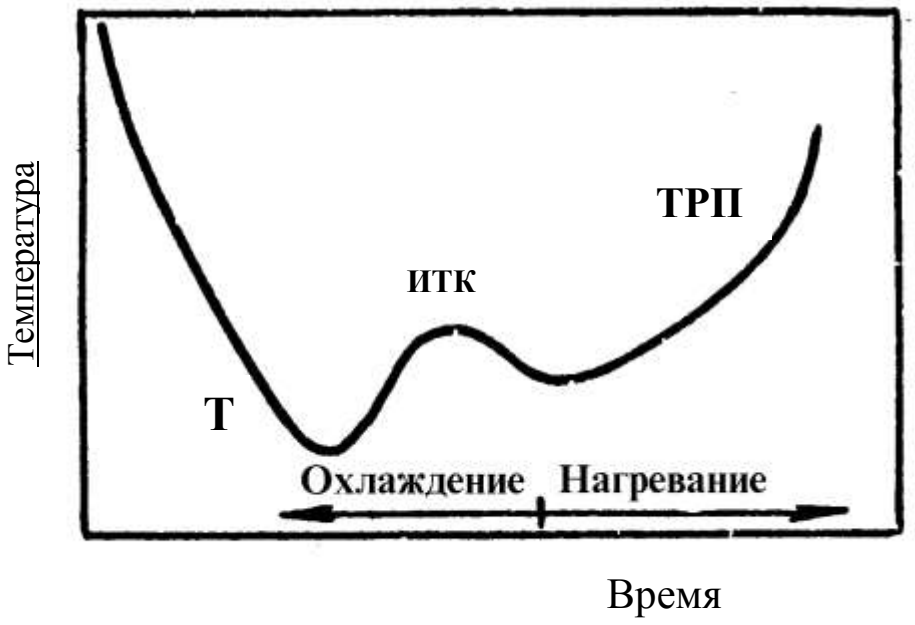



Рис. 3.5. Изменение температуры рассолов за счет процессов кристаллизации при их охлаждении и рекристаллизации при разогреве

Температура рассола, при которой начинается процесс образования кристаллов, называется температурой появления первого кристалла (ТППК). При этом высвобождается энергия, и жидкость разогревается на несколько градусов. Истинная температура кристаллизации (ИТК) соответствует максимуму повышения температуры. Различие значений ТППК и ИТК объясняется склонностью многих рассолов к переохлаждению. При отсутствии переохлаждения ИТК совпадает с ТППК и соответствует точке излома кривой охлаждения, когда наступает кратковременное тепловое равновесие. При дальнейшем охлаждении количество выкристаллизовавшейся соли увеличивается. Последующее

разогревание системы сопровождается растворением кристаллов, которое происходит с поглощением тепла. Температура, при которой кристаллы соли исчезают, называется температурой растворения последнего кристалла (ТРПК). Здесь также изменяется тепловой режим, поглощение тепла прекращается, и на кривой появляется точка перегиба.

Механизм кристаллизации [47, 49-51]. Теоретически процесс образования центров кристаллизации - это ступень, на которой скопление ионов в растворе начинает ориентироваться в кристаллическую решетку. На основании проведенных исследований установлено, что на процесс образования центров кристаллизации (ОЦК) влияют такие факторы, как режим охлаждения, перемешивание, механические примеси и термодинамика самого кристалла. В частности, высокая скорость охлаждения увеличивает эффект переохлаждения, а перемешивание и наличие механических примесей уменьшают его. Как было указано ранее, образование центров кристаллизации начинается скоплением ионов. Эти скопления не разрушаются даже при повышении температуры выше ТК. При повторном охлаждении в 90 % опытов эффект ОЦК наступает намного раньше.

Фирмой Dow Chemical Comp. с использованием повторного охлаждения разработан способ подготовки образца к эксперименту, который позволяет избежать неточности измерения температуры кристаллизации из-за эффекта переохлаждения. Суть способа состоит в следующем. Исследуемый образец (раствор) с введенным в него инициатором кристаллообразования помещается в климатическую камеру, доводится до кристаллизации и затем нагревается. В процессе вторичного охлаждения образование кристаллов происходит при достижении ИТК, и ошибка при измерении исключается. Известно, что наилучшими инициаторами кристаллообразования являются кристаллы соли того же типа, на основе которого был приготовлен исследуемый раствор.

В результате исследований установлено, что для растворов $CaCl_2$ и $CaBr_2$ в качестве инициаторов кристаллообразования можно применять BaO и $Ba(OH)_2$ по 0,05%.

В табл. 3.2 представлены результаты, полученные с помощью метода, исключающего переохлаждение, а в табл. 3.3 - без

добавок инициаторов кристаллизации на примере раствора $CaBr_2$ с плотностью 1700кг/м$^3$.

Таблица 3.2

| №№ опыта | ТППК, °С | ИТК, °С | ТРПК, °С | Примечание |
|---|---|---|---|---|
| 1 | -18,72 | - | -10,35 | Без методов, исключающих переохлаждение |
| 2 | - | -14,37 | -12,31 | 0,55% инициатора ОЦК |
| 3 | -15,87 | -15,59 | -12,47 | 0,01% инициатора ОЦК |
| 4 | - | -14,93 | -12,36 | 0,05% инициатора ОЦК |
| 5 | - | -14,20 | -12,70 | Введение кристалла $CaBr_2$ |
| 6 | - | -14,70 | -12,36 | Метод повторного охлаждения |
| 7 | -21,51 | -19,45 | -10,86 | Без методов, исключающих переохлаждение |
| 8 | -18,72 | - | - | Метод повторного охлаждения |

Таблица 3.3

| Номер опыта | ТППК, °С | ИТК, °С | ТРПК, °С |
|---|---|---|---|
| 1 | -25,10 | -22,00 | -10,46 |
| 2 | -19,27 | -17,88 | -10,69 |
| 3 | -18,00 | -17,32 | -10,12 |
| 4 | -19,49 | -17,88 | -10,23 |
| 5 | -17,65 | -17,21 | -10,51 |
| 6 | -17,44 | -17,54 | -10,69 |
| 7 | -15,81 | -15,70 | -10,58 |
| 8 | -17,77 | -17,41 | -10,23 |

На рис. 3.6 показана диаграмма состояния рассолов [50], на которой можно отметить три состояния кристаллизации. Выше линии А – область лабильных пересыщенных растворов, где происходит их моментальная кристаллизация. Ниже линии В′- область стабильных ненасыщенных растворов. Линия С обозначает температуру окончательного растворения кристаллов. Между линиями А и В расположена метастабильная область насыщенных растворов, в которой концентрация солей не достигает еще предельного значения. В этой области кристаллизация так же вероятна, как и ее отсутствие (из-за переохлаждения). Линия А – граница максимального переохлаждения рассолов, которая не поддается прогнозированию, В- линия термодинамической кристал-

лизации, а линия B′ представляет границы растворимости соли. Современные методики не позволяют предсказывать линию B′.

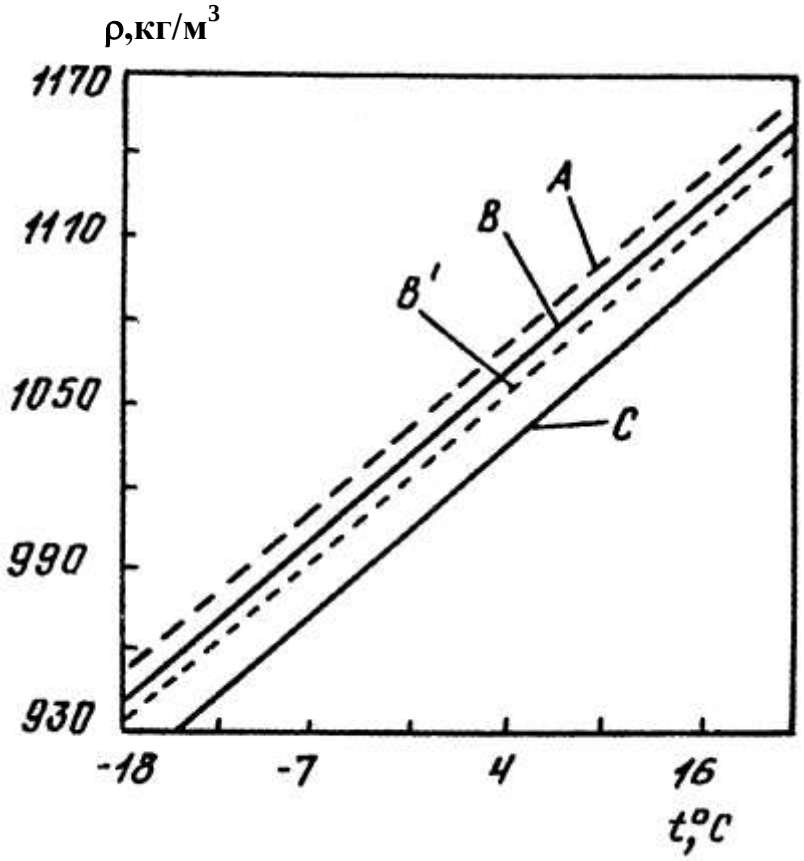



Рис. 3.6. Диаграмма состояния рассолов на основе $CaBr_2$ при различных температурах

Из-за сложности процессов кристаллизации, а точнее невозможности их прогнозирования, экспериментальное определение температуры кристаллизации (ТК) остается самым надежным и единственным способом.

Точность определения ТК зависит от способа определения. Проверка ТК визуально, включающая определение точек ТРПК, ТОПК и ТППК, приводит к ошибочным, а иногда и противоречивым показаниям. При измерении ТОПК (точки образования первого кристалла) режим охлаждения составляет 1,7 °С за 1 мин, при этом образец жидкости перемешивается с постоянной фиксацией температуры. Точность этого способа невысока из-за раз-

личных степеней переохлаждения и недостаточного уровня перемешивания.

Способ измерения ТППК подобен способу ТОПК и отличается только тем, что температуру не регистрируют до тех пор, пока не наступит температурное равновесие. Способ, основанный на измерении ТРПК, заключается в охлаждении солевого раствора до образования кристаллов с последующим нагреванием при перемешивании. Температура фиксируется при растворении последнего кристалла, которое оценивают визуально.

При проведении измерений любым способом требуется, чтобы образцы были тщательно отфильтрованы. Существенным недостатком вышеперечисленных способов является то, что все они основаны на замере температуры при различных физических процессах, что приводит к путанице при характеристике такого параметра, как ТК.

Большое влияние на точность эксперимента оказывают квалификация лаборанта, отсутствие общепринятых методик и специального оборудования. Визуальное фиксирование появления или растворения кристаллов может приводить к ошибкам в несколько градусов. Инерционность термометров, различные режимы нагревания и охлаждения увеличивают погрешность.

Фирмой Magcobar разработан полуавтоматический способ определения ТК, лишенный указанных недостатков. Кристаллизатор фирмы Magcobar состоит из климатической камеры, оборудованной датчиками температуры и перемешивающими устройствами, в которую помещается емкость с образцом жидкости. Емкость также оборудована перемешивающим устройством и датчиками температуры, которые соединены с графопостроителем, что позволяет сразу получать график изменения температуры во времени.

После установки емкости с рассолом в климатическую камеру включаются мешалки, камера и графопостроитель. При режиме охлаждения, равном 0,83 °С за 1 мин, образец доводится до температуры образования кристаллов. При этом происходит резкое повышение температуры, и через несколько секунд устанавливается температурный баланс. Температура, при которой устанавливается равновесие, является искомой ТК. Затем климатиче-

ская камера переводится в режим нагрева, и эксперимент продолжается. Изменение угла наклона кривой свидетельствует об исчезновении последнего кристалла, и эта точка является ТРПК. Затем опыт повторяется. Длительность определения характерных точек кристаллизации рассолов, включая повторное охлаждение, занимает около 30 мин.

Для определения погрешности кристаллизатора проведены опыты с дистиллированной водой, температура замерзания которой 0 °С. Процесс кристаллизации начинается при температуре -2,20 °С с последующим повышением ее до 0 °С и стабилизацией на этом уровне. При нагревании изменение фазового состояния проходит при 0 °С (рис. 3.7). Результаты кристаллизации раствора хлористого кальция плотностью 1378 кг/м$^3$ при охлаждении представлены на рис. 3.8.

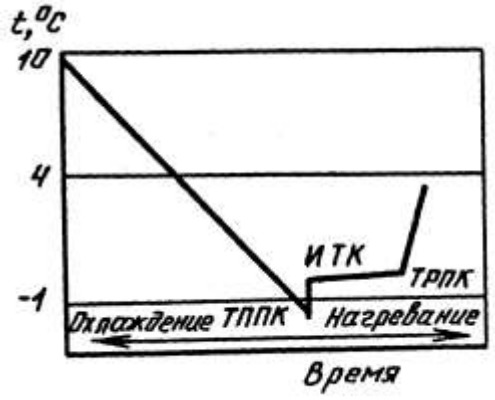



Рис. 3.7. Изменение фазового состояния дистиллированной воды при охлаждении и последующем нагревании

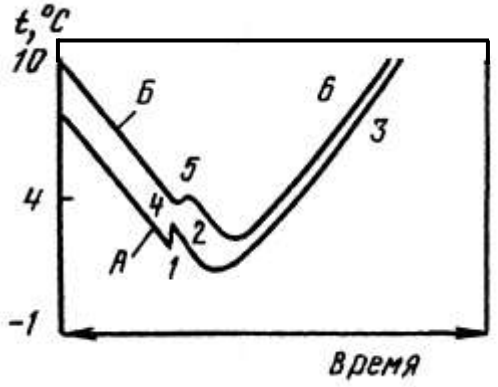



Рис. 3.8. Изменение температуры кристаллизации раствора $CaCl_2$ при одном и двух циклах охлаждения и последующего нагревания: А – первое охлаждение; Б- второе охлаждение; 1,4 –ТППК; 2,5 – ИТК; 3,6-ТРПК

В первом опыте начало кристаллизации зафиксировано приборами при температуре 2,5 °С, затем при 7,49 °С установлен факт растворения последнего кристалла. Кристаллизация при повторном охлаждении зарегистрирована при 3,94 °С с повышени-

ем температуры до 4,11 °С, а ТРПК - при 7,48 °С. Во втором случае процесс кристаллизации в растворе начинается при большей температуре.

С целью определения истинной точки кристаллизации образцы растворов помещаются в климатические камеры, где в первой – устанавливается температура немного выше ИТК, но ниже ТРПК, а во второй - на 0,6 °С ниже ИТК. В первом случае кристаллизация не обнаруживается в течение двух недель, во втором - она начинается на следующий день.

В практике применения рассолов нередко возникает необходимость приготовления тяжелых жидкостей в долевых условиях путем смешения рассолов различной плотности. После определения точки кристаллизации вновь приготовленного раствора непосредственно на буровой необходимо отправить образец для лабораторного исследования его кристаллизации. В рассолы с целью придания определенных свойств вводятся различные добавки, которые могут существенно изменить температуру кристаллизации.

Установка для определения ТК фирмы Magcobar значительно расширяет возможности технологов по приготовлению смесей рассолов непосредственно на буровой. Для этого существуют специальные таблицы, охватывающие большой диапазон температурных режимов для систем с двумя и тремя компонентами. Проведя химический анализ и измерив плотность, по таблицам можно найти ТК.

## § 4. Химический анализ рассолов

В процессе проведения операций при контакте с пластовыми и скважинными флюидами изменяются показатели рассолов, в частности, плотность и температура кристаллизации. Если в состав рассола входит одна соль, то при восстановлении показателей в промысловых условиях не возникает особых осложнений. Определив плотность по таблицам, добавляют определенное количество сухой соли. Следует отметить, что нефтедобывающие компании стремятся объем повторного использования рассолов

довести до 80 %, фактически этот показатель находится в пределах 30-60 %.

Намного сложнее обстоит дело, когда применяются рассолы, состоящие из смеси хлорида кальция, бромида кальция и бромида цинка в различных сочетаниях. При восстановлении их основных показателей необходимо точно знать химический состав, чтобы с помощью ЭВМ найти наиболее дешевый путь достижения требуемой плотности и ТК.

Для проведения химического анализа состава рассолов используется переносной анализатор. При этом в промысловых условиях необходимо обеспечить точность результатов, простоту методов и средств, быстроту анализа, а также компактность комплекта реагентов и оборудования, необходимых для проведения анализа.

Анализатор позволяет простым титрованием определять содержание в жидкости кальция, цинка, хлоридов и бромидов. Содержание цинка и кальция определяется титрованием этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЭДТК), а хлоридов и бромидов - раствором нитрата серебра. Качественный анализ на цинк и кальций основан на взаимодействии ионов цинка с ионами серы с образованием нерастворимого сульфида цинка и ионов кальция с ионами фтора с выпадением в осадок фторида кальция.

Содержание цинка и кальция определяется титрованием ЭДТК подобно тому, как определяются общая жесткость или концентрация кальция в растворах. Для анализов используется раствор двунатриевой соли ЭДТК при молярной концентрации 0,1. Четырехвалентные анионы ЭДТК активно вступают в реакцию с большинством двухвалентных катионов, в том числе, цинка и кальция. При pH=10 отмечается полная ионизация раствора. В качестве индикатора при титровании вместо черного эриохрома, цвет которого часто изменяется, используется калмагит. При анализе выполняется два титрования, причем во время первого определяется общее количество кальция и цинка, а при втором (после осаждения сульфида цинка) - содержание кальция. Содержание кальция определяется по разности двух титрований.

Анализ на бромиды осуществляется титрованием раствора нитрата серебра подобно тому, как исследуются на хлориды растворы. При этом необходимо один из продуктов выделять из раствора, так как хлориды и бромиды интерферируют. Общепринятым методом является окисление бромидов в бром, в результате чего происходит бурное выделение едкого газа. Этот анализ рекомендуется проводить только в очень хорошо вентилируемом помещении с использованием вытяжного шкафа.

Для окисления бромида в бром к подкисленному раствору добавляют персульфат аммония. При этом происходит следующая реакция:

$$2Br^- + S_2O_8 \rightarrow Br_2 \uparrow + 2SO_4^{2-}$$

Для подкисления раствора используется $HNO_3$. Чтобы снизить до минимума интерференцию сульфатов при последующем титровании нитратом серебра, рекомендуется добавлять в раствор персульфат аммония в количествах, указанных в табл. 3.4.

Таблица 3.4

| Плотность раствора, кг/м$^3$ | Добавка персульфата аммония, г |
|---|---|
| 1514 | 0,1 |
| 1516-1658 | 0,2 |
| 1660-1946 | 0,3 |
| 1948-2306 | 0,4 |

Во время первого титрования определяется количество хлоридов. После удаления бромидов значение pH поддерживается на уровне 6÷7 добавлением 15%-ного раствора едкого натра. Для контроля pH используются индикаторные ленты или pH-метр.

Поддержание значения pH на нужном уровне имеет важное значение, поскольку при pH < 6 растворимость образующегося хромата серебра становится значительной, что приводит к завышенным результатам. Сульфаты серебра, образующиеся при вступлении в реакцию персульфатов, могут интерферировать при высоких значениях pH. При втором титровании усиливается общее содержание бромидов и хлоридов, а содержание бромидов определяется по разности результатов второго и первого титрования.

Схема анализа раствора с неизвестным химическим составом приведена на рис. 3.9. Для практического использования результаты анализов должны быть переведены из миллилитров титрованных растворов в граммы солей. Начальная плотность раствора, выраженная в объемных единицах, преобразуется в единицы массы. Затем для уменьшения ошибки при анализах и получения необходимых объемов титрованных растворов исследуемая жидкость разбавляется в 5 раз.

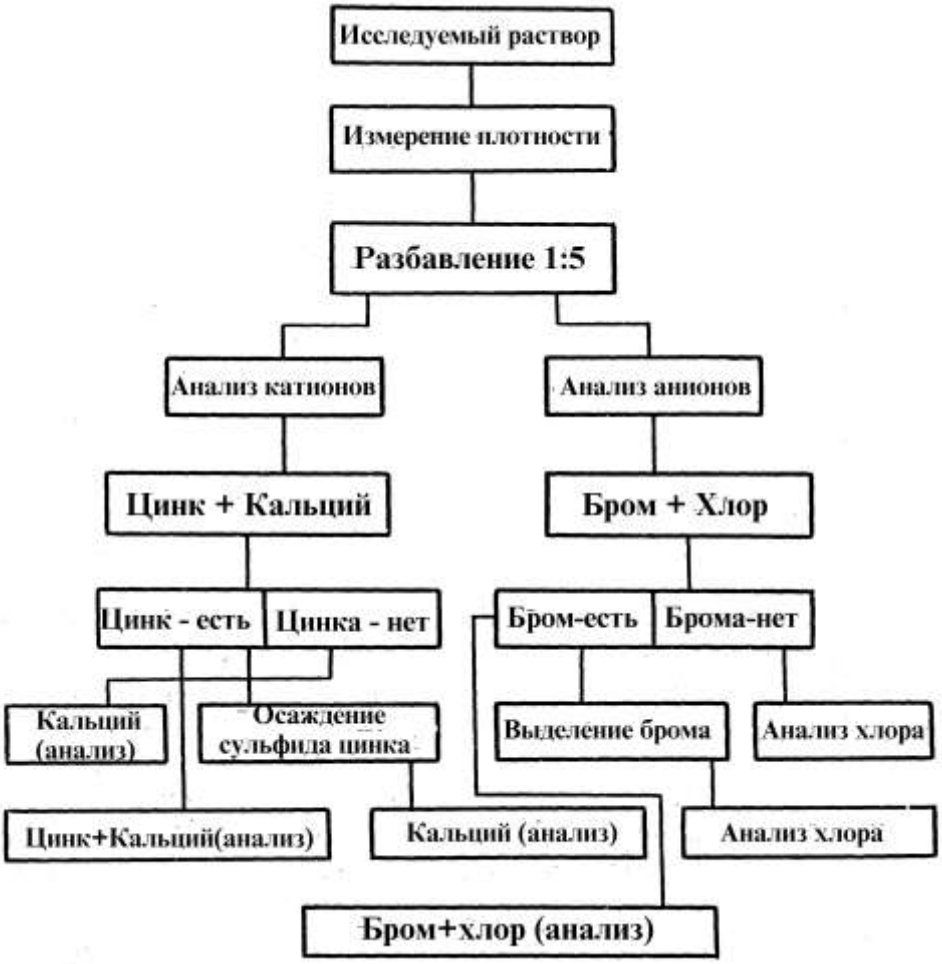



Рис. 3.9. Схема проведения химического анализа рассола неизвестного состава

Точность рассчитанных концентраций проверяется по балансу зарядов анионов и катионов, поскольку должна поддерживаться электрическая нейтральность раствора. Определенное

число молей кальция и цинка сравнивается с числом молей хлоридов и бромидов. Так как кальций и цинк двухвалентны, то на каждый ион кальция и цинка должно приходиться два иона хлоридов или бромидов. Если это соотношение не равно двум, то или анализы, или расчеты выполнены неправильно. Для анализов в промысловых условиях допустимый диапазон точности соотношения составляет 2±0,07 %. Данные анализов ионов можно преобразовать в данные о солях, используя соответствующие уравнения.

Сравнительный анализ рассолов в стационарной лаборатории и в промысловых условиях с применением переносного анализатора показывает идентичность результатов. Оценка субъективного фактора дает достаточно высокую сходимость значений одинаковых показателей одного и того же рассола, определенных на переносном анализаторе разными операторами - лаборантами.

## § 5. Коррозия

Очень важным параметром при выборе жидкостей для заканчивания и ремонта скважин является коррозионная активность. Низкая коррозионная активность жидкостей для заканчивания и ремонта позволяет избегать коррозии наземного и внутрискважинного оборудования.

Коррозия, вызываемая рассолами, происходит вследствие электрохимической реакции, которой способствует проводимость растворов. Тип реакции зависит от содержания в рассоле корродирующего вещества. Рассолы, не содержащие цинк, обладают низкой коррозионной активностью.

Наиболее высокая коррозия наблюдается в рассолах бромистого и хлористого кальция, являющихся слегка щелочными, при этом растворенный кислород вступает в реакцию со сталью, металлическое железо окисляется до иона, в результате чего получается водород:

$$2Fe + 2H_2O + O_2 \rightarrow 2Fe^{2+} + 4OH$$

В концентрированных растворах бромистого цинка кислотная коррозия доминирует над кислородной, так как из-за высоких концентраций солей в нем растворяется очень мало кислорода.

Коррозию можно классифицировать как однородную и локализованную. При однородной коррозии ее скорость или потеря массы по всей поверхности почти одинакова. Коррозию этого типа часто относят к кислородной. При локализованной коррозии потери металла на некоторых участках поверхности будут больше, чем на других. Питтинг- это наиболее общая форма локализованной коррозии, происходящей очень быстро, и крайне нежелательная для труб нефтяного сортамента. Локальность коррозии вызывает концентрацию напряжений, что приводит к преждевременному разрушению изделий. Обычно питтинг относится к кислородной коррозии, однако он может возникнуть и в кислой среде при недостаточной концентрации ингибитора.

Обычно для защиты от коррозии в рассолах используют три способа. Первый - это добавка ингибиторов коррозии, в результате чего на поверхности стали образуется защитная пленка, которая замедляет или предотвращает проникновение корродирующих агентов на поверхность, где они и вызывают окисление железа.

Второй способ - введение кислородного поглотителя. В связи с тем, что пленкообразующие ингибиторы не предотвращают кислородную коррозию, с ней надо бороться с помощью поглотителей на основе серы. Поглотитель смешивается с раствором и вступает в реакцию с кислородом до того, как он вступит в реакцию со сталью.

Третий способ - использование коррозионно-стойких сплавов, когда ингибиторы и поглотители не обеспечивают достаточной защиты, особенно при наличии в пластовом флюиде сероводорода или углекислого газа.

Исследование потери массы образцов металла в жидкости при соответствующих термобарических условиях - основной метод оценки коррозионной активности рассолов (гравиметрический метод). Исследования проводятся в автоклавах, позволяющих регулировать температуру до 260 °С и давление до 70 МПа. В качестве нагревающей среды используется минеральное масло.

Образец исследуемого рассола заливается в стеклянную посуду, которая помещается в камеру автоклава, причем масло и рассол находятся в непосредственном контакте, но не смешиваются. Ингибиторы коррозии в рассолы вводятся при тщательном перемешивании.

Металлические пластины, по которым определяются потери массы, готовятся из насосно-компрессорных и обсадных труб. Пластины подвергаются абразивной обработке раствором окиси алюминия в керосине для удаления с поверхности образца заусениц и оксидной пленки. Пластины хранятся в минеральном масле, которое перед экспериментом смывается трихлорэтаном.

Важным параметром при планировании эксперимента и интерпретации результатов является промежуток времени, в течение которого пластина подвергается воздействию рассола при определенной температуре, так как основная потеря массы происходит в начале эксперимента. Затем в связи с истощением источника коррозии и образованием на поверхности металла пленки скорость коррозии в рассолах резко уменьшается (рис.3.10).

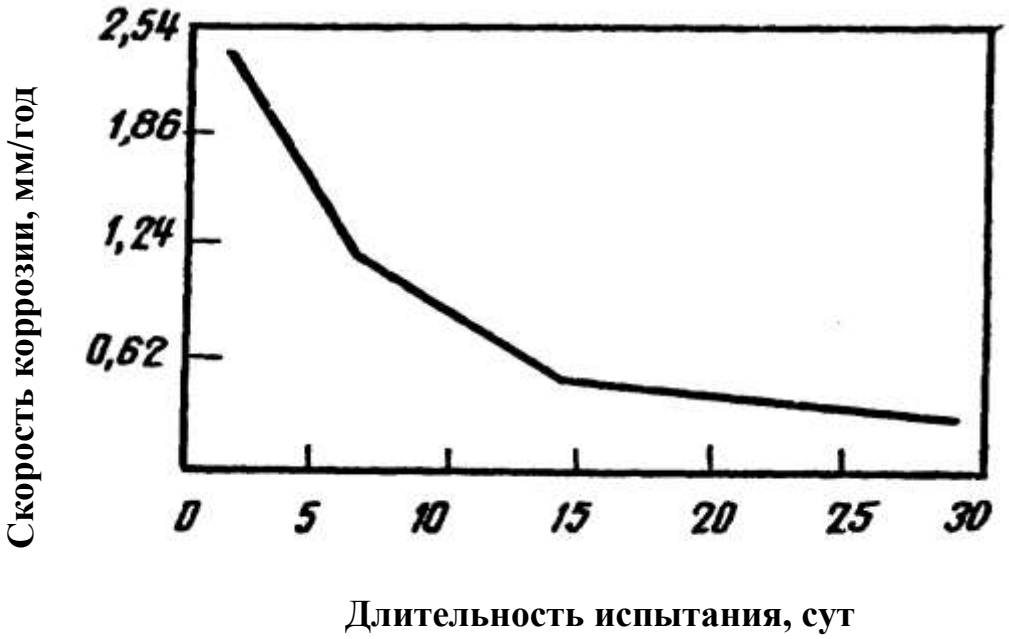



Рис. 3.10. Зависимость скорости коррозии от длительности испытания стали марки N-80 в неингибированном растворе $CaCl_2 + CaDr_2 + ZnBr_2$ при температуре 204°С и давлении 77 МПа

Как правило, для имитации скважинных условий пластины необходимо выдерживать в рассоле в течение 7 сут., а для оценки возможности использования рассола в качестве надпакерной жидкости длительность выдержки доводится до 30 сут. и более.

По окончании эксперимента образец сначала промывается в ацетоне для удаления остатков органического ингибитора, а затем на короткое время опускается в разбавленную соляную кислоту, чтобы размягчить неорганическую окалину. После этого с помощью щетки из медной проволоки и абразивного мыла полностью удаляются продукты коррозии. Полученная потеря массы является одной из основных величин при расчете скорости коррозии.

Скорость коррозии пластин, изготовленных из углеродистой стали, ниже скорости коррозии сталей N-55 и N-80, так как более однородная микроструктура углеродистой стали допускает развитие меньшего числа местных точек коррозии. Отношение площади поверхности пластины к объему рассола не является критическим параметром эксперимента, за исключением растворов, содержащих бромистый цинк, pH которых довольно низок, что и способствует коррозии. Обработка пластины в кислоте перед контрольным взвешиванием обеспечивает удаление продуктов коррозии из ямок, которые могут возникнуть при воздействии определенных типов ингибиторов. В табл. 3.5 представлены данные о влиянии плотности цинкосодержащего рассола на скорость коррозии стали N-80 при температуре 150°С и давлении 7,0 МПа.

Таблица 3.5

| Плотность, кг/м$^3$ | Скорость коррозии, мм/год |
|---|---|
| 1078 | 0,00254 |
| 1198 | 0,01 |
| 1318 | 0,27 |
| 1556 | 0,33 |
| 1797 | 0,30 |
| 1917 | 0,41 |
| 2037 | 0,56 |
| 2156 | 1,50 |
| 2300 | 2,40 |

Рассолы высокой плотности, содержащие цинк, требуют обязательного применения ингибиторов. На рис. 3.11 показано

изменение скорости коррозии металлов при повышении температуры для рассолов плотностью 1920÷2160 кг/м$^3$, содержащих пленкообразующие ингибиторы. Изменение скорости коррозии образцов из стали N-80 в течение 30 сут. в среде цинкосодержащих рассолов показано на рис.3.12.

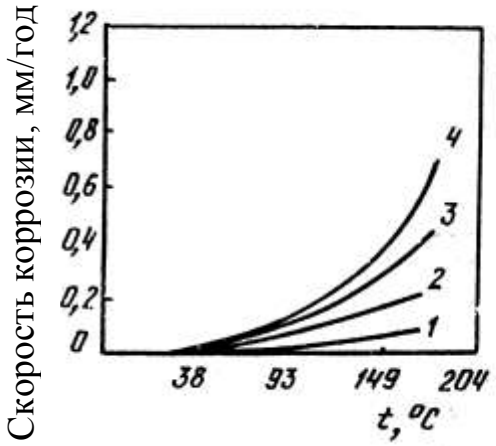



Рис. 3.11. Зависимость скорости коррозии от температуры в цинкосодержащих рассолах различной плотности:

1 - 2160 кг/м$^3$;
2 -2100 кг/м$^3$;
3 - 2040 кг/м$^3$;
4 - 1920 кг/м$^3$

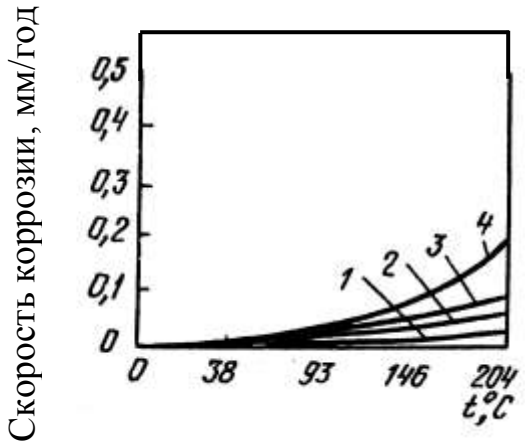



Рис.3.12. Зависимость скорости коррозии стали N-80 от температуры после хранения в течение 30 суток в различных рассолах:

1 - NaBr $\rho$ = 1460 кг/м$^3$;
2 - $CaCl_2$ $\rho$ = 1390 кг/м$^3$;
3 -$CaCl_2$ +$CaBr_2$ $\rho$ = 1630 кг/м$^3$;
4 - $CaCl_2$ + $CaBr_2$ $\rho$ = 1810 кг/м$^3$

Фирмой Amoco Production проведены исследования, в результате которых определено, что растворенный кислород в значительной мере способствует коррозии. При испытаниях в рассоле $ZnBr_2$ при температуре 71°С и давлении 34,47 МПа зафиксирована скорость коррозии 4,8 мм/год. В дегазированном рассоле скорость коррозии образцов составляет 0,3 мм/год. Скорость коррозии стали марки N-80 при 135°С в растворе бромистого кальция плотностью 1800 кг/м$^3$ достигает 0,0006 мм/год. Для образца из стали марки Р-105 в те же условиях скорость коррозии составляет 0,002 мм/год.

При использовании рассолов в качестве надпакерных жидкостей одним из основных требований к ним является низкая коррозионная активность. Коррозионная активность рассолов, оцененная по потере массы в течение 30 сут., иногда не дает обнадеживающих результатов. Однако существует мнение, что скорость коррозии в реальных условиях скважины в течение нескольких лет может оказаться значительно меньшей.

В целях сокращения сроков проведения исследований по коррозионной активности разработана новая методика на основе газометрии. Исследования проводятся в футерованных стеклом сосудах высокого давления, в которых можно создавать температуру до 260 °С. Реакция коррозии в рассоле быстро доводится до завершения путем введения порошка восстановленного железа в сравнительно небольшом объеме рассола. Выделившийся водород определяется методом хроматографии. Концентрация газа пропорциональна интенсивности коррозии. Максимальную коррозионную активность данного объема рассола, определенную таким способом, можно использовать для оценки максимальной толщины металла, которая будет потеряна при существующем в условиях скважины соотношении площади поверхности металла и объема рассола.

Возможность загрязнения надпакерной жидкости сероводородом, вследствие негерметичности пакера или НКТ, поставила перед исследователями вопрос о водородном растрескивании металлов в рассолах. Явление коррозионного растрескивания металлов изучается путем использования напряженных образцов двух типов: обычной растянутой металлической пластины и разрезанного кольца, которые готовятся из высокопрочной малолегированной стали. Образцы устанавливаются в испытательную машину и подвергаются воздействию рассола, непрерывно насыщаемого сероводородом при температуре 66 °С. Эта температура выбирается не случайно, поскольку подверженность металлов растрескиванию такого типа растет при снижении температуры. Таким же образом можно проверить возможность применения ингибиторов коррозии против сероводородного «охрупчивания».

В последние годы научно-технический прогресс и достижения в области науки и техники делают возможным эксплуатацию месторождений нефти и газа с повышенным содержанием сероводорода. Это влечет за собой увеличение выпуска внутрискважинного и наземного оборудования из нержавеющей стали. Однако такие стали подвергаются коррозионному растрескиванию в зонах концентрации напряжений в присутствии иона хлора. В некоторых справочниках указывается, что столь же активным является и ион брома. Исследования последних лет показывают, что ион брома - скорее ингибитор, чем инициатор коррозионного растрескивания, и что мартенситные и ферроаустенитные нержавеющие стали менее подвержены коррозионному растрескиванию, чем широко применяемые в условиях сероводородной агрессии аустенитные стали, и что необходимы испытания этих сплавов в рассолах.

Для выявления критического соотношения ионов брома и хлора, при котором коррозионное растрескивание не происходит, испытания проводятся в автоклаве по вышеописанной методике. Это соотношение зависит от температуры и кислотности раствора.

Исследование коррозионного растрескивания в зонах концентрации напряжений проводится на кольцах и пластинах, изготовленных из мартенситных и ферроаустенитных сталей НКТ, которые подвергаются воздействию рассолов в автоклаве при определенной температуре и давлении. Испытания проводятся в течение 14 сут. при напряжении, достигающем 100 % предела текучести. После эксперимента образцы подвергаются микроскопическому исследованию по выявлению поверхностных трещин, а затем металлографическому для определения зерновых и внутризерновых трещин. Исследования разрушения образцов начинаются с малой скорости деформации, постепенно возрастающей до разрушения образцов. Определенная зона образца подвергается воздействию рассолов при температуре 260°С и давлении 7,0 МПа. В процессе проведения эксперимента фиксируются параметры упругости, а с помощью электронного сканирующего микроскопа – поверхность излома образца для определения характера излома.

## § 6. Свойства рассолов на основе бромида кальция

Основные свойства растворов бромида кальция различной плотности (по данным ВНИИйодоброма) приведены в табл.3.6.

Таблица 3.6

| Показатели свойств бромида кальция | Значения показателей | | |
|---|---|---|---|
| Массовое содержание $CaBr_2$, % | 42,6 | 48,5 | 56,1 |
| Плотность, кг/м$^3$ | 1516 | 1613 | 1762 |
| Кинематическая вязкость, (м$^2$/с)·10$^{-6}$ | 1,816 | 2,17 | 4,59 |
| Удельная теплоемкость при 35°С, КДж/(кг·К) | 1,89 | 2,12 | 1,78 |
| Удельная тепловодность, Ом/м | 21,38 | 18,10 | 11,54 |
| Коэффициент объемного расширения, К$^{-1}$·10$^{-4}$ | 4,67 | 5,12 | 5,67 |
| Поверхностное натяжение, (Н/м)·10$^{-3}$ | 82,14 | 87,45 | 92,15 |
| Температура кипения, $^o$С | 112,3 | 118,2 | 130,5 |
| Температура кристаллизации, °С | -58,8 | -50 | +1 |

Растворы бромида кальция кислотные, поэтому необходимо установить их коррозионную активность и возможность ее регулирования. Для этого проводятся экспериментальные исследования по определению скорости коррозии контрольных образцов трубы из стали марки Д в среде бромида кальция, результаты которых приведены на рис.3.13.

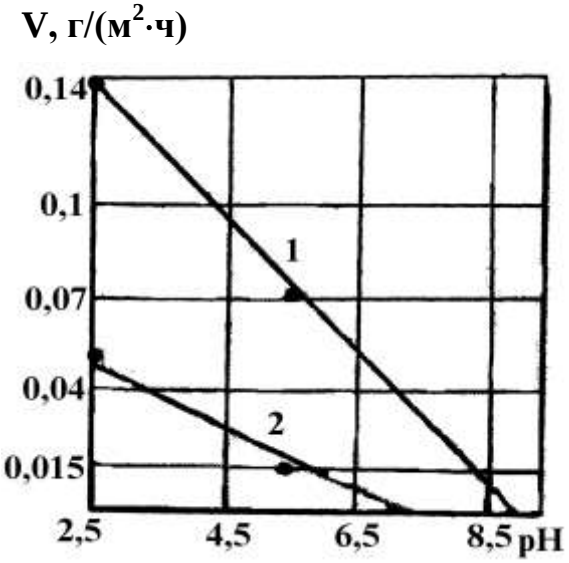



Рис.3.13. Зависимость скорости коррозии **V** образцов из стали Д от pH раствора бромида кальция ρ=1790 кг/м$^3$ при 93°С (1) и 22°С (2)

С повышением pH, легко регулируемого добавлением гидрата окиси натрия или калия, скорость коррозии резко снижается, и при pH=7,5÷9,0 в зависимости от температуры становится практически равной нулю. Продолжительность эксперимента 18 часов при 22°С и 6 часов при 93°С.

Достаточно эффективным для первичного вскрытия продуктивных пластов является применение буровых растворов, ингибирующее действие которых основано на катионном обмене входящих в их состав ионов $Ca^{2+}$ с ионами $Na^{+}$, содержащимися в глинистых минералах пласта. С ростом содержания кальция в растворе ингибирующее действие усиливается и достигает предела при концентрации $Ca^{2+}$, равной 2,5 мг/л. Считается, что дальнейшее увеличение концентрации ионов кальция в растворе не оказывает значительного влияния на процесс ингибирования.

Концентрация $Ca^{2+}$ в рассоле бромида кальция плотностью 1800 кг/м$^3$ достигает 200 г/л, что обуславливает его интенсивное ингибирующее действие. Для подтверждения этого вывода проведены исследования по оценке ингибирующего действия растворов на основе рассола бромистого кальция и различных растворов такой же плотности. Установлено, что буровые растворы на основе рассола бромида кальция хотя и не предупреждают полностью гидратацию глин, но уменьшают их набухание в значительно большей степени, чем ингибированные буровые растворы.

Помимо этого, буровые растворы на основе рассола бромида кальция не содержат твердой фазы и почти полностью сохраняют естественную проницаемость коллекторов. Это подтверждается экспериментами, проведенными на установке по исследованию кернов УИПК-1М (табл. 3.7).

Таблица 3.7

| Буровой раствор | ρ, кг/м$^3$ | К, мкм$^2$ | β*,% |
|---|---|---|---|
| Ингибированный глинистый | 1500 | 0,429 | 28,95 |
| Ингибированный глинистый | 1600 | 0,457 | 29,78 |
| Ингибированный глинистый | 1700 | 0,438 | 29,24 |
| Раствор бромида кальция | 1500 | 0,452 | 86,01 |
| Раствор бромида кальция | 1600 | 0,443 | 85,75 |
| Раствор бромида кальция | 1700 | 0,446 | 86,84 |

Коэффициент восстановления проницаемости β* у растворов бромида кальция в 3 раза выше, чем у глинистых растворов. Так как системы на основе бромида кальция – истинные растворы, то для их использования в различных геолого-технических условиях, особенно в зонах пласта с высокой проницаемостью, необходимо регулировать их структурно-реологические и фильтрационные свойства.

Сложность регулирования свойств таких растворов заключается в значительном содержании в них двухвалентных катионов кальция и необходимости использования химических реагентов, отличающихся повышенной термосолеустойчивостью: производных крахмала и целлюлозы, снабженных сильными кислотными радикалами, их окиси- и гидрооксипроизводных, а также других реагентов, содержащих группировки с наличием хрома, марганца и др.

Исследования проведены с растворами бромида кальция, имеющими плотность 1790 кг/м$^3$, pH=3,22, вязкость 10 МПа·с, водоотдачу 40 см$^3$ за 8 мин. Структурно-реологические свойства определяются на приборах ВСН-3 и ВПЖ-4, фильтрационные – на ВМ-6, проницаемость кернов – на установке УИПК-1М, коррозионная активность – на образцах из стали марки Д, pH изменяется добавкой гидратов окиси натрия и калия. Для регулирования структурно-реологических и фильтрационных свойств растворов на основе бромида кальция применяются промышленные реагенты – амилодекстрин, модифицированный крахмал и оксиэтилцеллюлоза.

Обработка амилодекстрином и модифицированным крахмалом растворов бромида кальция плотностью 1500 кг/м$^3$ обеспечивает устойчивое регулирование вязкости и водоотдачи при температурах до 100°С (рис. 3.14). Модифицированный крахмал регулирует эти же свойства при плотностях от 1600 до 1800 кг/м$^3$ (рис. 3.15), что позволяет использовать эту рецептуру в сложных геолого-технических условиях при вскрытии продуктивных пластов высокой проницаемости, пластов с чередованием песчаников и глин. Недостатком реагентов являются большой расход амилодекстрина и низкая термостойкость.

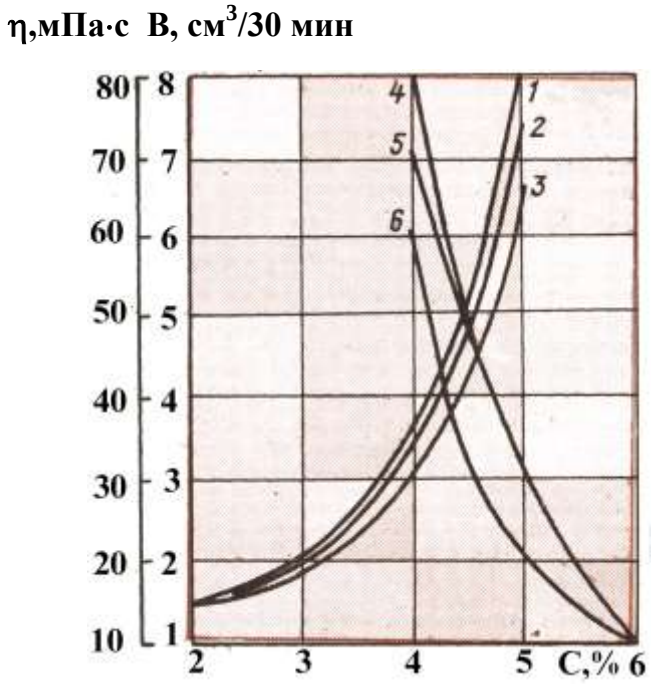



Рис. 3.14. Зависимость вязкости (η) и водоотдачи (В) раствора бромида кальция от концентрации модифицированного крахмала С при различных температурах (6 час.выдержки)
1, 2, 3 – вязкость при 25, 80 и 100°С, соответственно;
4, 5, 6 – водоотдача при тех же условиях

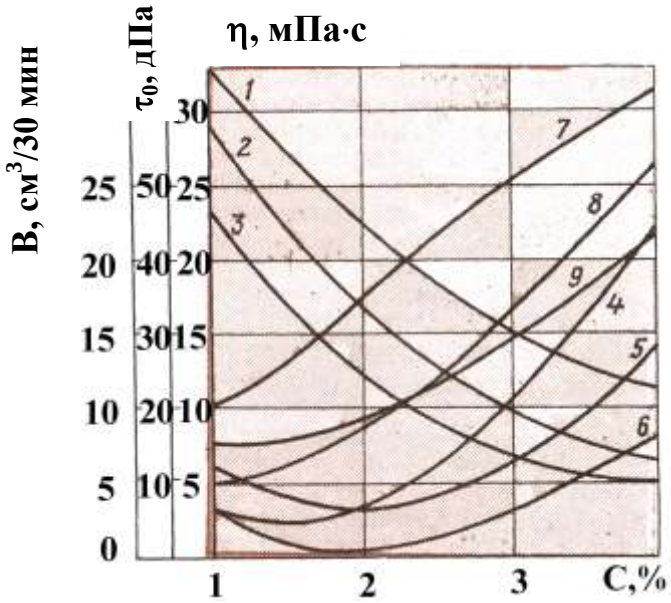



Рис. 3.15. Зависимость водоотдачи (В), напряжения сдвига ($\tau_0$), вязкости (η) растворов бромида кальция различной плотности от концентрации модифицированного крахмала С.
1, 2, 3 – водоотдача, соответственно, при ρ=1800 кг/м$^3$;
7, 8, 9 – вязкость, соответственно, при ρ=1800; 1600 и 1700 кг/м$^3$

Для повышения термостойкости к модифицированному крахмалу можно добавлять лигносульфонаты (КССБ-4) [52].

Как показали исследования, наиболее эффективно фильтрационные свойства бурового раствора на основе бромида кальция ($\rho$=1800 кг/м$^3$) регулируются совместным вводом указанных реагентов в соотношении 1,1:1,1. Как видно из графика (рис. 3.16), за счет синергетического эффекта повышается термостойкость раствора до 125°С по сравнению с обработкой чистым крахмалом (100°С). Помимо этого, удешевляется приготовление бурового раствора и сокращается расход модифицированного крахмала, уменьшается биологическая деструкция раствора.

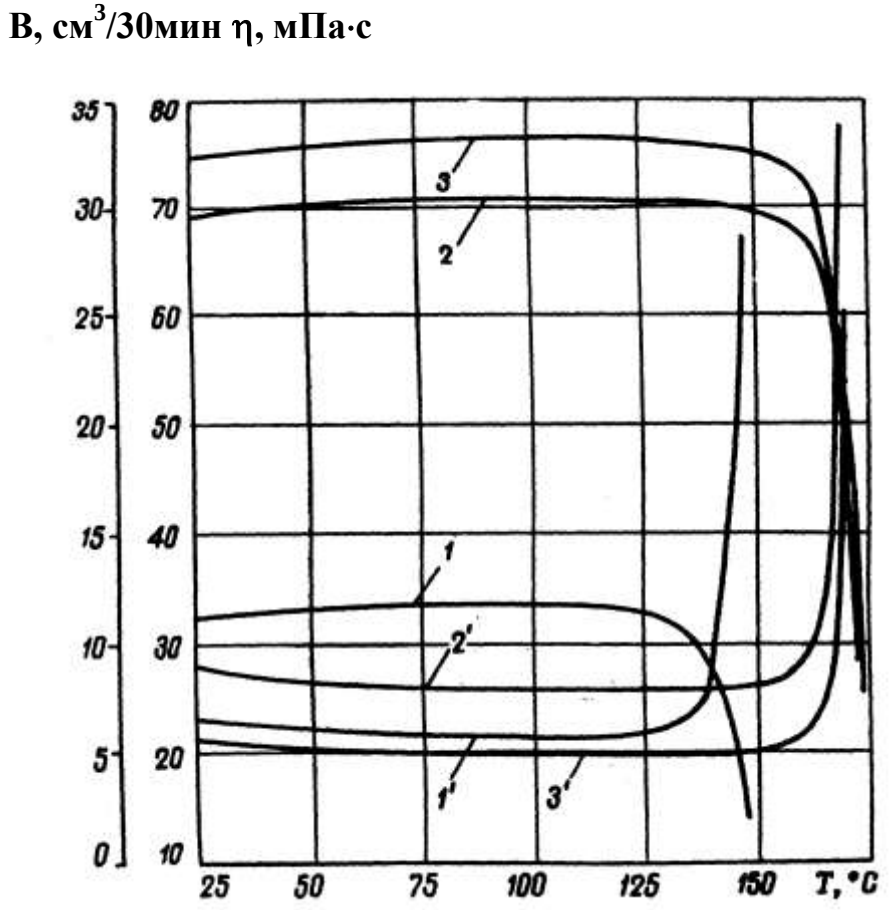



Рис. 3.16. Влияние температуры на свойства $CaBr_2$, обработанного модифицированным крахмалом + КССБ-4 и ОЭЦ+КССБ-4; 1, 2, 3 - пластическая вязкость, 1′, 2′, 3′ - водоотдача, соответственно, раствора $CaBr_2$ +1,1% мод.крахмала+1,1% КССБ-4 и раствора $CaBr_2$ + 0,35% ОЭЦ +0,8% КССБ-4

Эффективным регулятором свойств буровых растворов на основе бромида кальция плотностью 1500 и 1700 кг/м$^3$ является оксиэтилцеллюлоза. При сравнительно небольших добавках этого реагента существенно снижается водоотдача и пропорционально его концентрации увеличивается вязкость системы. Преимуществом при ее использовании для регулирования свойств растворов бромида кальция является достаточно высокая термостойкость (до 150°С).

Исследованиями также установлена эффективность применения КССБ-4 с ОЭЦ (см.рис.3.17). Из графиков видно, что термостойкость раствора при комбинированной обработке повышается до 160°С. В дополнение к этому следует отметить снижение расхода дорогостоящей ОЭЦ.

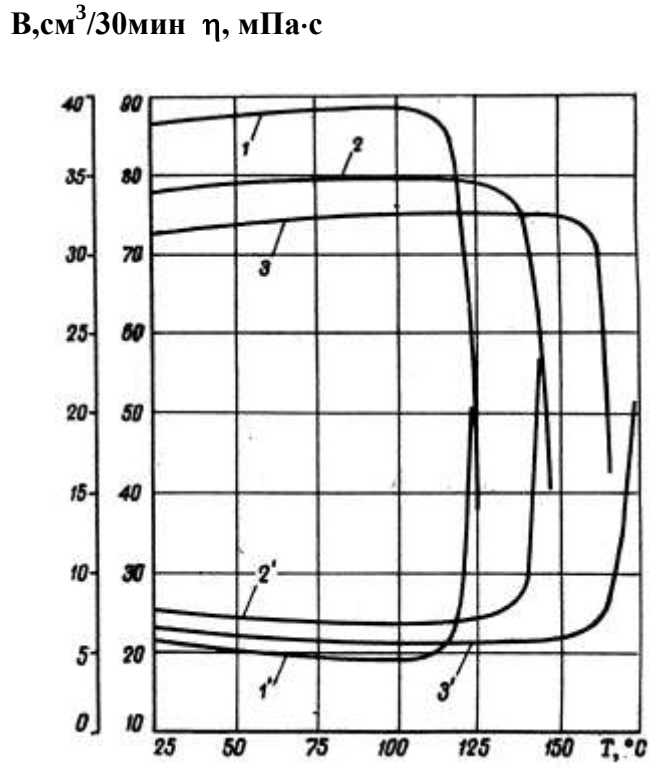



Рис. 3.17. Влияние температуры на свойства раствора $CaBr_2$, обработанного ПВС, сшитым CaO;
1, 2, 3 –пластическая вязкость, 1′, 2′, 3′, - водоотдача, соответственно, раствора $CaBr_2$+1,5% ПВС П-99 (7,7-8,5% ацетатных групп);
1,5% ПВС П-118 (5,5-6,0% ацетатных групп);
1,5% ПВС-ВД (до 2% ацетатных групп).

Кроме рассмотренных выше реагентов, устойчивых к термоокислительной деструкции в условиях высокой концентрации $CaBr_2$ (до 57-58%), возможно использование синтетических реагентов, например, поливинилового спирта. Но использование его для стабилизации промывочных жидкостей на основе рассолов без введения добавок невозможно. Это объясняется тем, что поливиниловый спирт не создает структуры, а снижение фильтрации жидкости при его применении достигается за счет временной кольматации призабойной зоны пласта поливиниловым спиртом, находящимся в частично связанном состоянии специальными добавками или адсорбированным на наполнителе. В качестве добавок могут использоваться MgO и CaO.

Стабилизация промывочных жидкостей без твердой фазы осуществляется вводом 15%-ного раствора ПВС, сшитого CaO. Необходимая плотность жидкости (1800 кг/м$^3$) достигалается растворением сухого $CaCl_2$. Такой способ выгоден и технологически, так как снижает расход дефицитного $CaBr_2$ при одновременном повышении плотности раствора. Раствор смеси бромида и хлорида кальция при оптимальном соотношении компонентов содержит только около 50% $CaBr_2$ и имеет плотность 1870 кг/м$^3$, в то же время насыщенный раствор чистого $CaBr_2$ имеет плотность 1860 кг/м$^3$ при содержании 60,2% $CaBr_2$. Регулирование технологических свойств жидкостей на основе смеси бромида и хлорида кальция не отличается от стабилизации чистого раствора $CaBr_2$.

Как показали исследования, термостойкость промывочных жидкостей, стабилизированных сшитым ПВС, обратно пропорциональна содержанию в реагенте остаточных ацетатных групп. Она колеблется от 110-115°С для жидкостей, стабилизированных ПВС- 24/6 первого сорта с содержанием 6-9% ацетатных групп, до 160°С при стабилизации ПВС- ВД с содержанием до 2% остаточных ацетатных групп (рис.3.17).

Водоотдача растворов на основе бромида кальция эффективно регулируется комбинированной добавкой полимера и карбонатов (мел, известняк, сидерит). Карбонаты применяются из-за необходимости растворения добавок при кислотных обработках скважин. В табл. 3.8 приведены результаты экспериментальных

работ по определению свойств растворов бромида кальция плотностью 1700 кг/м$^3$, обработанных оксиэтилцеллюлозой и карбонатом кальция (известняком).

Таблица 3.8

| Содержание в растворе, % | | Свойства бурового раствора | | |
|---|---|---|---|---|
| оксиэтил-целлюлозы | карбоната кальция | вязкость, мПа·с | напряжение сдвига, дПа | фильтрация ВМ-6, см$^3$ за 30 мин |
| - | - | 6,0 | 0 | 40 (2 мин) |
| 0,20 | - | 16,0 | 15 | 40 (2,5мин) |
| 0,35 | - | 27,0 | 24 | 40 (20 мин) |
| 0,50 | - | 48,0 | 142 | 25 |
| 0,75 | - | 54,0 | 216 | 14 |
| 1,0 | - | 75,0 | - | 9 |
| 0,20 | 1,0 | 20 | 24 | 19 |
| 0,20 | 2,0 | 18 | 18 | 17 |
| 0,20 | 3,0 | 19 | 21 | 15 |
| 0,20 | 4,0 | 19 | 24 | 11 |
| 0,20 | 5,0 | 20 | 28 | 10 |
| 0,35 | 10,0 | 16 | 9 | 13 |
| 0,50 | 10,0 | 23 | 24 | 12 |
| 0,75 | 10,0 | 25 | 54 | 4 |
| 1,0 | 10,0 | 40 | 112 | 1,5 |

Введение в жидкость растворимого в кислоте наполнителя в 2-3 раза снижает расход оксиэтилцеллюлозы.

Повышенная термостойкость (до 140°С при использовании модифицированного крахмала), стабильность (температуру 150°С растворы, стабилизированные ОЭЦ, выдерживают в течение более 24 ч) позволяют использовать рецептуру на основе раствора бромида кальция для приготовления высокоплотных технологических жидкостей без твердой фазы при проведении следующих работ в скважине: первичное вскрытие продуктивных горизонтов, гидроразрыв пластов, перфорационные работы, глушение и ремонт работающих нефтяных и газовых скважин, забуривание зумпфов, пакерные жидкости используют для обеспечения работы внутрискважинного оборудования.

## § 7. Применение бромида кальция при перфорации скважин

На месторождениях с аномально высоким пластовым давлением при вторичном вскрытии желательно использовать растворы бромидов, не содержащие твердой фазы и, в отличие от глинистых буровых растворов, не кольматирующие пласт. Наиболее часто используется бромид кальция.

В зарубежной практике перед проведением этих работ буровой раствор полностью заменяется на рассол [14], причем применяются две технологических схемы в зависимости от того, чем заполнена скважина водой или буровым раствором.

В первом варианте для предотвращения потерь при смешивании с водой перед основным объемом рассола закачивается буферная пачка рассола объемом 0,5-1,0 $м^3$ (в зависимости от глубины скважины), загущенного полимером до вязкости 120 - 150 мПа·с.

Во втором варианте буровой раствор заменяется на рассол последовательной закачкой следующих жидкостей:

- разделительная жидкость на основе вязкоупругого полимерного геля или других систем, не смешивающихся с контактирующими жидкостями;
- моющая пачка на основе воды, ПАВ и других химических реагентов, обеспечивающих удаление остатков бурового раствора со стенок колонны;
- загущенная пачка рассола, выполняющая те же функции, что и в первой схеме.

Объемы и свойства всех пачек выбираются с учетом конструкции скважины и свойств бурового раствора.

Но полная смена бурового раствора на рассол не всегда экономически оправдана (объем глубоких скважин иногда достигает 80-100 $м^3$), особенно для скважин, находящихся на больших расстояниях от базы хранения рассола. Данная схема также не приемлема, когда с помощью рассола невозможно создать достаточное противодавление на пласт. Для этих случаев была разработана технология перфорации, при которой тяжелая жидкость без

твердой фазы на основе бромида кальция заполняет только зону перфорации.

Основная проблема при реализации такой схемы – качественное отделение бурового раствора от жидкости перфорации. Исследования показали, что все типы буровых растворов на водной основе коагулируют при контакте с бромидом кальция из-за высокой массовой концентрации в нем ионов $Ca^{2+}$ (до 12%), поэтому их смешивание недопустимо.

Необходима специальная буферная жидкость, имеющая структурную прочность, совместимая с буровыми растворами и жидкостью перфорации на основе бромида кальция, обеспечивающая качественное вытеснение бурового раствора, снижение потерь рассола на смесеобразование и беспрепятственное прохождение перфораторов к зоне перфорации.

В качестве буферной жидкости нельзя использовать ни один из известных составов. Была разработана отвечающая всем этим требованиям буферная жидкость на основе гидрогеля оксиэтилцеллюлозы (а.с. № 971861). Для повышения термостабильности в эту жидкость вводится известный термостабилизатор – суммарные сланцевые фенолы. Использование буферной жидкости на основе гидрогеля ОЭЦ позволяет применять жидкости перфорации на основе бромидов кальция и цинка практически во всех геолого-технических условиях в скважинах с температурой на забое до 160°С и давлением до 100 МПа.

При выполнении работ на скважинах используются следующие технологические схемы.

1. После опрессовки колонны на воде проводится ее полная смена на бромид кальция, затем выполняется перфорация. Преимущество этой технологии, широко применяемой в США, заключается в возможности сохранения чистоты рассола за счет полной очистки оборудования и колонны от твердой фазы. Для предотвращения разбавления рассола водой используется разделительная жидкость на основе гидрогеля ОЭЦ.

2. В случае, когда нельзя полностью заменить буровой раствор на раствор бромида кальция, можно использовать технологию перфорации скважины через НКТ. К примеру, на одной из скважин невозможно было полностью заменить буровой раствор

плотностью 2050 кг/м$^3$ на рассол бромида кальция плотностью 1750 кг/м$^3$ вследствие высокой плотности первого и отсутствия достаточных объемов бромида кальция плотностью 2100 кг/м$^3$. В связи с этим перфорация на скважине проводится следующим образом. Межтрубное пространство заполняется рассолом бромида кальция плотностью 1600 кг/м$^2$, а внутреннее пространство НКТ – рассолом бромида цинка плотностью 2100 кг/м$^3$. Такую технологическую схему можно рекомендовать при проведении перфорации скважин с коэффициентом аномальности пластового давления более 1,8 и при отсутствии достаточных объемов бромида цинка для полной смены бурового раствора. Необходимо учитывать технические характеристики перфораторов.

3. Возможна перфорация при заполнении нижней части колонны рассолом бромида кальция плотностью 1550 кг/м$^3$, а верхней – водой. В качестве буферной жидкости в этом случае используется раствор крахмала, что позволяет предотвратить разбавление бромида кальция и снизить его потери.

4. Наиболее сложные технологические операции выполняются при перфорации скважин с частичной сменой раствора на жидкость перфорации на основе рассолов. После опрессовки колонны или моста водой скважина тщательно промывается водой. Затем в зону перфорации закачивается на равновесии 4-5 м$^3$ рассола необходимой плотности с использованием в качестве буферной жидкости гидрогеля на основе ОЭЦ. Далее НКТ поднимается до верхней границы буферной жидкости, скважина тщательно промывается водой для удаления остатков бромида кальция с внутренней поверхности труб и заполняется буровым раствором. Буферная жидкость может быть как неутяжеленной, так и утяжеленной до плотности бурового раствора. Как показали испытания, наиболее эффективна неутяжеленная жидкость. При этом после перфорации собирается практически чистый рассол с наименьшими его потерями. При проверке неутяжеленной буферной пачки в промысловых условиях установлена ее работоспособность при температурах 80-170°С. Описанная технология применяется не только тогда, когда плотность рассола равна плотности бурового раствора, но и при использовании рассола меньшей плотности.

Таблица 3.9

| Показатели | Группа | | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | I | | II | | III | | IV | | V | | VI | |
| Тип жидкости перфорации | Глин.раствор | Рассол | Глин.раствор | Рассол | Глин.раствор | Рассол | Глин.раствор | Рассол | Глин.раствор | Рассол | Глин.раствор | Рассол |
| Плотность жидкости, кг/м$^3$ | 1760 | 1760 | 1750 | 1750 | 1300 | 1300 | 2090 | 2090 | 1550 | 1550 | 1450 | 1250<br>1500 |
| Температура в скважине $^oC$ | 50 | 60 | 75 | 60 | 65 | 65 | 175 | 175 | 120 | 120 | 150 | 150 |
| Число опробованных объектов | 3 | 6 | 2 | 2 | 1 | 1 | 3 | 1 | 2 | 1 | 3 | 5 |
| Затраты времени, ч на спуск и подъем перфораторов, связанные с вызовом притока жидкости | 144<br>1166 | 100<br>144 | 224<br>408 | 48<br>17 | 48<br>384 | 32<br>40 | 256<br>- | 16<br>- | 96<br>- | 24<br>- | 457<br>- | 96<br>- |
| Экономический эффект, тыс.руб. | - | 118,9 | - | 9,2 | - | 61,5 | - | 25,1 | - | 9,2 | - | 38,8 |

В табл. 3.9 приведены сравнительные данные перфорации различных скважин с использованием глинистого раствора и раствора бромида кальция (рассола). Пласты I –III групп представлены мергелями проницаемостью (0,03÷0,1)· $10^{-3}$ мкм$^2$ и пористостью 6÷18%, IV-VI групп – глинистыми песчаниками проницаемостью (0,1÷0,3) ·$10^{-3}$ мкм$^2$ и пористостью 9÷18%. Как видно из приведенных данных, применение рассола, не содержащего твердой фазы, позволило почти в 10 раз сократить затраты времени на вызов притока и получить промышленные притоки нефти в пластах, которые при вскрытии с использованием глинистых растворов оказывались непродуктивными. Это объясняется максимальным сохранением гидропроводности образующихся перфорационых каналов. Кроме того, глинистый раствор в процессе перфорации часто изменяет свои свойства (особенно в глубоких скважинах), в результате чего не удается спустить перфоратор до заданной глубины. Для такого раствора требуется «переподготовка» значений (см.табл.3.9). В то же время свойства бромида кальция при использовании во всех изложенных технологических схемах не изменяются, что исключает затраты времени на переподготовку раствора.

## § 8. Установка внутрискважинного оборудования с использованием жидкости на основе бромида кальция

На нефтяных месторождениях со сложными горно-геологическими условиями и большим содержанием (до 30%) в нефти сероводорода и углекислого газа при эксплуатации скважин требуются герметизация затрубного пространства и ингибирование внутреннего пространства НКТ.

В целях защиты колонны от коррозии предусмотрены следующие меры:

- установка в зоне продуктивного пласта труб из нержавеющей стали (М 2035-1104);
- спуск внутрискважинного оборудования с изоляцией затрубного пространства от продуктивного пласта путем установки стационарного пакера;

- закачка в затрубное пространство нефти с ингибитором коррозии и периодическое впрыскивание ее в лифтовую колонну.

В соответствии с рекомендациями фирм-поставщиков, установка и ремонт импортного внутрискважинного оборудования (ВСО), осуществляется с использованием жидкостей, не содержащих твердой фазы. Для месторождений с АВПД (Тенгиз, Чечня) эти жидкости должны иметь плотность 2000÷2150 кг/м$^3$ (содержат бромид цинка).

Однако в большинстве случаев на Тенгизе внутрискважинное оборудование спускается в скважины, имеющие цементный мост, устанавливаемый для изоляции продуктивного пласта. Перфорация эксплуатационной колонны производится уже после установки стационарного пакера и смены противовыбросового оборудования на фонтанную арматуру. В связи с этим установку ВСО на многих скважинах месторождения можно проводить с использованием жидкостей с меньшей плотностью, в частности растворов бромида кальция плотностью 1700÷1750 кг/м$^3$. Так как жидкость без твердой фазы в этом случае практически не контактирует с сероводородом, к ней не предъявляются требования защиты от воздействия сероводорода. Коррозионные испытания сталей SM 90 SSИ и SM2035-1104 в среде растворов бромида кальция при забойных температурах скважин месторождения Тенгиз показали их достаточно высокую стойкость для указанных условий (табл. 3.10). Аналогичные исследования для композиции $CaBr_2$-$CaCl_2$ показали невысокую ее коррозионную агрессивность.

Таблица 3.10

| Номер опыта | Марка стали | Температура, °С | Время испытаний, ч | Скорость коррозии, мм/год |
|---|---|---|---|---|
| 1 | SM 90 SSИ | 90 | 232 | 0,0739 |
| 2 | SM 90 SSИ | 90 | 401 | 0,0690 |
| 3 | SM 90 SSИ | 90 | 570 | 0,0803 |
| 4 | SM 2035-1104 | 110 | 232 | 0,0006 |
| 5 | SM 2035-1104 | 110 | 570 | 0,0010 |

Установка ВСО производится в следующей последовательности (см. рис.3.18).

Обратной циркуляцией производится замена ИБР на техническую соленую воду, обработанную сульфонолом (с противодавлением, обеспечивающим давление на забой, эквивалентное давлению, создаваемому столбом раствора бромида кальция). Одновременно закачивается моющая жидкость объемом 3-5 $м^3$, состоящая из товарного сульфонола. Эксплуатационная колонна отмывается от остатков ИБР моющей жидкостью и технической водой в течение 2-3 циклов циркуляции. Затем моющие жидкости заменяются на чистую воду с одновременным сбросом загрязненных жидкостей в шламовый амбар. Эта операция производится до тех пор, пока содержание твердой фазы в воде не снизится до 0,01%.

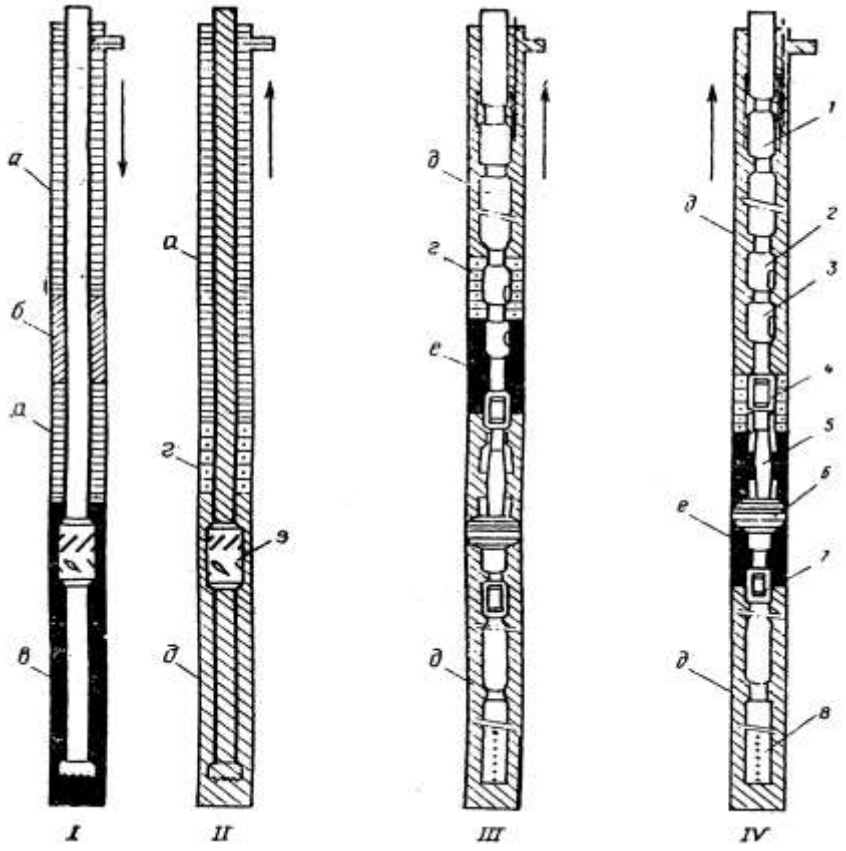



Рис. 3.18. Схема подготовки скважины и установки ВСО в скважинах месторождения Тенгиз с использованием раствора $CaBr_2$:
1 – клапан-отсекатель; 2 – клапан глушения ДСК-2М;
3 – ингибиторный клапан LK-5; 4 – верхняя скользящая муфта;
5 – температурный компенсатор OEJ-20: 6 – пакер HSP-1;
7 – нижняя скользящая муфта; 8 – перфораторы Гео-Ванна;

9 – скребок; а – техническая вода, обработанная сульфонолом;
б – моющая жидкость; в – ИБР, г – разделительная жидкость;
*д* – раствор бромида кальция; е – ингибированная нефть

Далее производится замена воды на раствор бромида кальция, с предварительной закачкой перед рабочей жидкостью разделительного буфера на основе оксиэтилцеллюлозы (ОЭЦ) или карбоксиметилоксиэтилцеллюлозы (КМОЭЦ). Замена производится прямой промывкой. Эти меры позволяют уменьшить смешивание раствора бромида кальция с водой (см. рис. 3.18).

После полного перехода на раствор бромида кальция (замыкания цикла циркуляции) скважина промывается для контроля содержания твердой фазы в растворе, при необходимости осуществляется его очистка с помощью центрифуг и песочных фильтров. Выполняется технологическая остановка для контроля герметичности колонны.

Производится подъем бурильного инструмента со скребком из скважины с постоянным доливом раствора бромида кальция, спускается ВСО и насосно-компрессорные трубы (НКТ).

Дальнейшие работы проводятся в двух вариантах : либо сразу производится запакеровка пакера, либо сначала переходят на ингибированную нефть, через нижнюю скользящую муфту (с противодавлением) и только потом выполняют запакеровку (см.рис. 3.18 ). Эти варианты имеют свои положительные и отрицательные стороны, и преимущество одного над другим, по-видимому, может быть выявлено в процессе накопления практического опыта.

В общих чертах следует отметить, что второй вариант менее трудоемкий, чем первый, так как позволяет исключить ряд канатных операций. Первый вариант более надежен, так как исключается операция промывки больших количеств нефти через зазор между уплотнительным элементом пакера и колонной. Следует отметить, что при втором варианте сокращаются потери раствора бромида кальция за счет извлечения его из-под пакерной зоны. Замена рабочей жидкости на ингибированную нефть осуществляется с использованием разделительной «пачки» для уменьшения потерь раствора бромида кальция.

Для установки ВСО рекомендуется использовать композицию бромид кальция – бромид цинка (совместная разработка ВНИИКРнефти и КНПО «Йодобром») со следующими параметрами: плотность ρ= 2120÷2200 кг/м$^3$; массовая доля бромида кальция 45÷52%; массовая доля бромида цинка 21÷28%; pH=5,1÷5,5; вязкость 20÷31 мПа·с.

Однако вследствие того, что при контакте этого раствора с сероводородом образуется сульфид цинка, композицию в чистом виде при установке ВСО использовать нельзя, требуется ее дополнительная обработка. В частности, применяется ингибитор коррозии в количестве 0,1% и реагент–антиосадитель сульфида цинка в количестве 2%. Для обеспечения возможности использования этой системы при отрицательной температуре окружающей среды необходимо снизить температуру ее кристаллизации, так как композиция, содержащая 20% бромида цинка, имеет положительную температуру кристаллизации (до 20°С).

Температура кристаллизации (ТК) композиции существенно зависит от плотности раствора. На рис. 3.19 представлены зависимости температуры кристаллизации от плотности композиции, полученной из исходной разбавлением различными жидкостями.

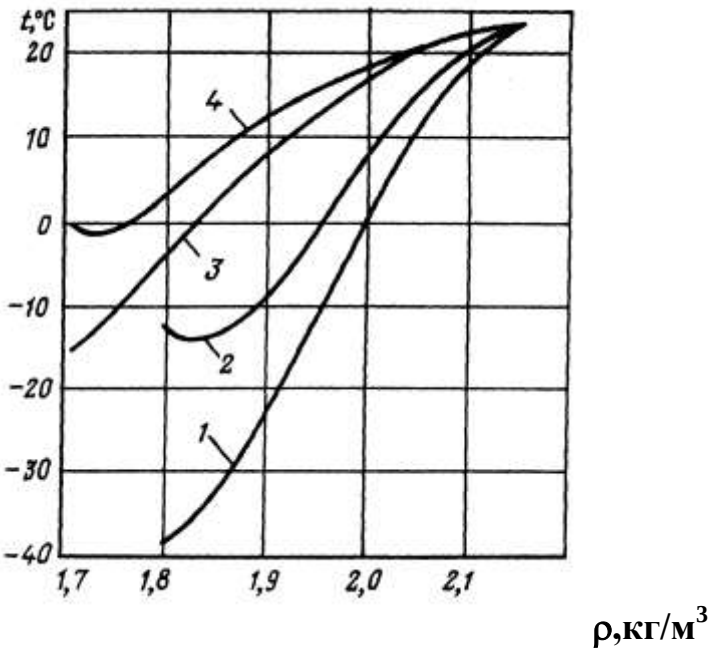



Рис. 3.19. Зависимость ТК (t) жидкостей на основе композиции бромид цинка-бромид кальция от ее плотности для разных разбавителей:

1, 2 – вода пресная и минерализованная, соответственно,(1100 кг/м$^3$);
3, 4 – растворы бромид кальция (1750 кг/м$^3$) и бромид кальция – хлорид кальция (1710 кг/м$^3$), соответственно.

Как видно из рис. 3.19, наиболее сильно температура кристаллизации снижается при разбавлении пресной водой. При плотности 1850÷1950 кг/м$^3$ такая жидкость способна не кристаллизоваться при низких температурах (от -30 до -10°С). Поэтому после замены бурового раствора рабочей жидкостью сверху на глубину 50 м в трубы и затрубное пространство рекомендуется закачивать эту жидкость для предотвращения кристаллизации на устье.

Разработанный состав был успешно применен для установки ВСО на двух скважинах месторождения Тенгиз. Свойства жидкостей приведены в табл. 3.11

Таблица 3.11

| Номер скважины | Состав жидкости, % | | | | Плотность, кг/м$^3$ | Температура кристаллизации, °С | Вязкость, мПа·с | Содержание твердой фазы, % |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | Композиция $CaBr_2$-$ZnBr_2$ (ρ=2160 кг/м$^3$) | Раствор $CaBr_2$ (ρ=1750 кг/м$^3$) | Антиосадитель сульфида цинка | Ингибитор коррозии | | | | |
| 107 | 83,0 | 14,9 | 2,0 | 0,1 | 2050 | 20 | 12,5 | 0,008 |
| 25 | 12,5 | 85,4 | 2,0 | 0,1 | 1800 | -5 | 3,5 | 0,003 |

Технология применения этих составов не отличается от вышеописанной технологии.

# Г Л А В А IV
# СОЛЕВАЯ КОМПОЗИЦИЯ НА ОСНОВЕ НИТРАТОВ КАЛЬЦИЯ – АММОНИЗИРОВАННЫЙ РАСТВОР НИТРАТА КАЛЬЦИЯ (АРНК)

На месторождениях с коэффициентом пластового давления более 1,3 технологические жидкости, как правило, представлены утяжеленными буровыми растворами. Содержание в них твердой фазы (минерального) утяжелителя приводит к снижению коллекторских свойств пластов из-за кольматации. На месторождениях, имеющих АВПД искусственного происхождения, используют растворы хлористого кальция, при этом предварительно снижается пластовое давление путем ограничения закачки воды в нагнетательные скважины. В конечном итоге это приводит к значительным потерям нефти.

Решающим шагом в исправлении этого положения явились разработки и организация производства материалов-композиций минеральных солей, позволяющих иметь плотности технологических жидкостей в диапазоне 1,37-1,80 г/см$^3$. Основой этих композиций явилось использование нитрата кальция, при этом были устранены основные факторы, препятствующие использование этой соли в жидкостях глушения: высокая коррозионная способность, особенно при температуре более 80°С, образование нерастворимых солевых отложений при контакте с пластовыми водами и др. В промысловых условиях нашли широкое применение разработанные автором книги композиции на основе нитрата кальция - аммонизированный нитрат кальция (АРНК) и композиции КТЖ-1600+, на которые были получены патенты Российской Федерации на изобретения.

## §1. Технико-физические свойства аммонизированного раствора нитрата кальция (АРНК).

Одним из основных источников производства нитратов кальция является их получение при выпуске сложных минеральных удобрений на основе азотной кислоты. При производстве

нитроаммофоски нитрат кальция образуется при азотнокислом разложении природных фосфатов.

$$Ca_5(PO_4)_3F+10HNO_3 = 3H_3PO_4+5Ca(NO_3)_2+HF+290кДж$$

Азотнокислый кальций вымораживают в виде тетрагидрата $Ca(NO_3)_2*4H_2O$, который затем расплавляют. Увеличение значения показателя pH кислого раствора при необходимости осуществляют газообразным аммиаком.

Стабилизационный эффект для данной жидкости сопряжен с тем, что вводимые добавки интенсифицируют возникновение и увеличение до определенного предела сил электростатического отталкивания. Между отдельными частицами жидкости возникает высокий электрохимический потенциал, т. е. высокая поляризуемость двойного электрического слоя, являющаяся показателем ее высокой стабильности. Образуются ассоциаты определенных размеров, геометрической конфигурации и структуры. Стабилизатор из водного раствора переходит в поверхностный слой на границу раздела твердая глобула – раствор. Создается буферный слой на поверхности глобул. Очевидно, что кроме структурных сил (электрических, молекулярных), действующих в граничных слоях, проявляются стерические силы, действующие между поверхностями, которые возникают при адсорбции полимерных стабилизаторов из растворов. Здесь наблюдается силовой гистерезис и зависимость сил взаимодействия от времени. Неудержанные на поверхности труб молекулы ингибиторов коррозии солидаризируют с молекулами стабилизаторов. Имеет место и снижение фильтрации рабочей жидкости в пласт, повышение ее стабильности во времени и понижения коррозионной активности к воздействию на металлические поверхности от совместного применения стабилизаторов и ингибиторов. Такое явление объясняется спецификой химической основы технологической жидкости – АРНК. Ингибиторно - стабилизационные эффекты от присутствующих в жидкости примесных агентов: азотнокислого аммония, фосфатов и фторидов усиливают и закрепляют требуемые технологические свойства системы.

Устойчивость образующейся структуры и возможность мобилизации системы с оперативным управлением и позволяет сохранить коллекторские свойства продуктивных пластов при осу-

ществлении операций по заканчиванию и ремонту скважин, а также предотвратить коррозию и эрозию бурового оборудования. Установлено, что жидкость на основе АРНК имеет улучшенные гидродинамические характеристики по сравнению с жидкостями известных составов, что крайне важно при осуществлении технологических процессов.

Приготовление технологической жидкости путем смешения АРНК со стабилизатором и ингибитором коррозии производят в любой емкости, в которой можно обеспечить перемешивание жидкости, например, с использованием осреднительной емкости или цементировочного агрегата. Следует осуществить расчет компонентного состава технологической жидкости с учетом скважинных условий. Затем в интенсивно перемешиваемую жидкость постепенно всыпают сухие или вливают жидкие компоненты. При необходимости для создания условий скорейшего растворения стабилизатора или ингибитора коррозии, их предварительно растворяют в отдельной емкости в разогретой до 60-80°С жидкой основе или воде. В этом случае вносят коррективы на возможное снижение плотности при смешении полученных растворов и неорганической основы.

В мировой практике рассолы, содержащие в основе нитрат кальция для ремонта и строительства скважины, как правило, не применялись в связи с отрицательным заключением американских специалистов по изучению коррозионной активности нитратосодержащих жидкостей, использованных в качестве пакерных жидкостей. При температуре более 65°С наблюдается интенсивная коррозия насосно-компрессорных труб, имеющая локальный характер.

Для предотвращения этого отрицательного свойства были проведены исследования коррозионной активности рассолов на основе АРНК и определены пути ее регулирования.

## 1.1 Коррозионная способность аммонизированного раствора нитрата кальция

Исследования коррозионной активности растворов нитрата кальция проводят стандартным гравиметрическим методом по

ГОСТу 9.502-89. Результаты исследования зависимости скорости коррозии металла марки Д обсадных труб в аммонизированном растворе нитрата кальция от значения водородного показателя жидкости и температуры представлены на Рис. 4.1.

С уменьшением значения pH коррозионная активность аммонизированного раствора увеличивается, особенно при pH<7. Предпочтительным для сохранения коррозии в норме является поддержание pH в пределах 8,5 - 9,5.

Усиление процесса коррозии при pH<7 происходит по причине перехода коррозии с кислородной в коррозию со смешанной кислородно-водородной формой.

Зависимость влияния на скорость коррозии образцов стали группы прочности Д при различных температурах показывает, что с повышением температуры сужается интервал безопасного pH в отношении коррозии. Нижний предел допустимого значения pH при температуре более 100°С находится в области 7,11 - 8,0.

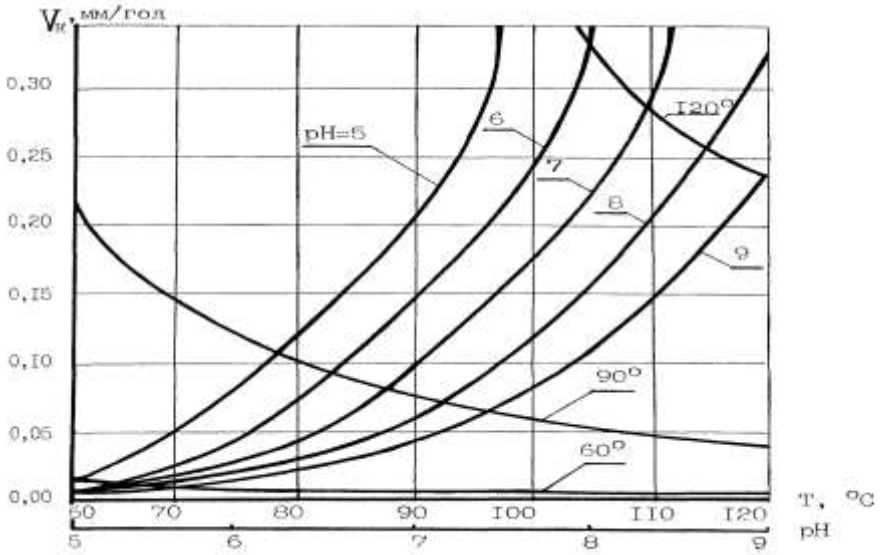



Рис. 4.1. Зависимость скорости коррозии металла обсадных труб группы прочности «Д» в аммонизированном растворе нитрата кальция от значений водородного показателя жидкости и температуры.

Существенное влияние на коррозионную активность АРНК оказывают пластовые воды, учитывая значительную обводненность большинства месторождений. Наибольший вклад при этом

имеет общая минерализация $NCO_3^{2-}$ (для гидрокарбонатных вод) и pH пластовой воды.

Разбавление АРНК пластовыми водами приводит к увеличению коррозионной агрессивности рассола. Наиболее высокая коррозия при соотношении АРНК - пластовая - 1:2. Это связано с переходом кислородной в более агрессивную форму коррозии кислородно-водородной.

В целом, следует отметить, что коррозионная агрессивность АРНК при PH более 8,5 при температурах до 150°С по ГОСТу 9.5-89 классифицируется как низкая. Однако при более низких значениях pH предельная пластовая температура, при приемлемой скорости коррозии в отрасли до 0,125 мм/год не должна быть выше 90°С. В этом случае необходимо использование ингибитора коррозии.

## 1.2 Солеотложение при взаимодействии АРНК с пластовыми водами

При контакте технологических жидкостей на основе концентрированных растворов АРНК с пластовыми водами в призабойной зоне скважины могут образовываться осадки нерастворимых солей, что приводит к снижению производительности скважин из-за кольматации пор, выходу из строя погружных насосов и др.

Образование нерастворимых соединений при взаимодействии технологических жидкостей с пластовыми флюидами получило общее название - несовместимость, которое в каждом конкретном случае имеет свою физико-химическую природу.

Из состава АРНК ион Са может образовывать малорастворимые и нерастворимые соединения Ca(HCO), CaCO и CaSO. Основные месторождения Западной Сибири имеют пластовые воды, относящиеся к хлоркальциевому и гидрокарбонатнонатриевому типу.

Если хлоркальциевые воды совместимы с АРНК, то гидрокарбонатнатриевые дают с ними осадок в виде карбоната кальция. При этом на процесс значительно влияет pH и температура. Как исследования, так и практика применения показывают, что

АРНК в контакте с пластовыми водами при температурах 90-100°С является полностью несовместимым.

Перспективным направлением по предотвращению солеотложений является применение реагентов, сочетающих свойства ПАВ и хелатных соединений - стабилизаторов солей жесткости. К таким реагентам относятся органические фосфорсодержащие соединения - фосфоновые комплексоны, которые в нефтяной промышленности также используются как регуляторы показателей буровых и тампонажных растворов, ингибиторов солеотложений и парафиновых образований. Важным преимуществом этих реагентов является их эффективность в широком диапозоне pH 6-12, термостойкостью до 180°С. Кроме того, фосфоновые комплексоны имеют такие важные технологические свойства - низкая коррозионная активность, температура замерзания до -50°С, малая токсичность, совместимость с пластовыми водами и др.

Впервые комплексоны были применены автором книги для ингибирования солеобразований в высококонцентрированных технологических жидкостях глушения. В исследованиях были использованы НТФ – нитрилотриметиленфосфоновая кислота, ОЭДФ - оксиэтилидендифосфоновая кислота, АМИФОЛ - смесь аммонийных солей: нитрилотриметиленфосфоновой, фосфористой и соляной.

В результате проведенных исследований установлено, что наиболее эффективной концентрацией вышеуказанных реагентов является 0,01-0,03% мас. Поскольку в рассолах, приготовленных на основе технических солей в т.ч. АРНК находится значительное количество механических примесей, необходимо учесть возможность адсорбции на них ингибиторов. Необходимую концентрацию подбирают опытным путем. Например, при использовании товарного АРНК (рис. 4.2) необходимо добавлять 0,05-0,06 % мас., т.е. присутствие твердых примесей в рассоле требует 5-6 кратного увеличения добавки реагента.

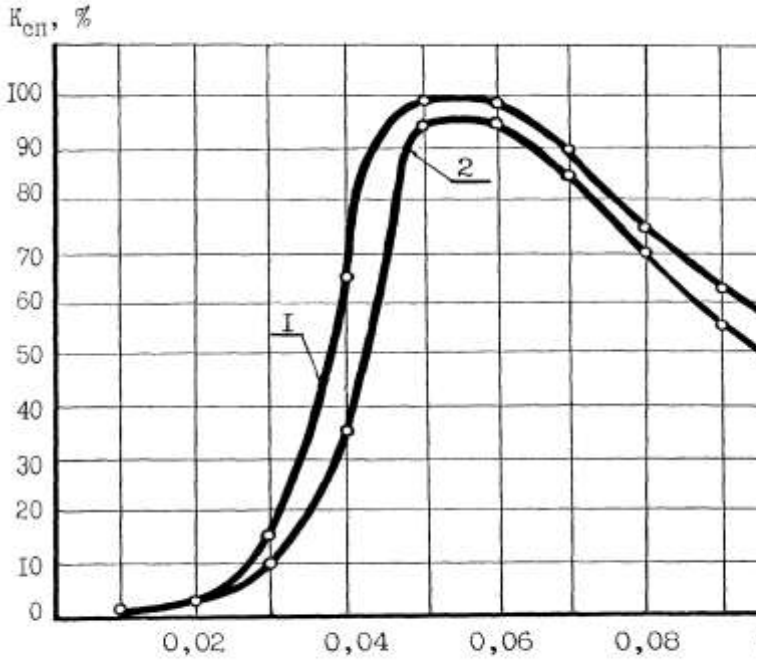



Рис. 4.2. Эффективность действия ингибитора солеотложений ОЭДФ в товарном АРНК

1 – при 20ºС;

2 – при 70ºС.

## 1.3 Физико-химическое взаимодействие нитратов кальция с породой в пластовых условиях

Технологические жидкости глушения за счет репрессии глубоко проникают в пласт, образуя при этом сложные соединения с нефтью, которые обусловливают возникновение как капиллярного давления, так и изменения смачиваемости стенок пор пласта. Возникающие капиллярные явления существенно влияют на глубину проникновения водной фазы в коллектор, способность к движению пластового флюида при освоении и эксплуатации скважины. С уменьшением размера поровых каналов влияние капиллярных сил возрастает. При этом характер смачиваемости поверхности поровых каналов определяет направление действие капиллярного давления. Гидрофобная поверхность обеспечивает направление капиллярных сил в сторону ствола скважины, что позволяет улучшить притоки пластового флюида.

Так как технологические жидкости на основе водных растворов нитратов кальция являются гидрофилизаторами поверхности поровых каналов, то это их негативное свойство может быть уменьшено за счет уменьшения межфазного поверхностного натяжения и принудительной гидрофобизации пластовой породы. С этой целью в водные растворы нитратов кальция целесообразно вводить синтетические поверхностно-активные вещества (ПАВ), которые должны отвечать следующим требованиям: полная растворимость в рассоле; снижать поверхностное натяжение на границе раздела фаз; изменять смачиваемость поверхности пор в сторону их гидрофобизации.

Анионактивные ПАВ для этих целей не пригодны, так как образуют с катионами поливалентных металлов (в первую очередь кальцием) малорастворимые соли. Более перспективными в этом плане являются неиногенные и катионактивные.

Предельная растворимость неионогенных водных ПАВ (ОП-10, дисольван 4410, неонол сно-Зв) в рассолах нитрата кальция составляет 1%. Величина поверхностного натяжения на границе раздела фаз в определенной степени зависит от присутствия в контактирующих водоростворимых солей и естественных ПАВ. Даже незначительное содержание солей способствует снижению значения величины поверхностного натяжения, что объясняется более плотной упаковкой молекул воды в гидратных оболочках ионов соли.

Результаты опытов (рис.4.3) показывают, что неионогенные и катионактивные эффективно снижают поверхностное натяжение. Кроме того, впервые установлено, что интенсивность действия ПАВ обратно пропорционально плотности исследуемых жидкостей.

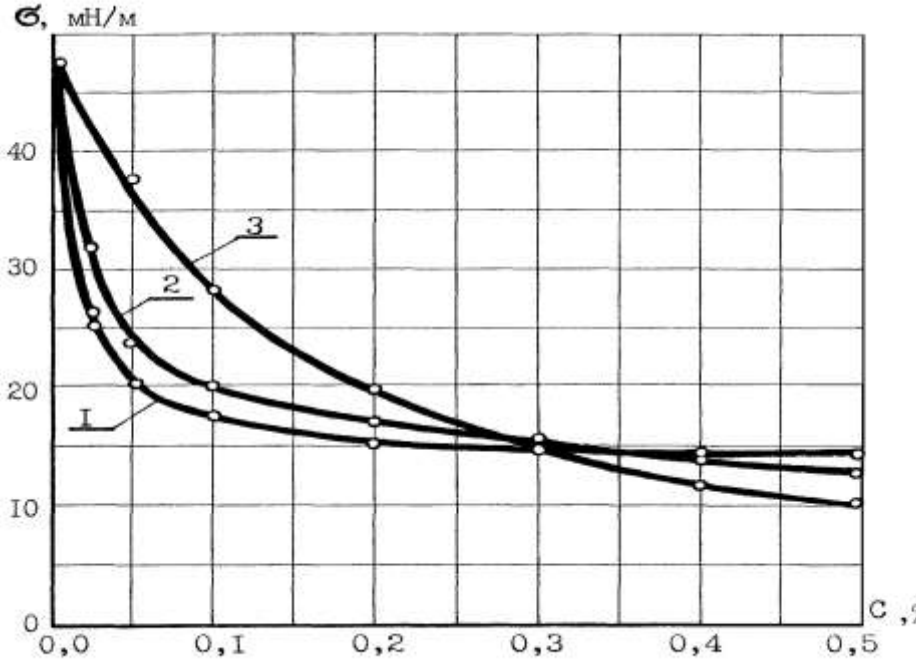



Рис. 4.3. Изотермы межфазного натяжения системы $CaCl_2$-$Ca(NO_3)_2$-$H_2O$ плотностью 1,50 г/см³ при добавке ПАВ

1 – ОП-10

2 – Дисолван

3 – Катамин

При контакте глинистых минералов с водой происходит их гидратация, что приводит к разрастанию полимолекулярных слоев и ослаблением внутриструктурных связей, происходит набухание глин. И, как следствие, это ведет к уменьшению пор вплоть до их полного перекрытия. В составе АРНК большее количество кальция, что гарантирует его ингибирующую способность. Сравнительные исследования по оценке ингибирующей способности рассолов и буровых растворов полностью подтверждают этот вывод (рис.4.4). При этом, вполне логичным является увеличения ингибирующего эффекта рассолов по мере роста их плотности.

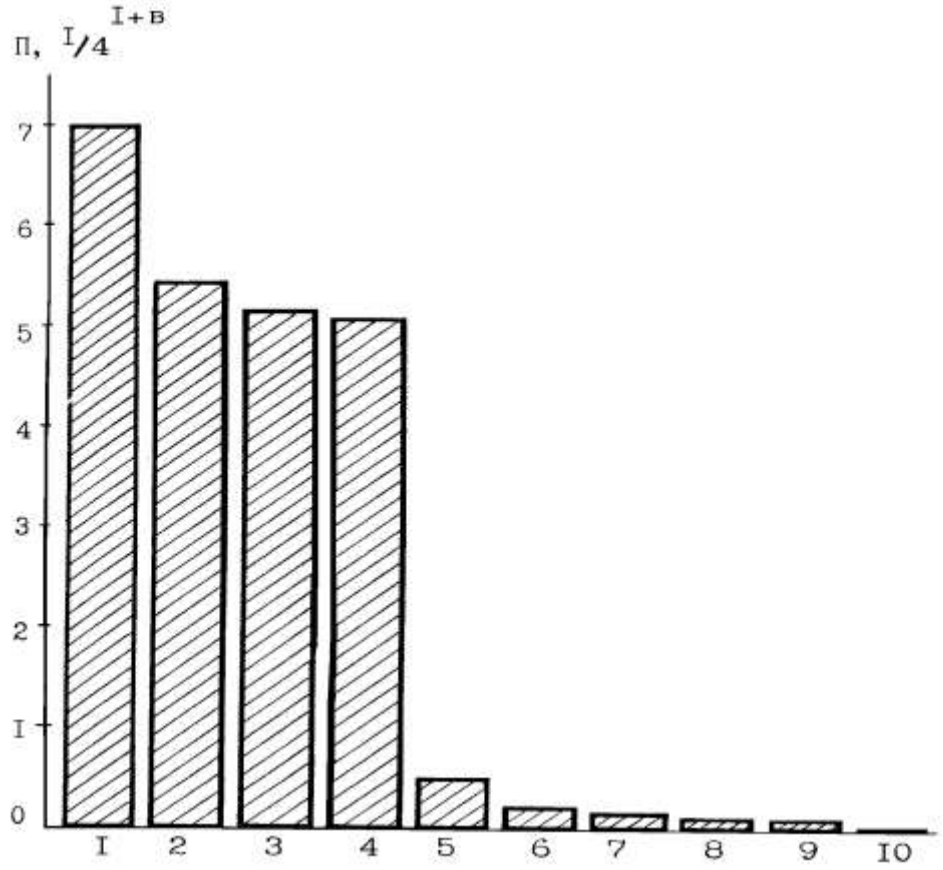



Рис. 4.4. Сравнительная оценка ингибирующих свойств буровых растворов и рассолов на основе нитрата кальция плотностью 1,60 г/см³

Буровые растворы:

1 – гуматный

2 – гипсоизвестковый

3 – недиспергирующий

4 – ИЭР

5 – известково-битумный

Рассолы:

5 – необработанный

6 – обработанный модифицированным крахмалом

7 – TyIose EHM

8 – ОЭЦ

9 – HOE E2825

## § 2. Промышленное применение АРНК

Разработанные жидкости на основе нитрата кальция позволили в определенных пределах устранить существующий в отрасли дефицит в несодержащих твердых утяжелителей технологических жидкостях плотностью от 1,37 до 1,60 г/см3 для за-

канчивания и ремонта скважин. Часть результатов проведенных исследований легла в основу организации широкомасштабного промышленного производства на трех заводах аммонизированного раствора нитрата кальция плотностью до 1,55 г/см3.

Для предприятий отрасли на Россошанском ПО "Минудобрения" организовано промышленное производство аммонизированного раствора нитрата кальция (ТУ 113-03-22-01-87), а на Дорогобужском ПО "Минудобрения" и Новгородском ПО "Азот" - жидкости технологической на основе кальциевой селитры (ЖЕКС) по ТУ 113-03-10-32-90.

Основное направление использования разработанных жидкостей - глушение и ремонт скважин с повышенным пластовым давлением на месторождениях объединений "Юганскнефтегаз", "Ноябрьскнефтегаз", "Сургутнефтегаз", "Красноленинскнефтегаз", "Когалымнефтегаз".

Промысловые испытания и внедрение рассолов на основе нитрата кальция в качестве среды для перфорации осуществлялись при заканчивали скважин на месторождениях Барса-Гельмес и Бурун объединения "Туркменнефть". Базовая технология предусматривала проведение перфорации в среде утяжеленного бурового раствора после его переподготовки, включающей дополнительную химическую обработку и восстановление плотности раствора баритовым утяжелителем. В результате по базовым скважинам среднее время освоения составляло 438 часов. Использование аммонизированного раствора нитрата кальция плотностью 1,46 г/см3 при перфорации 9 скважин сопровождалось сокращением среднего времени освоения до 336 часов и в большинстве случаев увеличением дебита скважин по сравнению с базовыми, в среднем, на 3,2 т/сут.

В области ремонта скважин тяжелые рассолы на основе нитрата кальция (АРНК) используются как жидкости глушения на месторождениях объединений "Юганскнефтегаз", "Ноябрьскнефтегаз", "Красноленинскнефтегаз", "Когалымнефтегаз", "Сургутнефтегаз". В процессе внедрения были выявлены слож-

ности применения АРНК, связанные с образованием и отложением кальцита при смешении рассола с пластовыми водами. После проведения соответствующих исследований были ужесточены требования к величине водородного показателя АРНК. С положительными результатами в объединении "Юганскнефтегаз" были испытаны ингибиторы солеотложений на основе фосфоновых комплексонов. В ряде случаев применение тяжелых рассолов на основе нитрата кальция позволило произвести ремонт скважин с глубиной спуска лифтовых труб 100-200м. Многократное глушение таких скважин рассолом на основе хлорида кальция оказывалось безрезультатным ввиду его недостаточной плотности. Малые объемы жидкости глушения, попадающие в скважину за один цикл глушения, настолько разбавлялись пластовой водой в процессе перемещения на забой, что в конечном итоге гидростатическое давление столба задавочной жидкости не обеспечивало выполнение операции глушения.

# Г Л А В А V
# КОМПЛЕКС СОЛЕЙ НА ОСНОВЕ НИТРАТА КАЛЬЦИЯ ДЛЯ ПРИГОТОВЛЕНИЯ ТЯЖЕЛЫХ ЖИДКОСТЕЙ ГЛУШЕНИЯ

Задача интенсификации процессов строительства и ремонта скважин не может быть решена без комплексного подхода к выбору материалов, оборудования и технологий исходя из конкретных геолого-технических условий. При многообразии существующих в настоящее время технологических решений исполнители работ зачастую не могут определить наиболее эффективное решение.

Использование АРНК как одной из основных технологических жидкостей для глушения скважин с высоким градиентом давления с точки зрения экономики является не лучшим вариантом, так как в сущности, наряду с полезным компонентом перевозится большое количество жидкой фазы. Безусловно, более рентабельным является приготовление рассола непосредственно на растворном узле или на скважине с использованием местной воды и сухой соли.

Ускоренные темпы разработки нефтяных и газовых месторождений, широкое внедрение вторичных методов добычи, заводнение пластов, а также выход из строя со временем и обводнение определенной части действующего фонда скважин – все это приводит к росту объема ремонтно-восстановительных работ и, следовательно требует совершенствования не только служб ремонта, но и внедрения новых материалов и технологий.

С целью повышения эффективности работ на этапах заканчивания и ремонта скважин автором книги для условий АВПД была разработана солевая композиции для приготовления тяжелых растворов под маркой КАТЭЖ®(КТЖ-1600+), защищенная патентом Российской Федерации на изобретение и свидетельством на товарный знак «КАТЭЖ», принадлежащим ООО «Нефтегазбурсервис».

При разработке состава сухой соли, обеспечивающего плотность рассола не менее 1,60 г/см³, исходили из того, что сочетание ионов хлоридов, нитратов и сульфатов натрия имеют не-

достаточную плотность. То же самое можно сказать и в отношении солей калия и магния. Наибольший интерес представляют соли кальция. Нитрат кальция обеспечивает плотность водного раствора при 20°С до 1,57 г/см³. Растворимость нитрата кальция выше, чем у бромсодержащих солей, что дает возможность иметь выше плотность рассолов. Особенностью этой соли является то, что ее водный раствор в смеси выше, чем плотность растворов каждой из этих солей. Так, если плотность насыщенного раствора $CaC1_2$ составляет 1,45 г/см$^3$, раствора $Ca(NO_3)_2$-1,58г/см$^3$, то плотность насыщенного раствора их смеси равна **1,79 г/см$^3$.** Синергетический эффект обусловлен образованием плотной компактной структуры раствора при растворении в воде указанных солей.

Основой материальной базы получения нитрата кальция, ввиду отсутствия естественных источников, является метод получения путем разбавления природных солей кальция (апатит и др.) в азотной кислоте.

Таким образом, получение композиции солей, обеспечивающей плотность рассолов в пределах 1,60 г/см$^3$ является реальным. Однако, влияние компонентного состава тройной системы (хлорида и нитрата кальция и воды) значительно. При этом необходимо учитывать влияние компонентного состава на плотность, вязкость, показатель pH, температуру кристаллизации рассолов на их технологические показатели в различных геолого-технических и климатических условиях. Учет этого влияния позволит резко повысить экономические показатели использования тяжелых рассолов.

## §1. Зависимость физико-химических характеристик рассолов от соотношения и свойств компонентов, входящих в солевой состав комплекса тяжелых солей (КТЖ).

При разработке композиции солей для приготовления тяжелых рассолов, как было указано выше, наибольший интерес представляют водные рассолы смеси хлорида и нитрата кальция ввиду их аномальной плотности.

Тройная система - вода + хлорид и нитрат кальция - может иметь плотность в зависимости от соотношения компонентов (рис. 5.1.). Так, раствор плотностью до 1,43 г/ см$^3$ можно получить при любом соотношении сухих компонентов. Наибольшую плотность (до 1,78 г/см$^3$) дает состав, имеющий 77% $Ca(NO_3)_2$ в солевом составе. Однако, при этом необходимо учитывать ограничения по технологическим показателям рассолов, таким как реологические, кристаллизационные и др.

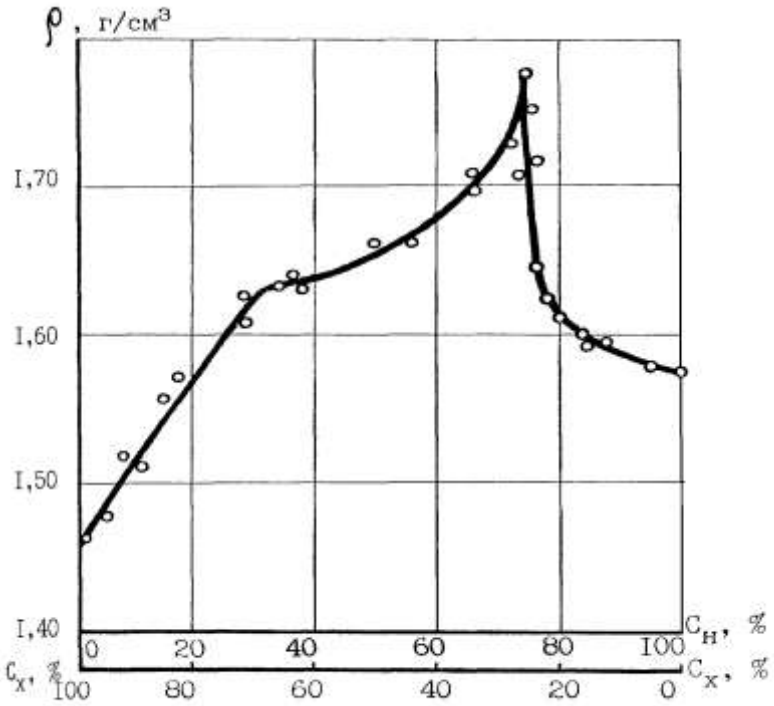



Рис. 5.1. Зависимость плотности насыщенных при 25ºС растворов $CaCl_2$ - $Ca(NO_3)_2$ - H2O от соотношения солевых компонентов

Сн –содержание нитрата кальция

Сх – содержание хлорида кальция

Рассолы на основе смесей хлорида и нитрата кальция плотностью от 1,20 до 1,60 г/см$^3$ могут быть приготовлены при широком сочетании компонентов. В рассолах плотностью более 1,40 г/см³ наибольшее влияние на вязкость системы оказывает содержание хлорида кальция (рис. 5.2). При использовании этих рассолов в скважинах с большой проницаемостью, склонных к погло-

щениям, целесообразно их готовить с большим содержанием $CaCl_2$, что необходимо учитывать на практике.

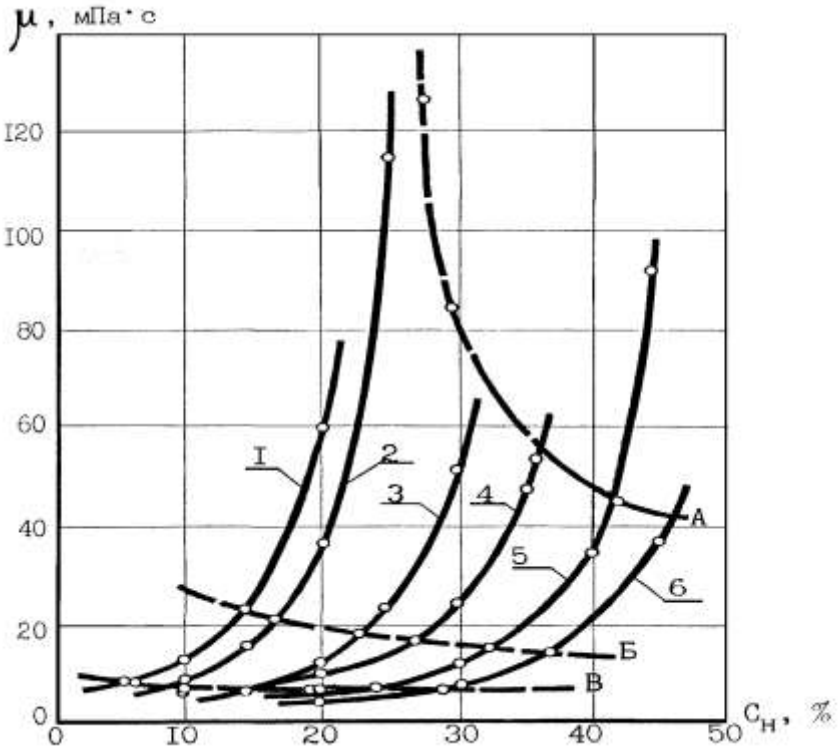



Рис. 5.2. Зависимость вязкости системы $CaCl_2$-$Ca(IIO_3)_2$-$H_2O$
$C_н$ – содержание нитрата кальция
Содержание хлорида кальция:
1 – 40%; 2 – 35%; 3 – 30%; 4 – 25%; 5 – 20%; 6 – 15%
Жидкости плотностью:
А -1,60 г/см³; Б – 1,50 г/см³; В – 1,40 г/см³;
μ – динамическая вязкость

В рассолах, как правило, имеет место кислая реакция среды, что способствует коррозионной активности этих жидкостей. Причем, определяющую роль играет также содержание хлорида кальция. В этой связи, необходимо при приготовлении тяжелых жидкостей в обязательном порядке производить регулирование pH.

Немаловажное значение для выбора соотношения компонентов композиции тяжелых солей (КТЖ) является температура кристаллизации рассола. Из представленных на рис.5.3. данных, можно сделать вывод, что для каждой точки кристаллизации су-

ществует определенное соотношение компонентов. Так наиболее низкая температура кристаллизация у рассола плотностью при соотношении хлористого и нитрата кальция 1:1.

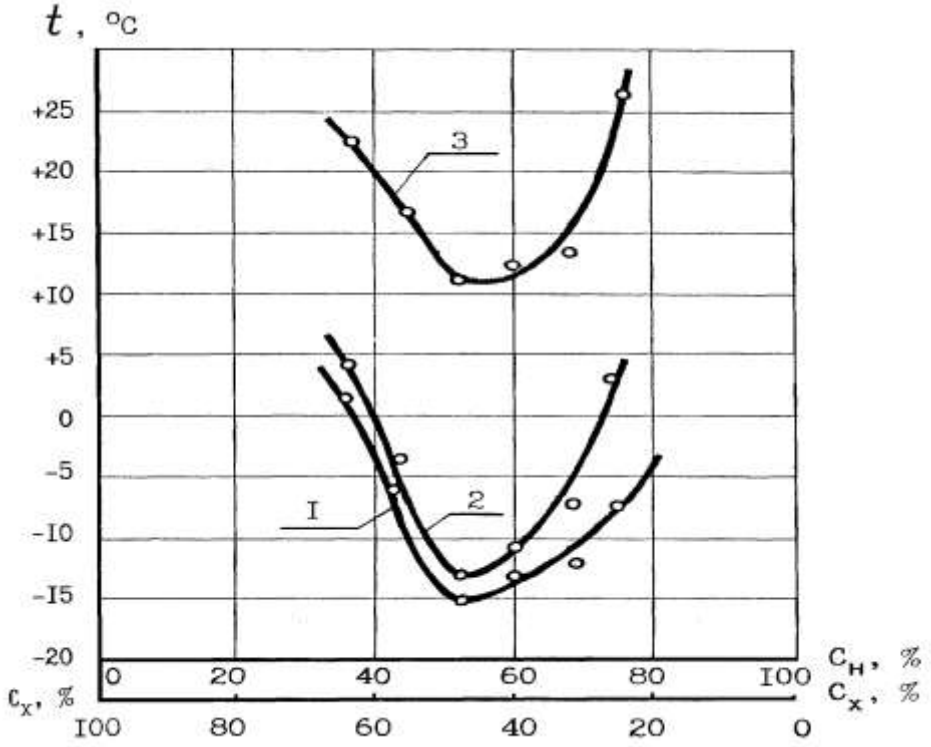



Рис. 5.3. Зависимость значений характерных точек кристаллизации рассола плотностью 1,60 г/см³ от соотношения компонентов в солевом составе

$C_н$ – содержание нитрата кальция;

$C_x$ – содержание хлорида кальция

1 – температура появления первого кристалла (ТППК);

2- истинная температура кристаллизации (ИТК);

3 – температура растворения последнего кристалла (ТРПК)

На основании проведенных исследований была построена диаграмма зависимости плотности рассола при 20°С от компонетного состава (рис. 5.4.). Использование этой зависимости позволяет подобрать состав на основе смеси хлорида и нитрата кальция в интервале плотностей 1,30-1,60 г/см$^3$. Исходя из имеющихся в наличии солевых материалов можно оперативно подобрать состав рассола.

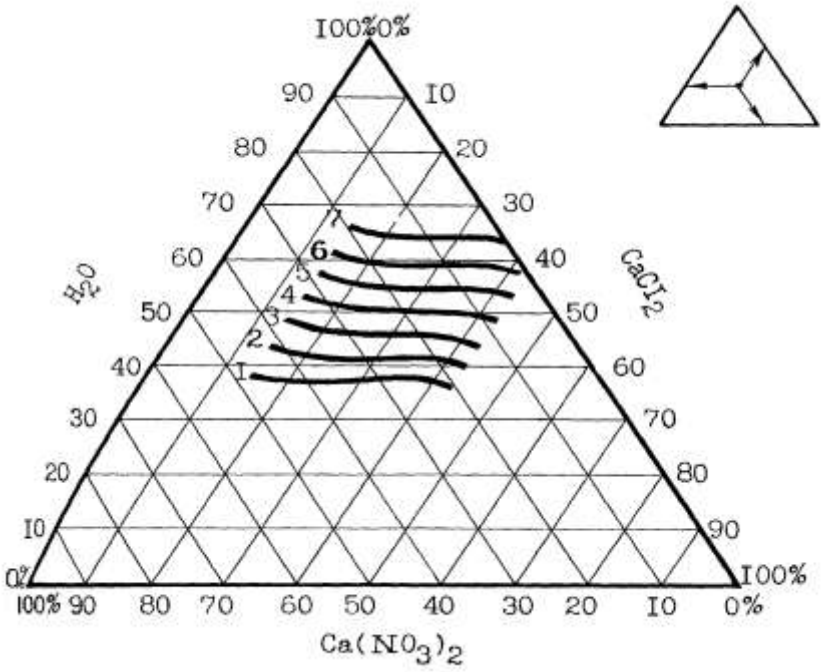



Рис. 5.4. Зависимость плотности (при 20ºС) раствора на основе смеси хлорида и нитрата кальция от компонентного состава

1 – 1,60 г/см³
2 – 1,55 г/см³
3 – 1,50 г/см³
4 – 1,45 г/см³
5 – 1,40 г/см³
6 – 1,35 г/см³
7 – 1,30 г/см³

Одним из вариантов приготовления тяжелых рассолов, который зачастую применяется на практике, является использование водного раствора хлористого кальция плотностью 1,30 - 1,35 г/ см$^3$ для его до-утяжеления нитратом кальция. Однако, при этом выигрыша в стоимости 1 м$^3$ готового рассола практически нет, так как возникают значительные расходы, связанные с дополнительным завозом и хранением хлористого кальция. Кроме того, более чем в 1,5 раза увеличивается содержание нерастворимой твердой фазы в рассоле, что негативно сказывается на проницаемости продуктивного пласта. При использовании рассолов следует учитывать изменение их плотности в зависимости от температуры. Зависимость плотности рассолов на основе нитрата каль-

ция приведены на рис.5.5. Как следует из приведенных данных, температурный коэффициент, показывающий изменение плотности жидкости при изменении температуры на один градус , для рассолов на основе смеси хлорида и нитрата кальция равен 0,68.

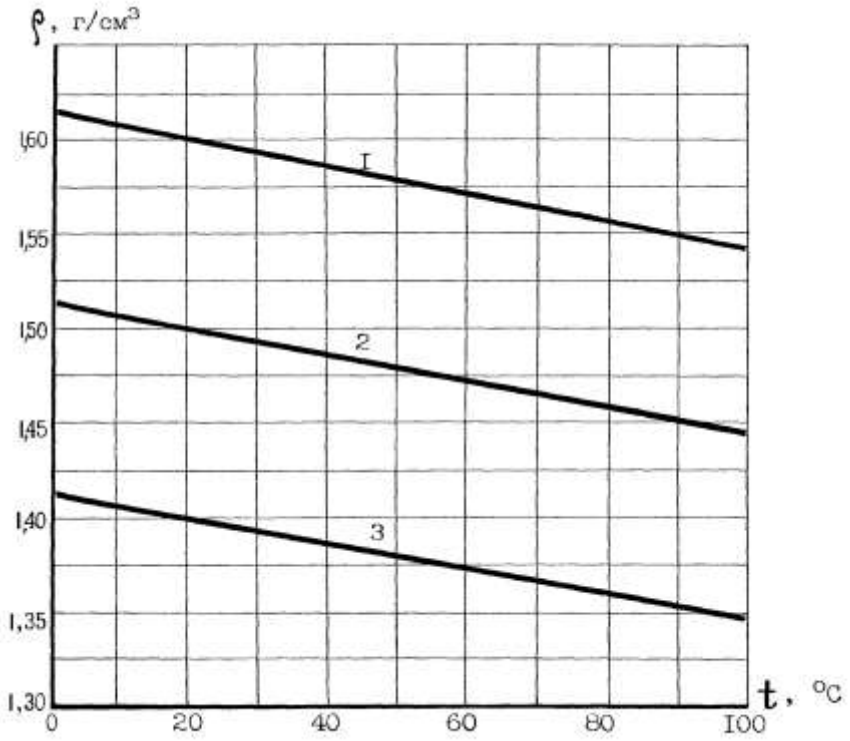



Рис. 5.5. Зависимость плотности рассолов на основе нитрата кальция от температуры

1 – рассол плотностью 1,60 г/см³ при 20ºС;

2 - рассол плотностью 1,50 г/см³ при 20ºС;

3 - рассол плотностью 1,40 г/см³ при 20ºС;

Определение плотности жидкости глушения на поверхности в зависимости от температурных условий в скважине находится по формуле:

$Y=Y_0 (T_{ср} - T_п) \cdot K$,

где Y - плотность жидкости на поверхности, г/см³; $Y_0$ - плотность жидкости при температуре 20°С ;

$T_п$ - температура на поверхности земли, при которой определяется плотность жидкости °С; $T_{ср}$ - средняя температура в скважине, ºС

$T_{ср} = 0,5(T_З + T_у)$, T| - статическая температура на забое скважине ,°С, $T_у$ - температура на устье скважины, ºС; К- температурный поправочный коэффициент , г/см$^3$ град, ориентировочно можно принимать К= 0,68.

## §2. Регулирование вязкостных и фильтрационных свойств КТЖ.

Технология применения жидкостей глушения во многих случаях заставляет учитывать способность пластов в скважине к поглощениям. По этой причине возможность изменять вязкость рассолов является одним из важнейших условий успешного глушения скважин. Эта задача решается путем ввода в растворы соответствующих реагентов-полимеров.

Так как рассолы с КТЖ содержат большое количество солей кальция, регулирование их вязкостных и фильтрационных показателей возможно только реагентами устойчивыми к действию двухвалентных катионов Са ++. К ним относятся крахмальные реагенты (при температурах до 100°С) и производные целлюлозы.

Из крахмальных реагентов наиболее широко применяется модифицированный крахмал. На рис 5.7. представлены зависимости вязкости и фильтрации рассола плотностью 1,40 – 1,60 г/см$^3$ от добавок крахмала. Причем, такое изменение показателей сохраняется после прогрева до 90-100°С. Время растворения модифицированного крахмала обратно пропорционально плотности рассола. При плотности 1,60 г/см$^3$ достаточно 2-3 часов. Такое растворение реагента объясняется объемом жидкой фазы. С ростом плотности ее количество снижается, что приводит к увеличению времени растворения.

Как правило, достаточно концентрации модифицированного крахмала до 1%. Дальнейшее увеличение добавок реагента незначительно влияет на изменение вязкости и фильтрации рассола, что свидетельствует об образовании низкопроницаемой фильтрационной корки.

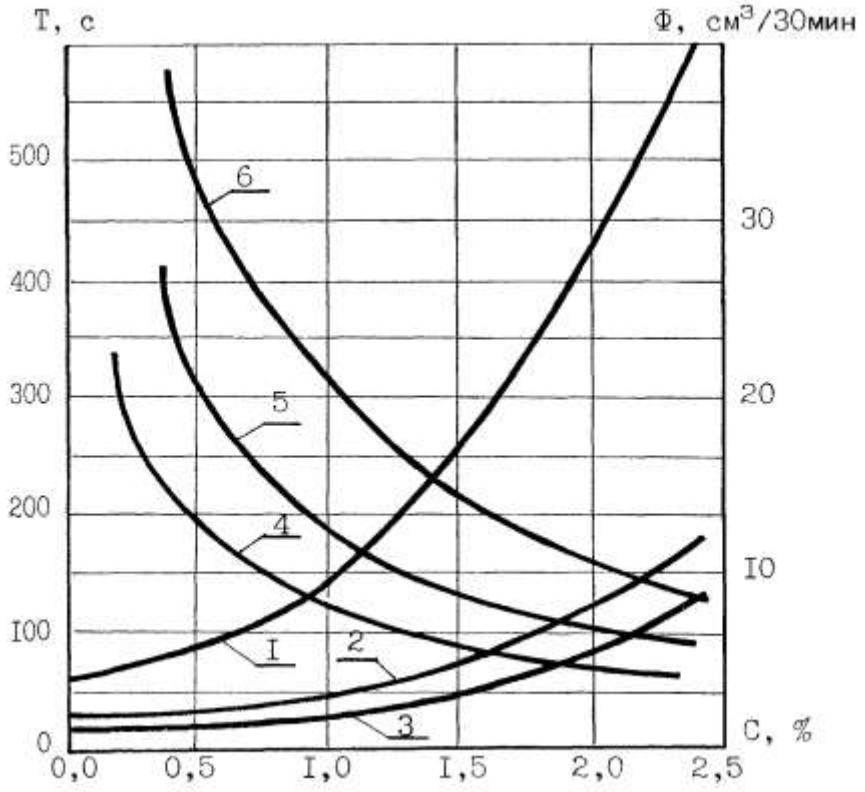



Рис. 5.6. Зависимость свойств рассолов различной плотности от добавки модифицированного крахмала

Т – условная вязкость:

1 – 1,60 г/см³; 2 – 1,50 г/см³; 3 – 1,40 г/см³

Ф – показатель фильтрации:

4 - 1,60 г/см³; 5 - 1,50 г/см³; 6 - 1,40 г/см³

Наиболее эффективными реагентами - регуляторами вязкости и фильтрации тяжелых рассолов являются реагенты из группы эфиров целлюлозы. Их добавки в рассолы на порядок меньше, чем модифицированного крахмала или сополимера винилсульфоната. Но основное преимущество этих реагентов - высокая термостойкость в кальцийнасыщенных рассолах. На рис. 5.7. показаны изменения вязкости и водоотдачи рассола плотностью 1,60 г/см$^3$, обработанного целлюлозными реагентами ОЭЦ, тилоза ЕНМ и, для сравнения, крахмалом, в зависимости от температуры. Растворы с добавками ОЭЦ (сульфацелл) и тилоза сохранили свои показатели при температуре 150°С.

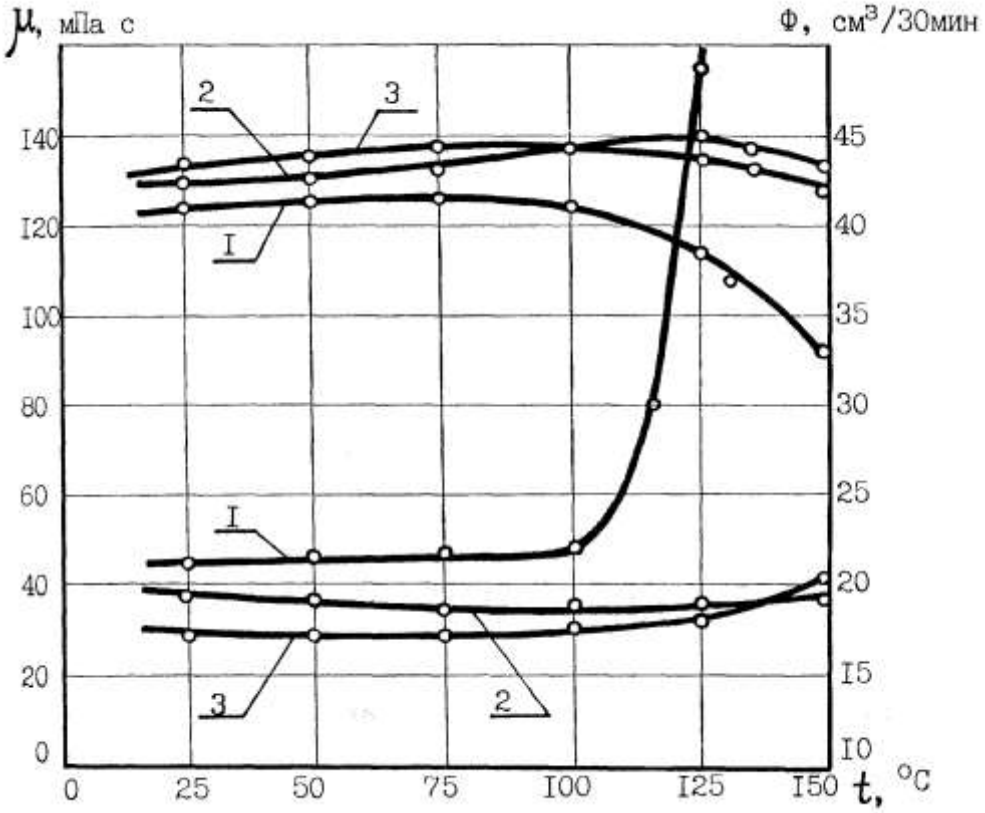



Рис. 5.7. Влияние температуры на свойства рассола из чистых солей плотностью 1,60 г/см³, обработанных реагентами – регуляторами технологических свойств

1,2,3 – вязкость рассола с добавкой модифицированного крахмала, ОЭЦ и TyIose EHM;

4,5,6 – показатель фильтрации соответственно.

## §3. Об использовании жидкостей на основе КТЖ при установке внутрискважинного оборудования

На месторождениях со сложными горно-геологическими условиями и большим содержанием в нефти сероводорода необходимо обеспечить высокую эффективность технологий ремонта и спуска внутрискважинного оборудования. К таким месторождениям относятся, в частности, Астраханское газоконденсатное и Тенгизское месторождения.

Краткий анализ технологии ремонта в скважинах Астраханского газоконденсатного месторождения (АГКМ) показал следующее. АГКМ характеризуется сложными горно-геологически-

ми условиями, наличием аномально высоких пластовых давлений и наличием высокого содержания сероводорода (до 30%) и углекислого газа. Эксплуатация скважин в этих условиях требует надёжной герметизации затрубного пространства и ингибирования внутренней поверхности насосно-компрессорных труб. Это достигается применением внутрискважинного оборудования (ВСО) фирмы "Камко". Для работы в условиях месторождения необходимы жидкости высокой плотности - от 1400 кг/м$^3$ до 1700 кг/м$^3$.

Технология установки ВСО на АГКМ практически одинакова и заключается в следующем. В среде бурового раствора производится перфорация эксплуатационной колонны диаметром 177,8 или 168,3 мм и тщательная очистка бурового раствора от шлама и продуктов перфорации. В качестве бурового раствора для вскрытия продуктивных каменноугольных отложений используется глинистый раствор, обработанный КССБ, крахмалом, NaOH и утяжелённый баритом. Параметры раствора: плотность - 1450 – 1600 кг/м$^3$, условная вязкость – 45-120 с, СНС = 3/10 ÷ 10/30 дПа, водоотдача – 0,5 - 6,0 см$^3$/30 мин, pH = 9÷11.

После работы скребком в зоне установки пакера и очистки бурового раствора поднимается бурильный инструмент и производится спуск ВСО. При спуске ВСО через каждые 500 м, начиная с 1500 м, обратной циркуляцией выполняются промежуточные промывки. После допуска на проектную глубину производится смена противовыбросового оборудования на фонтанную арматуру и обратной промывкой с противодавлением буровой раствор сменяется на воду. Обратная промывка осуществляется до чистой воды. Объём воды составляет 120 ÷ 300 м$^3$. Далее прямой промывкой закачивается 50 ÷ 70 м$^3$ воды с 0,5 ÷ 1% сульфонола, 50 ÷ 70 м$^3$ метанола с ингибитором коррозии. После этого производится запакеровка путём повышения давления в трубах.

Успешность таких операций составляет в среднем 63,6%, а время на освоение 46 суток. Следует отметить ещё один момент по заканчиванию скважин на АГКМ. Многие скважины, сдаваемые в эксплуатацию после спуска ВСО, через несколько месяцев вводились в консервацию и не эксплуатировались.

Наиболее распространённое осложнение при спуске ВСО - негерметичность пакера. В 30% случаев пакер при сдаче скважи-

ны считается герметичным, а затем при освоении скважины обнаруживалась его негерметичность.

Вторым по частоте осложнением является произвольная запакеровка. Его причиной является закупорка твёрдой фазой бурового раствора канала, соединяющего камеру храпового механизма и камеру подачи давления. Вследствие этого давление в камере храпового механизма равно атмосферному, а в камере, связанной с внутритрубным пространством, равно давлению столба бурового раствора. В результате этого создаётся перепад давлений, который на определённой глубине оказывается достаточным для срабатывания пакера. Это же явление, вероятно, лежит и в основе некачественной запакеровки, так как закупорка каналов может быть причиной неполной передачи давления, неполного выдвижения сухарей пакера и недостаточного уплотнения резинового элемента пакера.

Третьим по частоте осложнением является рассоединение температурного компенсатора. Этот вид аварии, по-видимому, связан с созданием в затрубном пространстве высоких давлений при отсутствии циркуляции. При этом может возникнуть на уровне пакера или компенсатора направленное вверх или вниз усилие, достаточное для срезания штифтов температурного компенсатора. Это косвенно подтверждается тем, что на Тенгизском месторождении при спуске ВСО в среде известково-битумного раствора этот вид аварий самый распространённый, что объясняется большими давлениями в затрубном пространстве, создаваемыми при переходе с бурового раствора на нефть**.** Повышение давления связано, как правило, с образованием непрокачиваемых пробок бурового раствора.

Анализ эффективности технологии установки ВСО на АГКМ позволяет сделать следующие выводы.

Основная причина значительного числа осложнений при установке ВСО заключается в технологии, предусматривающей его спуск в среде бурового раствора, утяжелённого баритом.

Осложнения вызываются следующими явлениями:

- расслоение бурового раствора и выпадение барита;
- трудное восстановление или полная потеря циркуляции;

- попадание твёрдой фазы во внутреннее пространство пакера и осложнение работы его механизмов;

- некачественный отмыв эксплуатационной колонны от глинистого раствора в некоторых случаях мог стать причиной негерметичности пакера.

Таким образом, выполненный анализ позволяет сделать следующие рекомендации по совершенствованию технологии установки ВСО:

- обеспечение высокого качества отмыва колонны за счет применения моющих жидкостей;

- использование буферных пачек для улучшения вытеснения бурового раствора при переходе на основную жидкость;

- применение гель-скребков после моющих жидкостей для лучшего вытеснения грязи из скважины;

- полная последующая смена бурового раствора на основную жидкость, обеспечивающую необходимое противодавление на пласт;

- использование основной жидкости без твердой фазы, обеспечив содержание в ней твердой фазы в количестве менее 0,01 %.

Обязательного выполнения последнего условия требуют и фирмы, производящие оборудование. Но в настоящее время, как показывает практика, в большинстве случаев спуск и ремонт внутрискважинного оборудования производится в среде утяжелённого глинистого раствора, содержащего в своём составе до 60 и более процентов твёрдой фазы.

Учитывая многолетний практический опыт работы специалистов на месторождениях с АВПД (Тенгизское, Оренбургское, Прибрежное), требующих обустройства скважин внутрискважинным оборудованием, для использования на АГКМ можно рекомендовать технологические жидкости без твердой фазы на основе комплекса тяжелых солей КАТЭЖ®(КТЖ-1600+), Преимущества составов на основе КАТЭЖ®(КТЖ-1600+) в сравнении с другими аналогами будут отмечены в следующих параграфах данной главы.

## §4. Характеристика комплекса тяжелых солей КАТЭЖ® (КТЖ-1600+)

Композиция **КАТЭЖ® (КТЖ-1600+)** представляет собой смесь легкосыпучего порошка и гранул белого или светло-серого цвета. Предназначена для приготовления тяжёлых технологических жидкостей без твердой фазы на водной основе, применяемых для глушения, перфорации и консервации нефтяных и газовых скважин.

Таблица 5.1

| Наименование показателя | КТЖ-1600+ | КТЖ-1600+Х* | КТЖ-1600+БС | КТЖ-1600+БР | КТЖ-1600+Р |
|---|---|---|---|---|---|
| Внешний вид | Гранулы и порошок белого или светло – серого цвета | Гранулы и порошок белого или светло – серого цвета | Смесь порошка и гранул от белого до желтоватого цвета | Жидкость прозрачная с желтоватым оттенком | Жидкость прозрачная с желтоватым оттенком |
| Плотность раствора концентрации С при 20°С, кг/м³, не менее | 1400-1900 С=46-79,3% | 1400-1600 С=10-50% | 1300-1400 С=46-60% | 1300-1400 | 1300-1600 |
| Показатель pH раствора, разбавленного 1:10, в пределах | 4-8 | 4-8 | 5-9 | 5-9 | 5-9 |
| Коррозионная активность раствора при 100°С, мм/год, не более | 0,125 | 0,125 | 0,125 | 0,125 | 0,125 |
| Температура кристаллизации, °С, не выше | -30 | -30 | -30 | -30 | -30 |
| Массовая доля нерастворимых веществ, % не более | 0,01 | 0,01 | 0,01 | - | - |
| Доля нерастворимых веществ, мг/л, не более | - | - | - | 50 | 50 |
| Массовое содержание ионов Ca2+, в % не более | - | - | 0,3 | 0,3 | не нормир. |

В зависимости от условий применения **КАТЭЖ** выпускается как в виде сухой солевой композиции (марки КТЖ-1600+; КТЖ-1600+Х и КТЖ-1600+БС), так и в жидком виде (марки КТЖ-1600+БР; КТЖ-1600+Р):

КТЖ-1600+ сухая солевая композиция для приготовления технологических жидкостей плотностью от 1400 кг/м³ до 1900 кг/м³;

КТЖ-1600+Х сухая солевая композиция для утяжеления раствора хлористого кальция плотностью 1300-1350 кг/м³;

КТЖ-1600+БС сухая солевая композиция для приготовления жидкости глушения бескальциевой плотностью 1,30-1,35 г/см$^3$;

КТЖ-1600+БР жидкость глушения бескальциевая;

КТЖ-1600+Р жидкость глушения.

Рассмотрим более подробно физико-технологические свойства растворов КАТЭЖ.

Растворы КАТЭЖ содержат минимальное количество твердой фазы по сравнению с другими технологическими жидкостями, менее 0,01%.

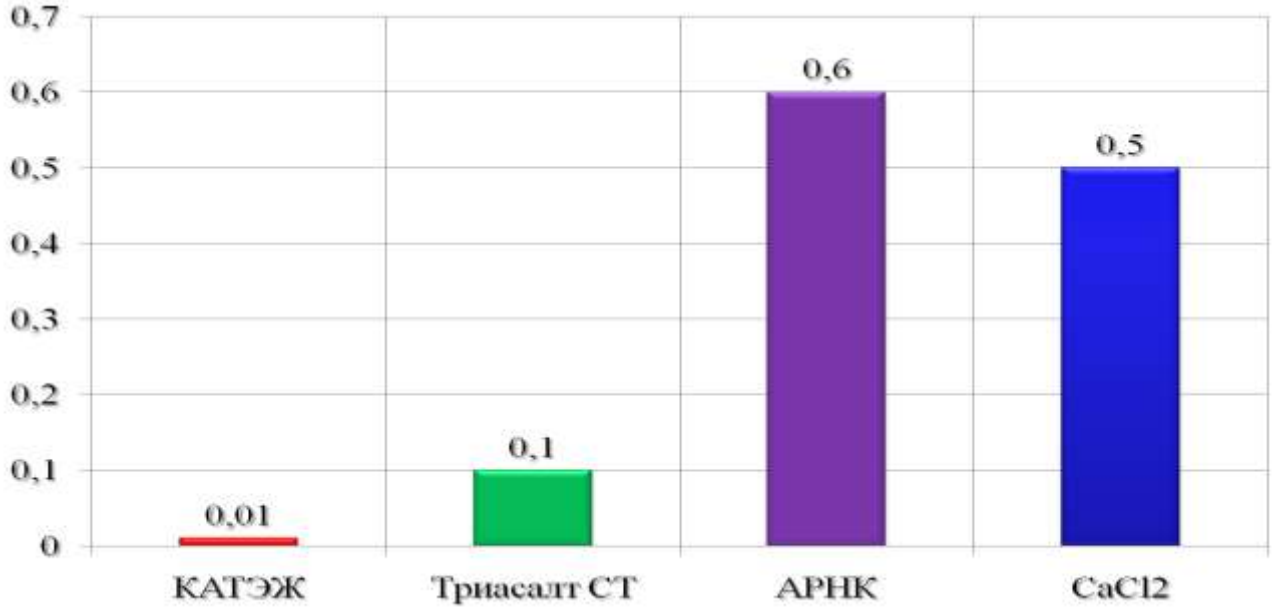



Рис.5.8. Содержание нерастворимых твердых частиц в растворах, %

На фото 5.1. можно визуально оценить чистоту растворов КАТЭЖ и нитрата кальция, которые испытывались на коррозионную активность.

| | |
|---|---|
| **Растворы на основе нитрата кальция (селитра)**<br><br>**Коэффициент восстановления проницаемости β=36-52%** | **Растворы на основе КАТЭЖ®**<br>**Коэффициент восстановления проницаемости β=96,4%** |

Фото 5.1. Образцы растворов после термостатирования в течение 72 часов.

За счет чистоты жидкости исключается кольматация продуктивного пласта твердой фазой. Вследствие чего восстановление проницаемости при освоении и выходе скважины на рабочий режим после ее ремонта достигает 98% (по данным комплексной проверки в НТЦ ОАО «Газпром» г.С-Петербург).

В растворах КАТЭЖ имеет место кислая реакция среды (4-8, для БР 5-9), что способствует коррозионной активности этих жидкостей.

В этой связи комплекс КАТЭЖ содержит добавки, снижающие коррозионную активность и позволяющие ее применять в скважинах с высокой температурой.

На рис. 5.9. представлен результат сравнительных испытаний коррозионной активности растворов КАТЭЖ, нитрата кальция разных производителей и бромида кальция. По графику несложно заметить что коррозионная активность раствора КАТЭЖ в разы меньше активности других испытуемых растворов.

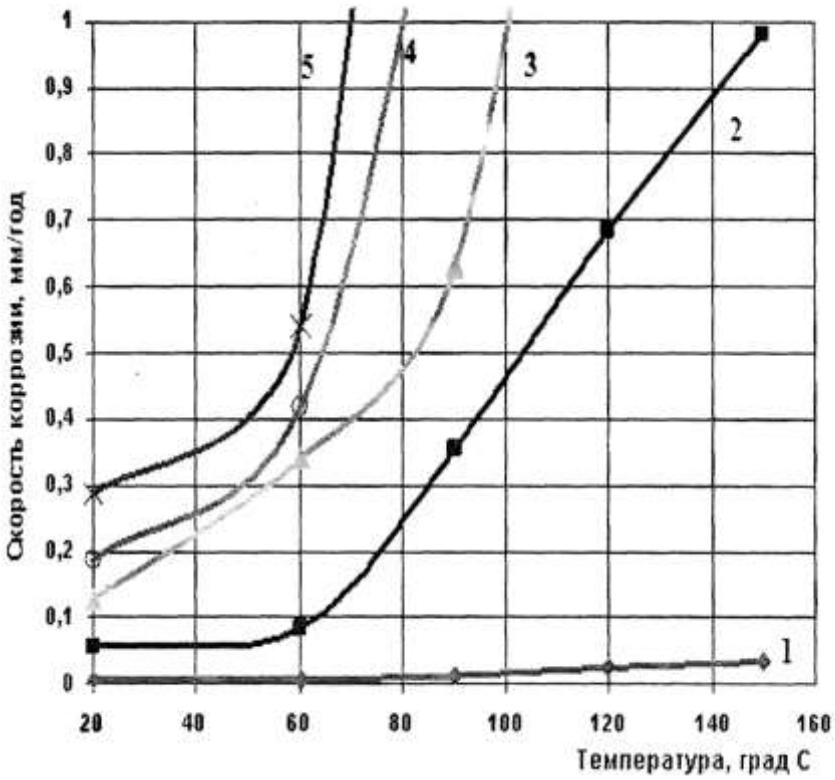



Рис. 5.9. Сравнительная коррозионная активность технологических жидкостей.

1 – раствор на основе КАТЭЖ (КТЖ-1600+)

2 – рассол на основе бромида кальция

3 – раствор нитрата кальция (селитры) (Норвегия)

4 - раствор нитрата кальция (селитры) (Китай)

5 - раствор нитрата кальция (селитры) (Россия)

Фото 5.2. Сравнительная коррозионная активность нитратов кальция и КАТЭЖ (КТЖ-1600+).

Кристаллизация растворов на основе КАТЭЖ представлена на рис. 5.10. Растворы торговой марки КАТЭЖ имеют низкую температуру кристаллизации, не выше -30°С, что позволяет их использовать в районах с пониженными температурами окружающей среды в зимний период.

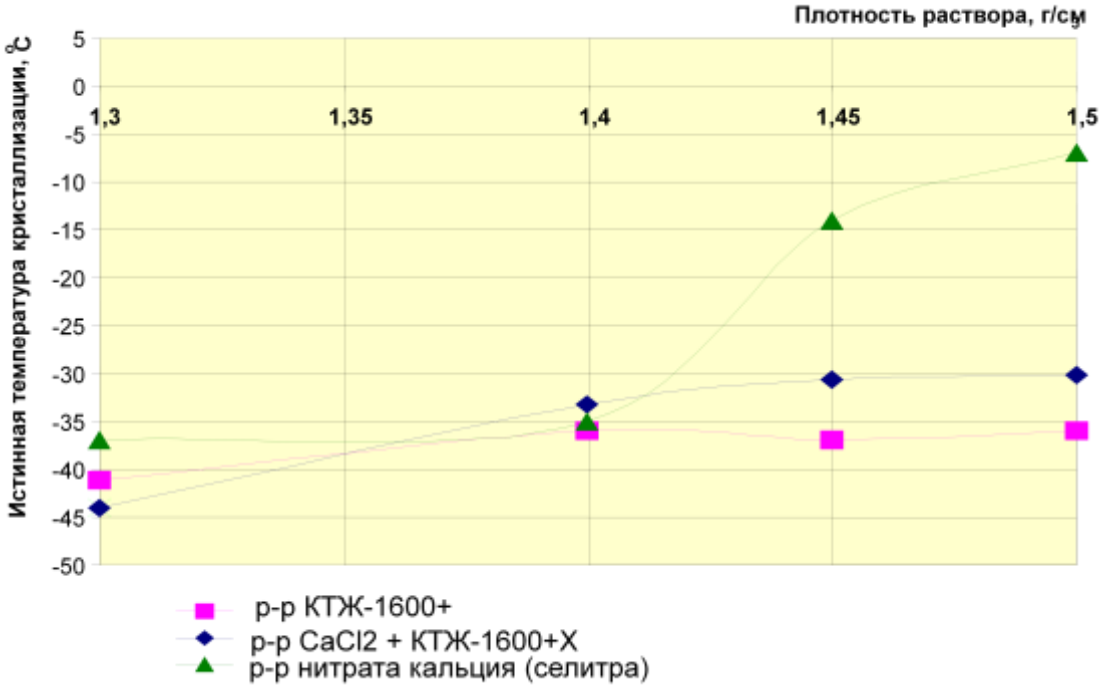



Рис. 5.10. Кристаллизация растворов КТЖ-1600+, раствора $CaCl_2$+КТЖ-1600+Х и раствора нитрата кальция (селитры)

Для борьбы с сероводородной агрессией в раствор КАТЭЖ (марки КТЖ-1600+) вводились добавки реагентов-поглотителей сероводорода при различных реакциях среды:

-уротропин
-оксаль
-бесорб
-СНПХ-1003
-санцид
-ТЭА
- $Ca(OH)_2$

Рассматривая результаты анализов, представленные на диаграмме на рис.5.11., можно сделать вывод, что независимо от щелочности солевых растворов, наиболее эффективными поглотителями сероводорода являются уротропин, ТЭА и санцид.

А при кислой реакции среды КАТЭЖ, применение реагента-поглотителя ТЭА обеспечивает раствор поглощающей способностью до 6 г/л.

При этом результаты испытаний показывают: высокую скорость поглощения сероводорода, порядка…..; необратимость поглощения $H_2S$, продукты реакции стабильны, не образуют осадков.

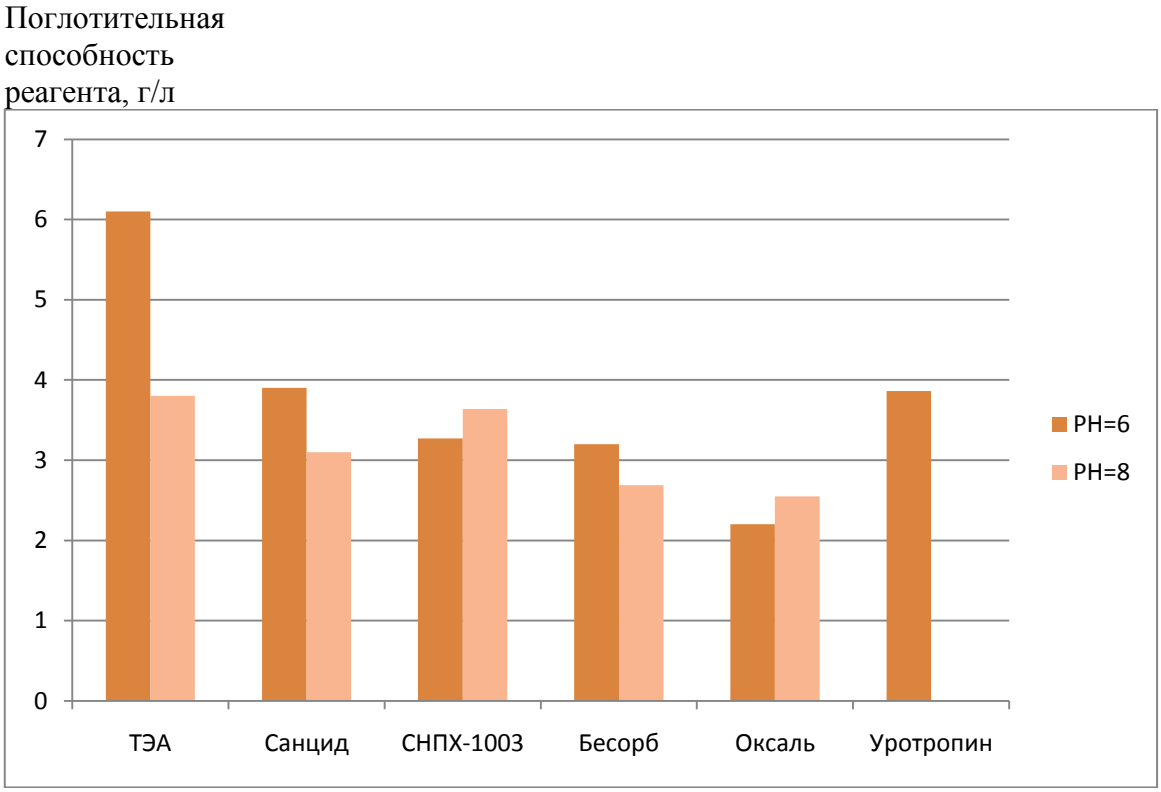


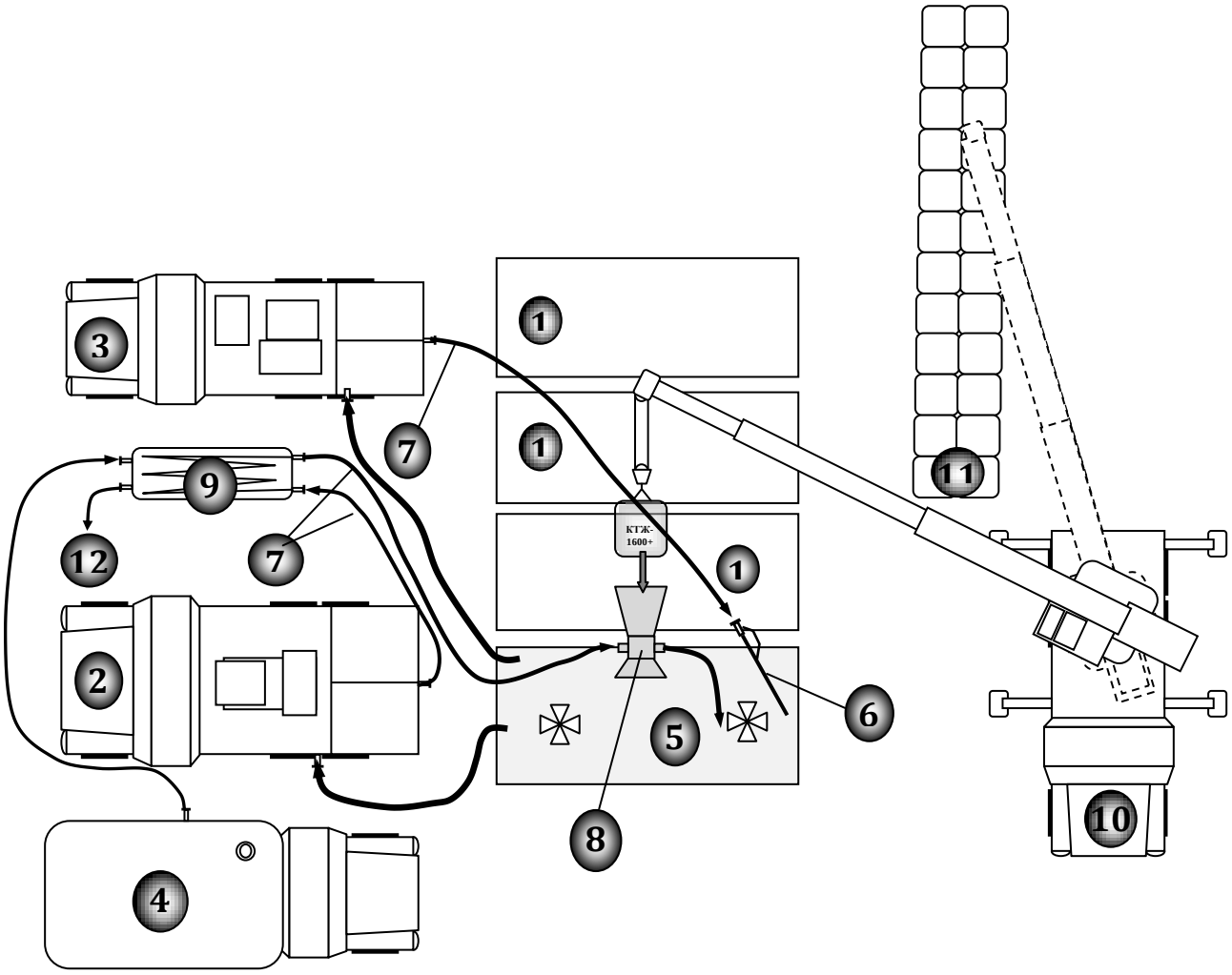

Рис. 5.11. Сравнительная характеристика реагентов-поглотителей сероводорода в растворах КАТЭЖ

## §5. Пример промыслового использования комплекса тяжелых солей КАТЭЖ® (КТЖ-1600+) на месторождениях ЯНАО для приготовления раствора плотностью 1,80 г/см$^3$

**5.1. Оборудование для приготовления раствора КТЖ 1600+ плотностью 1,80 г/см$^3$ в промысловых условиях.**

Приготовление требуемого объема раствора 150м$^3$ велось с использованием следующей спецтехники и оборудования (см. схему ниже):

Схема обвязки для приготовления раствора КТЖ-1600+




1 - емкости для хранения раствора (3 ед. по 40м$^3$),
2 - насосный агрегат ЦА-320,
3 - насосный агрегат АН-500,
4 - паровая передвижная установка (ППУ),
5 - емкость (смеситель) снабженная 2-мя лопастными перемешивателями,

6 - труба с насадкой высокого давления (пика),
7 - шланги высокого давления и шарниры,
8 - гидроворонка,
9 - теплообменник,
10 - автокран,
11 - заложение хим.реагентов КТЖ-1600+,
12 – конденсат водяного пара.

### 5.2. Рекомендации для приготовления раствора КТЖ-1600+ ( ρ=1,8г/см$^3$):

Перед приготовлением убедиться в достаточном перемешивании всего объема (включая мертвую зону) воды затворения. При необходимости иметь технические средства (труба с насадкой высокого давления) для размывания мест слеживания растворяемого реагента.

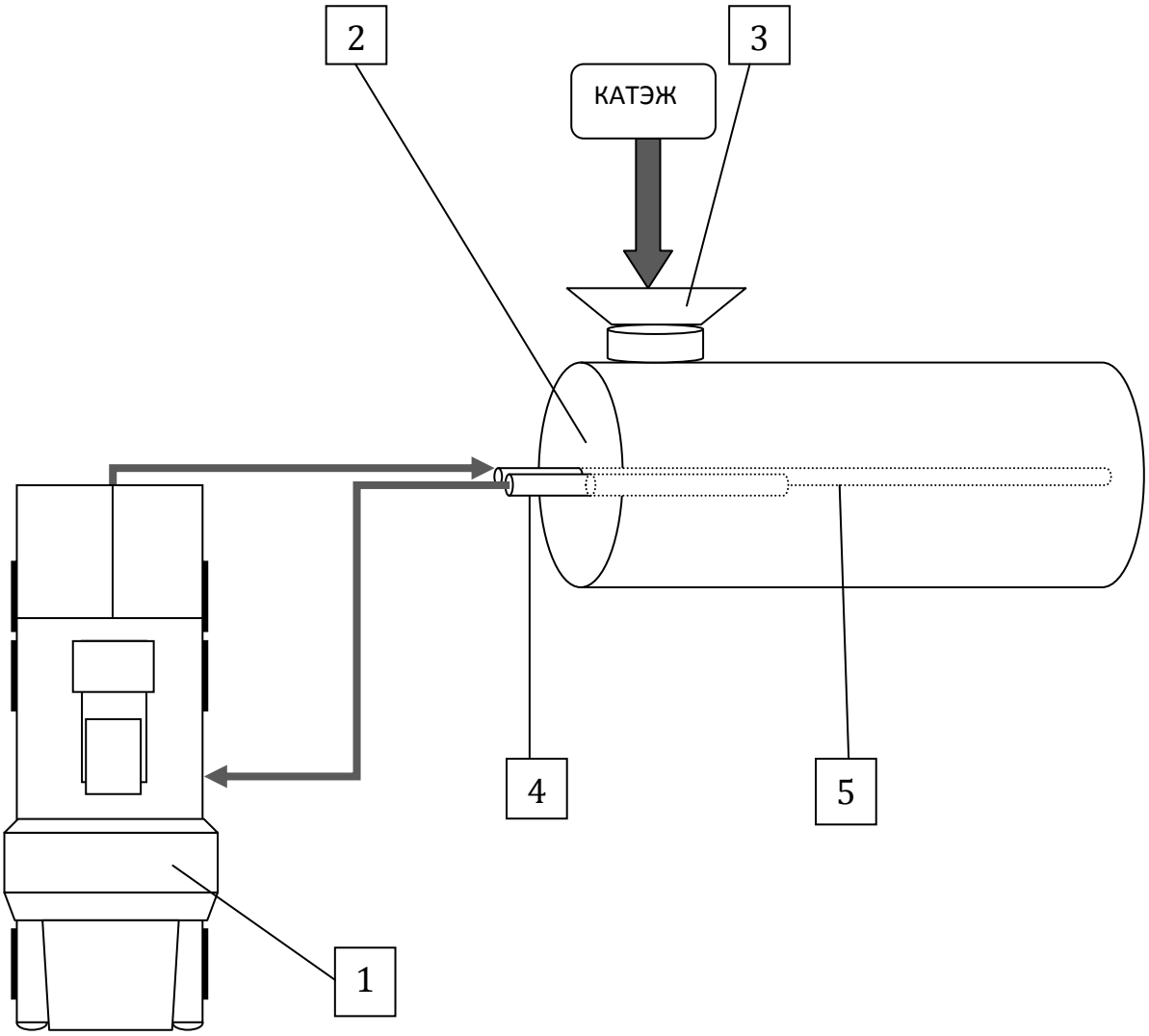
Ввод солевой композиции рекомендуется осуществлять как можно быстрее и без остановок, не допуская понижения температуры раствора менее +40ºС.

При низкой производительности устройств ввода хим.реагентов или остановках при растворении приготавливаемый раствор необходимо нагревать агрегатом ППУ через теплообменник.

Для эффективности растворения солевой композиции последующее утяжеление производить при температуре утяжеляемого раствора не ниже +40ºС.

Наиболее рациональная емкость (цилиндрической формы) для приготовления технологических жидкостей КТЖ-1600+ приведена на схеме ниже, в которой растворение и размыв композиции производится подачей агрегатом ЦА-320 в перфорированную трубу.

Схема с использованием цилиндрической емкости-смесителя для приготовления раствора КТЖ-1600+ плотностью ρ=1,80г/см$^3$




1- перекачивающий агрегат высокой производительности; 2 - емкость V=20-25м$^3$ для приготовления (смеситель); 3 – приемный бункер для введения солей; 4 – приемная труба; 5 – труба с выпускными отверстиями (направлены вниз!!!) для гидравлического перемешивания;

## 5.3. Фактический расход солевой композиции КТЖ-1600+ для приготовления 1 м$^3$ раствора плотностью 1,80г/см$^3$

Фактический расход соли определен отношением затраченной соли к получившемуся объему раствора в ходе каждого приготовления, данные представлены в табл.5.2..

Таблица5.2. Водно-солевое соотношение при приготовлении раствора КТЖ-1600+

| Номер приготовления | Кол-во воды, $м^3$ | Кол-во солевой композиции, тн. | Выход раствора, $м^3$ | Плотность при 20°С, $г/см^3$ | Фактический расход, $кг/м^3$ р-ра |
|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 8,6 | 24,940 | 18,7 | 1,808 | 1333 |
| 2 | 13,8 | 40,420 | 30,1 | 1,809 | 1343 |
| 3 | 13,9 | 40,420 | 30,2 | 1,804 | 1338 |
| 4 | 13,9 | 40,420 | 30,1 | 1,805 | 1343 |
| 5 | 11,8 | 34,400 | 25,7 | 1,800 | 1338 |
| 6 | 7,0 | 20,400 | 15,2 | 1,803 | 1342 |

Средний фактический расход для приготовления $1м^3$ раствора КТЖ-1600+ плотностью $1,80г/см^3$составил 1340 кг солевой композиции КТЖ-1600+(для плотности $1,8г/см^3$), что соответствует заявленному показателю.

Время, затраченное на приготовление раствора КТЖ-1600+ (ρ=1,80г/см3) в $V=150м^3$составило 90 часов.

## 5.4. Испытание раствора на совместимость с другими технологическими жидкостями и коррозионная активность

Таблица 5.3.

| Смесь | При температуре 27ºС | При температуре 93ºС |
|---|---|---|
| Р-р КТЖ-1600+ ( $\rho$ =1800 $кг/м^3$) +р-р хлористого кальция ($\rho$=1,35$г/см^3$) | совместим | совместим |
| Р-р КТЖ-1600+ ($\rho$ =1800 $кг/м^3$) + газовый конденсат($\rho$=0,8$г/см^3$) | совместим | совместим |
| Р-р КТЖ-1600+ ($\rho$ =1800 $кг/м^3$) + Жидк. глушения ТЖГ-1,8 ($\rho$=1,75$г/см^3$) | совместим | совместим |

## 5.5. Испытание раствора на коррозию при температуре 100°С

Таблица 5.4.

| № п/п | Испытуемый раствор | Коррозионная активность, мм/год | |
|---|---|---|---|
| | | 6 часов | 72 часа |
| 1 | КТЖ-1600+ ρ=1,80г/см$^3$ | 0,08 | 0,102 |

## §6. Бескальциевая соль марки КАТЭЖ® (КТЖ-1600+БС)

Масштабное использование кальциевых растворов глушения на основе хлористого кальция и нитрата кальция может иметь и негативные последствия в виде солеотлагающих ионов кальция, циркулирующих в системах добычи – подготовки – поддержания пластового давления.

Значительное снижение интенсивности отложений солей из попутно-добываемой и закачиваемой воды возможно только при решении вопроса о замещении кальциевых растворов глушения на бкскальциевые во всем диапазоне плотностей от 1,19 до 1,5 г/с, м$^3$.

Вместе с тем внедрение новых солей требует определенной подготовки и проработки вопроса совместимости новых солей с традиционными, оценке их коррозионной активности, влиянию на эффективность других реагентов, используемых в процессах добычи.

Тестирование комплекса тяжелых солей КАТЭЖ® (КТЖ-1600+БС) показало, что данная соль, представляющая собой смесь натриевых солей, гидрофобизирующей добавки и ингибитора коррозии соответствует всем требованиям, предъявляемым к растворам глушения в диапазоне плотностей от 1,19 до 1,5 г/с, м$^3$.

## 6.1. Расход комплекса солей КАТЭЖ® (КТЖ-1600+БС).

Зависимость расхода комплекса солей КАТЭЖ® (КТЖ-1600+БС) от плотности раствора в пресной воде при t=20°С приведена на рис. 5.12.

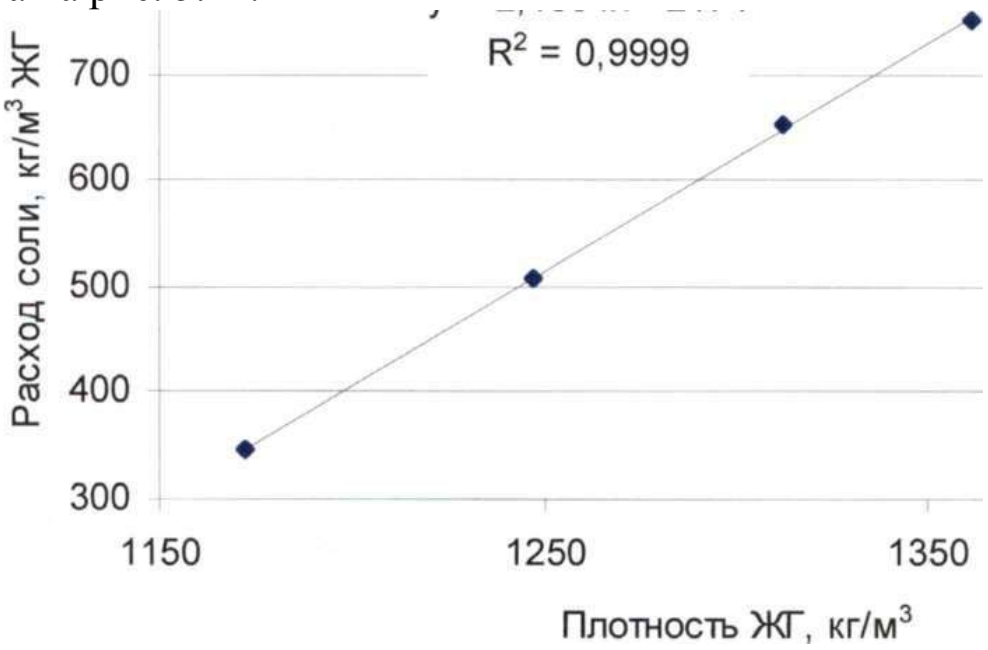



Рис.5.12.

Расчетный расход комплекса КТЖ-1600+БС для получения раствора плотностью 1,35 г/см$^3$ составляет 729 кг/м (см. таблица 5.5.).

Таблица 5.5.

| Плотность, г/см$^3$ | 1,20 | 1,25 | 1,30 | 1,35 |
|---|---|---|---|---|
| Расход соли, кг/м$^3$ | 406,5 | 514,0 | 621,5 | 729,0 |
| Расход воды, дм$^3$/м$^3$ | 789,6 | 732,3 | 675,1 | 617,9 |

## 6.2. Совместимость комплекса солей КАТЭЖ® (КТЖ-1600+БС) со стандартными растворами глушения.

Совместимость раствора соли КТЖ-1600+БС со стандартными жидкостями глушения проверена путем смешения в равных

объемных долях с растворами галита (плотностью 1,18 г/см$^3$), хлористого кальция (плотностью 1,35 г/см3), Триасалта-СТ (плотностью 1,48 г/см$^3$) (см. фото 5.3.).

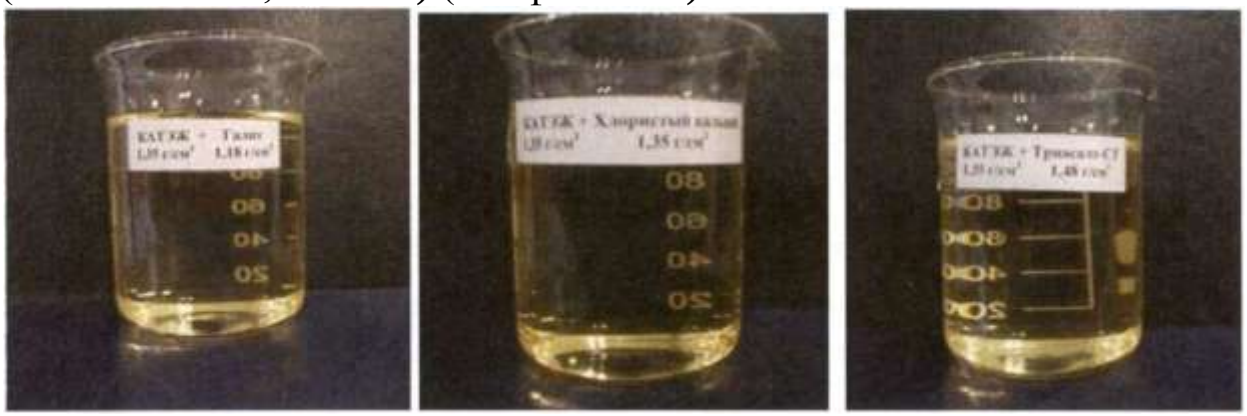


Фото 5.3.

Смешение раствора бескальциевого комплекса КТЖ-1600+БС плотностью 1,35 г/см$^3$ со стандартными растворами глушения не сопровождается эффектами высаливания и расслоения.

Наличие в составе раствора КТЖ-1600+БС катионов двухвалентных металлов проверена путем смешения в равных объемных долях с растворами глинокислоты (12:3) и 5%-ного раствора карбоната натрия.

Результаты теста приведены на фото 5.4 и 5.5.

Фото 5.4. - смесь с глинокислотой

Фото 5.5. - смесь с раствором карбоната натрия

Смешение раствора комплекса КТЖ-1600+БС с глинокислотой сопровождается помутнением раствора (несовместим). Смесь с раствором карбоната натрия сохраняет гомогенность (совместим).

## 6.3. Коррозионные испытания комплекса солей КАТЭЖ® (КТЖ-1600+БС)

Коррозионную агрессивность реагента КТЖ-1600+БС оценивали гравиметрическим методом – по потере веса образцов металла.

В результате коррозионных испытаний раствора установлено, что при температуре 90°С (наиболее агрессивные условия испытаний, соответствующие пластовой температуре большинства месторождений, например, ООО «РН-Юганскнефтегаз») раствор КТЖ-1600+БС плотностью 1,35 г/см$^3$ относится к слабоагрессивным средам и не требует дополнительного ингибирования от коррозии .

Таблица 5.6.

| № пп | Коррозионная агрессивность | Значение |
|---|---|---|
| 1 | За 24 часа, мм/год | 0,022 |
| 2 | За 48 часов, мм/год | 0,013 |
| 3 | За 72 часа, мм/год | 0,007 |

## 6.4. Кристаллизация раствора КТЖ-1600+БС

Температура начала кристаллизации раствора КТЖ-1600+БС плотностью 1,35 г/см$^3$ составила минус 30°С.

Замерзание раствора КТЖ-1600+БС плотностью 1,35 г/см$^3$ в отсутствии перемешивания – минус 27°С.

# ГЛАВА VI
# ВЫБОР СПОСОБА ВОССТАНОВЛЕНИЯ ПРОИЗВОДИТЕЛЬНОСТИ СКВАЖИН

Восстановление производительности скважин подразумевает, что эксплуатационные характеристики пласта в окрестности скважины ранее были каким-либо образом нарушены. В дальнейшем будут рассмотрены случаи снижения коллекторских свойств пласта в результате воздействия на него технологических жидкостей при заканчивании или ремонте скважин. Как правило, отрицательное воздействие жидкостей на продуктивный пласт недооценивается, а это приводит к значительному снижению дебитов скважин и увеличению сроков их выхода на режим после завершения работ.

Состав технологических жидкостей, длительность их воздействия и репрессия на пласт – основные факторы, которые определяют размер зоны проникновения жидкостей в пласт и степень снижения проницаемости в этой зоне. В большинстве случаев при заканчивании и глушении скважин в состав технологических жидкостей не вводятся необходимые добавки, обеспечивающие их совместимость с породой и флюидом пласта. Для таких жидкостей особенно важным становится длительность контакта с пластом. При выполнении текущих ремонтов время контакта обычно не превышает 5 суток, при заканчивании скважин время воздействия бурового раствора на пласт 3 – 7 суток, а иногда 20-30 суток. В течение такого длительного времени формируется значительная по размерам зона проникновения фильтрата с высокой степенью снижения проницаемости.

Влияние зоны загрязнения можно проследить на примере заканчивания двух скважин. Исходная информация по скважинам приведена в таблице 6.1. Продуктивные пласты вобоих случаях представлены песчаниками с глинистостью порядка 10%. Однако применявшиеся для их вскрытия полимерглинистые буровые растворы не содержат необходимых в таких случаях ингибиторов набухания глин и ПАВ, снижающих межфазное натяжение. Время воздействия бурового раствора на пласт составляют 6 и 50 суток в скв. 158 и 7115, соответственно.

Таблица 6.1.

| Исходные показатели | Скважина 158 | Скважина 7115 |
|---|---|---|
| Объект | ЮВ-1 | БС10-2-3 |
| Проницаемость пласта, мкм$^2$ | 0,142 | 0,800 |
| Пористость, д.ед. | 0,19 | 0,24 |
| Глинистость, д.ед. | 0,10 | 0,10 |
| Коэффициент анизотропии проницаемости | 2 | 2 |
| Радиус скважины, м | 0,108 | 0,108 |
| Радиус контура питания, м | 100 | 250 |
| Параметры бурового раствора | | |
| Тип | Глинистый(АКР) | Глинистый(АКР) |
| Плотность, г/см$^3$ | 1,1 | 1,13 |
| Фильтрация в нормальных условиях, см$^3$/30 мин | 5 | 6 |
| Время контакта раствора с пластом, сут. | 6 | 50 |
| Перфорация | | |
| Способ перфорации | Депрессия | депрессия |
| Тип перфоратора | ПКТ-89СМ | AJ-4″ |
| Плотность перфорации, отв/м | 10 | 13 |
| Глубина канала в мишени API, мм | 620 | 937 |
| Диаметр канала перфорации, мм | 10 | 13 |

Скважина 158 примечательна тем, что в ней проведено 4 замера ГДИ после перфорации, т.е. имеется возможность проследить жизнь сквадины в динамике. Потенциальный дебит скважины по результатам обработки КВД от 31 марта 2001 г. составил 351 м$^3$/сут. (депрессия 7 МПа). Непосредственно после перфорации в марте 2000 г. на скважине получен фонтан нефти дебитом 160 м$^3$/сут. (при той же депрессии). Т.е. зона ухудшенной проницаемости, образовавшаяся за 6 суток контакта бурового раствора с пластом, привела к снижению потенциального дебита скважины в 2 раза. По двум замерам КВД, проведенным в течение первого месяца после перфорации, скин-эффект был равен 5-6, через 5 или 11 месяцев он снизился до 3 и 1,5, соответственно. И только через год после вскрытия скважина какое-то время работала дебитом 349 м$^3$/сут. Таким образом, всего 6 суток контакта пласта с несовместимым буровым раствором привело к двукратному сни-

жению продуктивности скважины, а полная очистка образовавшейся зоны произошла через год.

В высокопроницаемом объекте БС10-2-3 (скв.7115) через сутки контакта с буровым раствором было обеспечено практически совершенное вскрытие, и по результатам исследовании испытателем пластов получен дебит 210 $м^3$/сут при депрессии 7 МПа. Учитывая осложнения, возникшие после 50 суток контакта объекта с буровым раствором, вторичное всерытие было выполнено высокоэффективным перфоратором Альфа-джет 4″ с плотностью перфорации 13 отв/м (размеры каналов по мишени API: диаметр 13 мм, глубина 0,937 м). Перфорация проведена совместно с гидродинамическими исследованиями. Дебит, полученный по ГДИ, составил 86 $м^3$/сут при депрессии 8,9 МПа. Коэффициент продуктивности скважины снизился в 3 раза. Известное утверждение о том, что в высокопроницаемом пласте, который легко очищается, можно не использовать совместимый с ним буровой раствор, нарушается при их длительном контакте. Даже применение в этом случае перфоратора с глубиной каналов 900 мм не позволило устранить негативное влияние значительной по размерам зоны проникновения фильтрата бурового расвора. Таким образом, для обоснованнолго выбора способа восстановления продуктивности скважины необходимо знать радиус проникновения технологических жидкостей в пласт. Кроме радиуса зоны, нужно знать степень снижения проницаемости в ней и каким-либо образом оценивать состояние пласта.

Автором разработана методика, позволяющая оценивать эффективность первичного и вторичного вскрытия, которая также может применятья дл оценки эффективности глушения скважин и различного вида обработок пласта (реагентной, кислотной и т.п.). Особенность методики в том, что в ней учитывается совместное влияние перфорации и образовавшихся в пласте зон, причем имеется возможность определять степень изменения проницаемости в зонах. Следует отметить, что проницаемость зон может быть любой, как значительно ниже исходной проницаемости пласта, так и выше (например, при кислотной обработке).

Для количественной оценки состояния пласта используется показатель ОП – отношение фактической продуктивности сква-

жины к ее потенциальной продуктивности, который при стационарной фильтрации вычисляется по общеизвестной формуле, приведенной на странице 102, формула 2.9.

Скин-эффект S при первичном вскрытии рассчитывается по формуле:

$$S = S_1 = (1/\beta_1 - 1) \cdot Ln\left(\frac{R_1}{Rc}\right) \quad (6.1)$$

При вторичном вскрытии на депрессии:

$$S = S_2 = S_1 + Sn/\beta_1 \quad (6.2)$$

При вторичном вскрытии на репрессии:

$$S = S_3 = (1/\beta_1 - 1)Ln\left(\frac{R\phi}{Rc}\right) + (1/\beta_2 - 1/\beta_1)Ln\left(\frac{R_2}{Rc}\right) + Sn/\beta_2$$
(6.3)

где

*Sn* – псевдоскин-эффект перфорации, рассчитывается на основании полуаналитических зависимостей Каракаса и Тарика;

$R_1$ – радиус проникновения фильтрата бурового раствора; $\beta_1$ – коэффициент восстановления проницаемости пласта при воздействии бурового раствора;

$R_\phi$ – радиус зоны проникновения жидкости перфорации; $\beta_2$ – коэффициент восстановления проницаемости пласта при воздействии жидкости перфорации;

$R_2$ – суммарный радиус зоны проникновения фильтрата бурового раствора и жидкости перфорации.

Радиус зоны проникновения фильтрата бурового раствора в пласт определяется по следующей формуле:

$R_1=R_c(1+2VT_1/(mR_c))^{0,5}$ (6.4)

Где V – скорость фильтрации бурового раствора в пласт, м/с; $T_1$ – время контакта фильтрата бурового раствора с пластом, с; m – пористость пласта.

Радиус проникновения жидкости перфорации или глушения рассчитывается на основании решения нестационарной задачи о поршневом вытеснении одной вязкой жидкости другой без учета их диффузного перемешивания, которая в итоге сводится к нелинейному дифференциальному уравнению, решаемому численно. Суммарный радиус ($R_2$) зоны проникновения жидкостей при первичном и вторичном вскрытии определяется по формуле:

$$R_2 = (R_ф^2 + R_1^2 - R_c^2)^{0,5} \qquad (6.5)$$

Степень снижения проницаемости характеризуется коэффициентом восстановления проницаемости, который может определяться экспериментально или рассчитываться определенным образом. В работах Пенькова А.И. с соавторами приведена формула для расчета коэффициента восстановления проницаемости ($\beta$), полученная при анализе большого объема экспериментальных данных по фильтрации наиболее распространенных буровых растворов в различных условиях и обеспечивающая широкий диапазон применения предлагаемой методики. Коэффициент $\beta$ зависит от проницаемости, пористости, глинистости пласта, депрессии при освоении, радиуса проникновения жидкости в пласт, ее динамического апряжения сдвига и специальных свойств жидкости: межфазного натяжения на границе жидкость-нефть, краевого угла смачивания и показателя увлажняющей способности. Специальные свойства жидкостей известны не всегда. В этом случае, используя средние значения неизвестных параметров, можно получить приближенную оценку, которая затем уточняется по результатам геофизических и гидродинамических исследований.

Используя разработанную на основе предложенной методики компьютерную программу, можно оценивать практически любые варианты состояния пласта после первичного и вторичного вскрытия, глушения, различных обработок. Для того, чтобы при расчете ограничить число вариантов и исключить неэффективные, предлагается следующая схема выбора способа восстановления продуктивности скважин.

***1. Выявление неиспользованных резервов базовой технологии вторичного вскрытия.***

1.1 Определение необходимости увеличения плотности перфорации.

Вычисляются потенциальные возможности базового перфоратора – величина ОП в чистом пласте , зависящая только от плотности перфорации, размеров каналов, фазировки отверстий и анизотропии проницаемости пласта.

Если ОП ≥ 1, т.е. обеспечивается совершенство вскрытия в чистом пласте, то увеличение плотности перфорации не имеет смысла, поскольку при этом ОП возрастает незначительно и не приводит к радикальному изменению ситуации.

Если ОП < 1, то определяется новая (минимально допустимая) плотность перфорации, при которой ОП≥ 1. Затем оценивается состояние пласта с зоной загрязнения при новой плотности перфорации.

1.2. Определение необходимости увеличения депрессии при освоении.

В ряде случаев для очистки зоны достаточно увеличить депрессию при освоении до максимально допустимой.

Если в базовой технологии депрессия при освоении ниже максимально допустимой, то необходимо провести расчет для максимальной депрессии.

Если в результате предыдущих расчетов не удалось получить необходимое значение ОП (например, 0,9 или 1), то необходимо перейти к следующему этапу.

***2. Выбор технологии повторной перфорации.***

При расчете использовались следующие средние (для АКР) характеристики: коэффициент межфазного натяжения на границе фильтрат-нефть, равный 36 мн/м, краевой угол смачивания 100º и показатель увлажняющей способности 0,07 м/ч. Результаты расчетов приведены в таблице 6.2.

Таблица 6.2.

| Скважина | Время контакта, сут. | Радиус зоны загрязнения, м | Депрессия при освоении, МПа | Коэффициент восстановления проницаемости, д.ед. | ОП |
|---|---|---|---|---|---|
| 158 | 6 | 0,59 | 7 | 0,16 | 0,44 |
| 7115 | 1 | 0,25 | 7 | 0,87 | 0,98 |
| | 50 | 1,60 | 7 | 0,06 | 0,16 |
| | | 1,60 | 9 | 0,11 | 0,27 |

С ростом времени контакта бурового раствора с пластом радиус проникновения его фильтрата увеличивается, иногда значительно. Геофизические исследования ряда скважин показали хорошее совпадение расчетного и фактического значений радиуса проникновения фильтрата полимерглинистых буровых растворов. Относительная погрешность не превышает 10%. Поэтому значения радиусов, полученные для рассматриваемых скважин, можно считать достаточно точными.

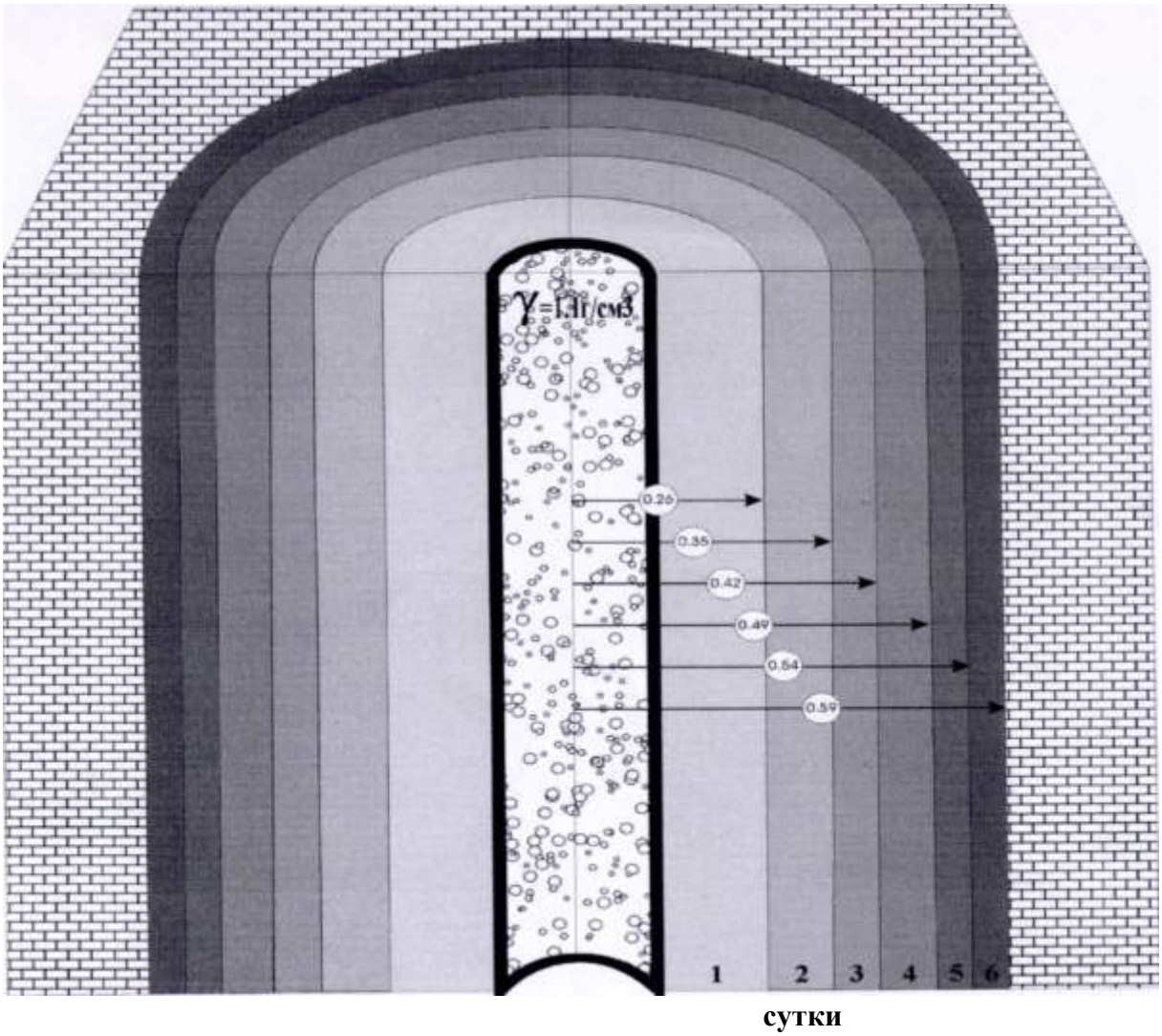



Рис. 6.1 Изменение радиуса зоны загрязнения во времени

В скважине 158 за 6 суток контакта радиус зоны загрязнения составляет 0,59 м и расчетная величина ОП =0,44 (депрессия при

освоении 7 МПа), т.е. потери продуктивности – 56%. На рис. 6.1. и 6.2. приводятся изменения расчетного радиуса зоны загрязнения буровым раствором и, соответственно, потери продуктивности в течение 6 суток (с интервалом в 1 сутки).

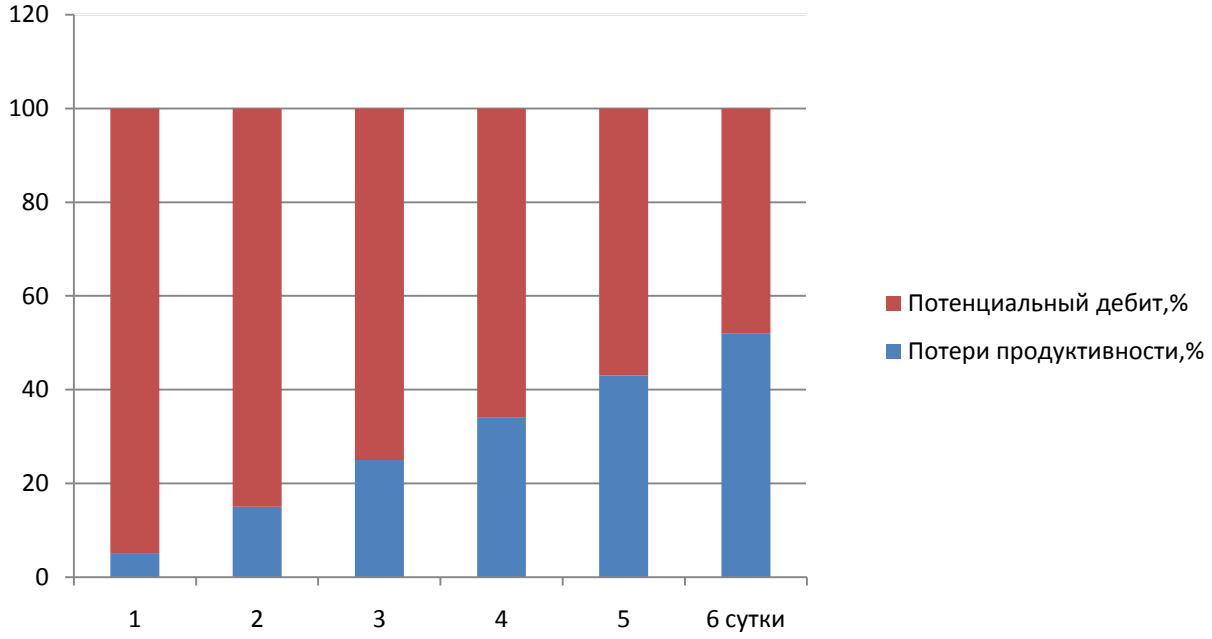



Рис.6.2. Потери продуктивности по времени контакта бурового раствора с породой

В качестве примера рассмотрена еще одна скважина, где не был полученный ожидаемый дебит. При вскрытии объекта БС10-2-3 (скв. 7115) через сутки было обеспечено практически совершенное качество первичного вскрытия и по результатам исследования испытателем пластов получен дебит жидкости 210 м$^3$/сут при депрессии 7 МПа. Ожидаемый потенциальный дебит скважины в этом случае, по расчету равен 214 м$^3$/сут. За 50 суток, временем нахождения объекта под раствором, радиус зоны загрязнения вырос с 0,25 м до 1,6 м и коэффициент восстановления проницаемости снизился в 14,5 раз. Величина ОП составляет лишь 16 %, а ожидаемый дебит – 34 м$^3$/сут.

Поскольку в обеих скважинах кривые восстановления давления не регистрировались в открытом стволе и скин-фактор не определялся, в дальнейших расчетах будут использованы полученные данные без уточнения.

Таким образом, по результатам оценки эффективности первичного вскрытия можно сделать заключение о недопустимости длительного контакта пластов с повышенной глинистостью и буровых растворов АКР без добавления ингибиторов глин и ПАВ.

*Оценка эффективности вторичного вскрытия.*

За счет использования высокоэффективного перфоратора можно создать очищающиеся каналы, выходящие из зоны загрязнения, и получить ожидаемый дебит в 1,8 раза выше, чем сразу после перфорации. При полной очистке пласта (отсутствует зона проникновения фильтрата бурового раствора) величина ОП = 1,11, S = -0,68 и ожидаемый дебит будет равен 390 $м^3$/сут.

Следовательно, анализируя полученные результаты, приходим к выводу, что потери продуктивности в процессе бурения могут быть скомпенсированы посредством правильного выбора технологии вторичного вскрытия. Снимались и обрабатывались КВД, результаты которых можно использовать для сравнения с расчетными данными. Во всех случаях депрессия на пласт составляла порядка 7 – 9 МПа.

Что касается скважины 7115, учитывая осложнения, возникшие после 50 суток контакта объекта с буровым раствором, вторичное вскрытие проводилось перфоратором Альфа-джет 4″ с плотностью перфорации 13 отв/м (размеры каналов по мишени API: диаметр 13 мм, глубина 0,937 м). По расчету, максимальное значение ОП при наличии зоны загрязнения с характеристиками, определенными при оценке эффективности первичного вскрытия, равно 0,34 и, следовательно, ожидаемый расчетный дебит составит 73 $м^3$/сут при депрессии 7 МПа. Это в три раза ниже дебита в 210 $м^3$/сут, полученного через сутки после первичного вскрытия. Использование высокоэффективного перфоратора в этом случае не позволило устранить негативное влияние фильтрата бурового раствора. Перфорация проведена совместно с гидродинамическими исследованиями. Полученный дебит по ГДИ составил 86 $м^3$/сут, при депрессии 8,9 МПа. При полной очистке пласта (отсутствие зоны загрязнения) величина ОП = 1,25 и ожидаемый дебит равен 267 $м^3$/сут.

Фактически по ИПТ был получен дебит жидкости 210 $м^3$/сут при депрессии 7МПа. Расчет для этой депрессии дал следующие

результаты: потенциальный дебит 214 $м^3$/сут, значение ожидаемого дебита по истечении 50 суток – это 34 – 38 $м^3$/сут (ОП = 0,16 – 0,18), максимальное значение при наличии зоны – 115 $м^3$/сут и в чистом пласте – 267 $м^3$/сут. Фактическое значение дебита соответствует минимальному расчетному, т.е. при расположении перфорационных каналов глубоко в зоне загрязнения, они слабо очищаются.

Наличие значительной по величине зоны проникновения фильтрата бурового раствора с низкой проницаемостью не позволяет устранить ее влияние даже с помощью перфораторов, пробивающих в пласте каналы метровой глубины. В этой скважине, в отличие от предыдущей, дальнейшая эффективная очистка пласта без дополнительных методов интенсификации маловероятна.

*В основу выбора технологии повторной перфорации* положена разработанная ранее теоретически обоснованная и практически подтвержденная методика оценки эффективности первичного и вторичного вскрытия нефтенасыщенных пластов по показателю ОП. Предлагаемая методика выбора позволяет расчетным путем определить эффективность таких способов восстановления продуктивности, как повторная перфорация, реагентная обработка ПЗС и комплексная обработка, совмещающая два предыдущих способа. Выбор осуществляется поэтапно следующим образом.

***Этап 1. Оценка состояния пласта.*** Выполняется оценка эффективности применявшихся технологий первичного и вторичного вскрытия, при которой рассчитываются радиусы проникновения технологических жидкостей в пласт за время их контакта, коэффициенты восстановления проницаемости, потенциальные возможности перфоратора (ОП в чистом пласте при отсутствии зоны загрязнения), величина ОП после первичного и вторичного вскрытия; полученные результаты сопоставляются с результатами ГДИ, если они проводились, и корректируются соответствующим образом.

В качестве примера были сопоставлены фактические и расчетные данные по скважине 158, где в течение года проводились гидродинамические исследования на неустановившемся режиме (снимались КВД). По данным КВД определена потенциальная гидропроводность пласта и потенциальный дебит скважины при

депрессии 7 МПа, который равен 351 $м^3$/сут. В результате расчетов определен радиус проникновения фильтрата бурового раствора 0,6 м, коэффициент восстановления проницаемости в этой зоне 0,16 и ОП после первичного вскрытия 0,44. Тогда дебит после первичного вскрытия равен 154 $м^3$/сут. Фактически непосредственно после перфорации дебит был равен 160 $м^3$/сут., т.е. каналы перфорации еще не очищены от породы. Расчет эффективности после вторичного вскрытия показал, что потенциальные возможности перфоратора (ОП в чистом пласте) 1,03, т.е. он обеспечивает совершенство вскрытия, и максимальный дебит при отсутствии зоны равен 362 $м^3$/сут. При наличии зоны и каналов перфорации ОП зависит от степени чистоты каналов перфорации. В начальный момент, когда работает не вся длина канала, дебит равен 204 $м^3$/сут, и при полностью очистившихся каналах – дебит равен 277 $м^3$/сут. Фактически через два месяца дебит скважины был равен 244 $м^3$/сут, через 6 мес. – 288 $м^3$/сут и через год скважина какое-то время работала с дебитом 349 $м^3$/сут. Т.е. расформирование скважины началось через 6 месяцев после пуска скважины.

***Этап 2. Повторная перфорация.*** Оценивается возможность устранения последствий заканчивания за счет повторной перфорации.

Рассмотрим использование предлагаемой методики на конкретном примере. Расчет выполнен для нефтенасыщенного пласта с проницаемостью 0,04 $мкм^2$, пористостью 0,17, глинистостью 0,1. Пластовая температура равна 80ºС. Коэффициент анизотропии проницаемости – отношение горизонтальной проницаемости к вертикальной – равен 5. Радиус скважины 0,108 м, радиус контура питания 250 м. Депрессия при освоении 7 МПа – минимальное значение из интервала, рекомендуемого для нефтенасыщенных пластов с проницаемостью ниже 0,1 $мкм^2$, при котором происходит наиболее полная очистка каналов перфорации.

Первичное вскрытие проводится на полимер-глинистом буровом растворе, который при 20ºС имеет следующие параметры: фильтратоотдача – 6 $см^3$/30 мин, межфазное натяжение на границе фильтрат – нефть – 42 мн/м, краевой угол смачивания - 95º и показатель увлажняющей способности – 0,059 м/ч. Время контак-

та бурового раствора с пластом 6 сут. – случай, часто встречающийся на практике, т.к. считается, что при этом не происходит резкого снижения продуктивности скважины. Оценка состояния пласта после вторичного вскрытия при депрессии и репрессии на пласт, показала, что такое снижение возможно, например, при следующих технологиях вторичного вскрытия.

Технология 1 – перфорация при депрессии на пласт с использованием малогабаритного перфоратора (Link 1 11/16″), у которого фазировка отверстий 90º, плотность перфорации 12 отв/м, глубина каналов перфорации в пласте 220 мм, диаметр 10 мм.

Технология 2 – перфорация при репрессии на пласт с использованием перфоратора устаревшей конструкции, у которого фазировка отверстий 90º, плотность перфорации 12 отв/м, глубина каналов перфорации в пласте 245 мм, диаметр 10 мм, жидкость перфорации – водный раствор хлористого кальция, репрессия при перфорации 2 МПа, время контакта 1 сутки.

Результаты оценки эффективности этих технологий приведены в таблице 6.3. Их эффективность очень низка: потери продуктивности составляют 93 и 96%.

Таблица 6.3.

Величина ОП после перфорации и при различных способах восстановления продуктивности

| k, мкм$^2$ | Время контакта, сут. | Радиус проникнов. фильтрата, м | Коэф. восстан. прониц., д.ед. | Величина ОП | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | Базовая технология плотность перфорации, отв/м | | Повторная перфорация L=665 мм | Реагент обработка |
| | | | | 12 | 20 | | |
| Технология 1 – перфорация при депрессии | | | | | | | |
| 0,040 | 6 | 0,608 | 0,03 | 0,07 | 0,11 | 0,76 | 0,81 |
| Технология 2 – перфорация на репрессии | | | | | | | |
| 0,040 | 7 | 0,81 | 0,029 | 0,04 | 0,05 | 0,06 | 0,82 |

Оценим эффективность следующих вариантов повторной перфорации: увеличение плотности перфорации и повторная перфорация с увеличением глубины проникновения каналов в пласт. При наличии большой зоны проникновения жидкостей в пласт повторная перфорация проводится при депрессии. Результаты расчетов при увеличенной плотности перфорации (20 отв/м)показали, что в обоих случаях это не приводит к существенному росту величины ОП, которая изменяется от 0,05 до 0,11 (см. табл. 6.3). Увеличение глубины каналов в пласте за счет использования полногабаритных перфораторов в случае перфорации при депрессии (технология 1 в табл.6.3) дает достаточно высокий результат ОП =0,76 и может рекомендоваться для восстановления продуктивности.

Для технологии 2 (см. табл.6.3) повторная перфорация с увеличением глубины каналов перфорации имеет невысокую эффективность (ОП=0,06). В этом случае возможно использование реагентной или комплексной обработки.

***Этап 3. Реагентная обработка ПЗС.*** Эффектиность реагентной обработки оценивается при следующих предположениях: химически активный состав закачивается в объеме, достаточном для полной обработки зоны загрязнения, в результате которой в ней практически восстанавливается проницаемость; в состав обязательно вводятся реагенты, значительно снижающие межфазное натяжение на границе фильтрат – нефть, без которых обработка не будет эффективной. В таблице 6.3. приведены результаты расчета эффективности реагентной обработки: ОП=0,81-0,82, т.е. для технологии 2 рекомендуется проведение реагентной обработки.

Состав для обработки подбирается в каждом конкретном случае индивидуально в зависимости от состава породы и причин снижения проницаемости. Наиболее вероятными причинами снижения проницаемости в зоне проникновения фильтрата являются кольматация твердой фазой бурового раствора и мигрирующими глинами (каолинит, хлорит), образование водного барьера. Существуют общие рекомендации по устранению нарушений такого типа:

- водный барьер пытаются устранить снижением поверхностного натяжения между водой и нефтью или газом путем введения ПАВ и спиртов в комплексе с кислотой;

- удаление и диспергирование мигрирующих глин производится глинокислотой, состав которой зависит от минералогического состава породы пласта.

Гораздо более сложно устранить возникшие после воздействия полимерного бурового раствора органоминералогические кольматирующие образования, которые являются результатом адсорбции отрицательно заряженных участков полимерных цепей на положительно заряженных участках ребер глинистых частиц, мигрирующих в пласте или образующих цемент песчаных пород.

Лабораторные исследовния показали, что глинокислотные и солянокислотные растворы не эффективны для растворения полимерно-глинистых кольматирующих образований. Необходимо подобрать составы, способные переводить адсорбированный полимер в воднорастворимую и затем в водную фазу. В результате лабораторных исследований были подобраны следующие реагенты: пероксокарбонат натрия, гидрокарбонат натрия, персульфат натрия и бисульфит натрия.

В случаях, когда зона проникновения жидкостей в пласт достаточно велика, рекомендуется совмещать повторную перфорацию при репрессии на пласт высокоэффективным перфоратором с реагентной обработкой. Параметры обработки (объем жидкости, состав, время выдержки) рассчитываются.

В ряде случаев введение в пласт больших объемов жидкости на водной основе противопоказано и тогда наиболее эффективным способом восстановления продуктивности скважины является гидроразрыв пласта (ГРП).

***Этап 4. Гидроразрыв пласта.*** Гидроразрыв пласта - достаточно сложный процесс, требующий значительных материальных и трудовых затрат, которые должны компенсироваться существенным ростом потенциальной продуктивности скважины. При ГРП технологические жидкости нагнетаются с высокими скоростями (как правило более 3 $м^3$/мин), образуя трещины в породе, которые затем заполняются естественным (песок) или искусст-

венным (проппант) расклинивающим материалом. Эффективность проведенного ГРП зависит, главным образом, от длины и ширины закрепленной трещины, а также от проницаемости упаковки расклинивающего материала в трещине. Кроме того, необходимо выполнение ряда требований, обеспечивающих успешное проведение операции ГРП. Прежде всего осуществляется предварительный отбор скважин по следующим признакам: расстояние до ближайшей водонагнетательной скважины не менее 500 м (если используется режим ППД), расстояние по вертикали до пласта, содержащего воду, более 10 м, обводненность скважины менее 25%, хорошее качество цементирования. Предварительный отбор продуктивных пластов проводится по следующим признакам: эффективная мощность от 4 до 20-25 м, число одновременно обрабатываемых пропластков не более 3, предпочтительнее проницаемость менее 0,03 мкм$^2$, значительный запас пластовой энергии. Затем проводятся дальнейшая детальная оценка состояния пласта и скважины и проектирование процесса ГРП, включающее в себя выбор жидкости, расклинивающего материала и расчет режимных параметров процесса.

# Г Л А В А VII
# ЖИДКОСТИ ДЛЯ ГИДРОРАЗРЫВА ПЛАСТОВ. РАСКЛИНИВАЮЩИЕ МАТЕРИАЛЫ

В настоящее время при гидроразрыве пластов (ГРП) используется множество видов жидкостей-песконосителей, что связано с разнообразием условий в скважине (температура, давление, глубина, проницаемость, пористость и тип коллектора). Учитываются также планируемая производительность скважины и проводимость трещины, стоимость жидкости, затраты на ее приготовление и проведение обработки, трудности освоения скважины после ГРП, технологические возможности (прочность обсадной колонны и НКТ, производительность и мощность насосного оборудования).

Для транспортирования и размещения расклинивающего агента в трещине применяются следующие системы:

- жидкости на водной основе (вода, рассол, водно-спиртовые растворы, водные растворы кислот, загущенные жидкости на водной основе и сшитые водные системы);
- жидкости на углеводородной основе (нефть и нефтепродукты, загущенные углеводородные системы, сшитые углеводородные системы, эмульсии);
- пенные системы.

Совершенствование рецептур жидкостей-песконосителей проводится в направлении увеличения скорости их приготовления, снижения потерь давления на трение при прокачке их по трубам, повышения пескоудерживающей способности, ускорения осаждения расклинивающего агента в трещинах после окончания обработки, облегчения освоения скважин после ГРП, уменьшения отрицательного влияния жидкости на коллекторские свойства пласта и проводимость закрепленной трещины.

Для проведения достаточно сложных операций по гидроразрыву пластов разработаны и производятся следующие реагенты: водо- и нефтерастворимые полимеры; сшивающие и расклинивающие агенты; реагенты, регулирующие инфильтрацию; дест-

рукторы для снижения вязкости после завершения обработки; ингибиторы набухания глин; полимеры, снижающие трение при течении в трубах; присадки, ускоряющие или замедляющие процесс сшивки и деструкции; поверхностно-активные добавки; термостабилизаторы и др. При проведении ГРП в осложненных пластовых условиях иногда требуются жидкости-песконосители, содержащие до 20 компонентов. Совершенствуется технология применения жидкостей сложного состава, возрастают объемы их использования. За рубежом 30 % прироста добычи нефти обеспечивается проведением ГРП на месторождениях с трудноизвлекаемыми запасами и с низкопроницаемыми пластами.

Поскольку успех операции ГРП зависит, главным образом, от правильного выбора жидкости-песконосителя, к ней предъявляются следующие требования:

- создание трещины с необходимыми для успешного ГРП параметрами;
- обеспечение оптимальной пескоудерживающей способности в трещине и равномерного распределения вдоль нее расклинивающего материала;
- обеспечение равномерного заполнения трещины расклинивающим материалом по высоте;
- незначительная инфильтрация в пласт;
- термостабильность, соответствующая пластовым условиям;
- быстрая деструкция и легкость удаления из пласта после окончания обработки;
- минимальное повреждение продуктивного пласта и упаковки расклинивающего материала в трещине;
- невысокие потери давления на трение при закачивании;
- практичность (обеспечение максимальной скорости проведения процесса и освоения скважины после ГРП);
- минимальная стоимость и недефицитность компонентов.

## § 1. Характеристика жидкостей-песконосителей на водной основе

Жидкости на водной основе наиболее широко применяются при ГРП благодаря их низкой стоимости, высокой производительности и легкости обращения. За рубежом при ГРП в качестве жидкостей-песконосителей на водной основе используются растворы полимеров с различной концентрацией в воде, рассолах, кислотах, водно-спиртовых растворах, а также сшитые гели полимеров на водной основе.

Маловязкие водные растворы с невысокой концентрацией полимеров в настоящее время при проведении ГРП применяются в ограниченном объеме. Достоинствами этих жидкостей являются низкие потери давления на трение при течении в трубах, высокие скорости закачивания и осаждения расклинивающего материала в трещине. К их недостаткам относятся резкое падение вязкости с увеличением температуры, что не позволяет применять их в высокотемпературных скважинах; низкая пескоудерживающая способность (невозможность транспортировки крупных частиц), сокращение эффективной длины закрепленной трещины; малая концентрация расклинивающего агента и невозможность образования широких трещин.

Кроме того, высокая инфильтрация в пласт маловязких жидкостей приводит к повреждению целостности пласта (адсорбция полимеров на стенках пор, разбухание глин, вынос мелких частиц из пласта при освоении и т.д.) и снижению коэффициента разрыва - отношение объема трещины к объему закачанной жидкости-песконосителя.

Маловязкие жидкости не могут обеспечить создание широких трещин и их равномерное заполнение расклинивающим материалом (проппантом). К примеру, используя при гидроразрыве маловязкую жидкость и проппант 40 - 60 меш. (мелкий песок), можно закрепить до 90 м длины трещины. Но слой песка будет уложен неравномерно (сконцентрирован в начале трещины) и займет лишь 40% объема созданной трещины. В трещинах малой ширины (2 - 4 мм) песок вдавливается в мягкие породы при смы-

кании трещины, и ее проводимость снижается практически до нуля.

Несмотря на недостатки, за рубежом маловязкие жидкости применяются в неглубоких скважинах с твердыми продуктивными пластами, нечувствительными к воде, с добавлением в них при необходимости закупоривающих агентов, ПАВ, ингибиторов набухания глин [61]. В прошлом веке эти жидкости достаточно широко использовались в отечественной практике ГРП.

Наиболее распространены растворы полимеров со средней и высокой вязкостью. Использование высоковязких жидкостей позволяет повысить их пескоудерживающую способность, концентрацию и размер расклинивающих частиц, увеличить размеры трещины (ширину, высоту, протяженность), создать расклиненную трещину большой проводимости. К достоинствам вязких жидкостей относятся также низкая инфильтрация в пласт и малое его повреждение. Потери давления на трение в трубах у вязких полимерных растворов незначительны. Однако их вязкость в пласте уменьшается с повышением температуры, и чтобы получить ее требуемое значение необходимо на поверхности готовить высоковязкие растворы, что влечет за собой ужесточение требований к прочности труб.

С 1968г. за рубежом применяются наиболее эффективные жидкости-песконосители на основе сшитых гелей, составляющие 35% всех полимерных жидкостей на водной основе, используемых для гидроразрыва пластов [62]. Свойствами сшитых гелей можно управлять на всех этапах ГРП. Применением различных сшивающих агентов и изменением pH раствора добиваются повышения вязкости геля только при достижении им трещины. При закачивании по трубам вязкость таких систем невелика и, следовательно, потери на трение незначительны.

Сшитые гели лишены недостатков, присущих несшитым вязким растворам полимеров. Их высокая пескоудерживающая способность позволяет переносить расклинивающий материал любого размера и плотности с высокой концентрацией, создавать широкие, длинные трещины и равномерно заполнять их расклинивающим материалом.

Фильтрация сшитых гелей в пласт невысока, причем повреждения пласта вследствие набухания глинистых частиц не отмечено [61]. Временно́й деструктор, вводимый в состав сшитого геля, разрушает его, значительно снижая вязкость жидкости, и обеспечивает быструю очистку расклиненной трещины при освоении скважины.

## § 2. Загущающие и сшивающие агенты для водных систем

Жидкости ГРП на водной основе готовятся с использованием водорастворимых полимеров различной природы. Применяются натуральные полимеры, производные целлюлозы и синтетические полимеры.

К натуральным полимерам относятся галактомановые и глюкомановые смолы: гуар, смола акации карайя, трагакант и др. Гуаровая смола - один из первых натуральных полимеров, применяемых за рубежом для загущения водных систем. Гуар - это полимер (полисахарид) с длинной цепью, состоящий из манозы и галактозы, имеющий очень высокое сродство с водой. При добавлении порошка в воду гуаровые частицы набухают и гидратируют, т.е. молекулы полимера связываются с молекулами воды, разворачиваются и переходят в раствор. Гуаровый раствор на молекулярном уровне может быть представлен длинными раздутыми прядями, взвешенными в воде, которые перехлестываются и тормозят движение, вызывая увеличение вязкости раствора.

При приготовлении гуаровый порошок не полностью отделяется от не растворимых в воде растительных компонентов (6 - 12 %), которые после деструкции могут кольматировать пласт и упаковку расклинивающего материала в трещине.

Поэтому в последнее время природные смолы заменяют их производными. Гуар может быть соединен с окисью полиэтилена для получения гидроксипропилгуара (ГПГ). При дополнительной обработке и промывке удаляется бо́льшая часть растительного материала из полимера, поэтому ГПГ обычно содержит только 2 - 4 % нерастворимого осадка. Системы с ГПГ более стабильны при

повышенной температуре, чем системы с гуаром. Поэтому ГПГ больше подходит для высокотемпературных скважин. Кроме того, добавление менее гидрофильных заместителей ГП делает ГПГ более растворимым в спирте. Обычной проверкой качества ГПГ является добавление равного объема метанола к раствору полимера. Гуар выпадает в осадок, тогда как ГПГ, имеющий стандартный уровень замещения ГП, не выпадает [63]

К производным гуара также относятся метилэтилгидроксипропилгуар, натриевая соль гидроксиметилгуара, гуар, модифицированный диамилкиламидовым эфиром и др. Модифицированные гуаровые смолы при растворении дают большую вязкость и меньше осадка после деструкции (1-2%).

Еще одним типом полимера для применения при ГРП являются биополимеры (ксантаны, декстраны), имеющие однако наиболее высокую стоимость среди всех используемых полимеров. Ксантан - это биополимер, вырабатываемый микроорганизмом Xanthamanas campestris [64]. Растворы ксантана ведут себя как псевдопластичные жидкости даже при очень низких скоростях сдвига [65], тогда как растворы ГПГ в этих условиях являются ньютоновскими жидкостями. Это обусловливает более высокую пескоудерживающую способность систем с ксантаном при низких скоростях сдвига (в трещине).

Широкое распространение при ГРП нашли производные целлюлозы: карбоксиметилцеллюлоза (КМЦ), метилцеллюлоза (МЦ), этилцеллюлоза (ЭЦ), пропилцеллюлоза (ПЦ), гидроксиэтилцеллюлоза (ГЭЦ), гидроксиметилцеллюлоза (КМГЭЦ). Предпочтение отдается ГЭЦ, применяемой в тех случаях, когда требуется очень чистая жидкость, не повреждающая пласт и упаковку расклинивающего материала в трещине.

Синтетические смолы применяются при ГРП как для загущения жидкости-песконосителя, так и для получения сшитых водных гелей. Из литературных источников известны поливиниловый спирт (ПВС), поливинилпирролидон, полистирольные сульфаты, полиакриламид (ПАА), полиакриловая кислота, поливинилкарбоксиловая кислота, нейтрализованная амином, окись полиэтилена, окись пропилена, окись фенольно-альдегидных

смол и другие синтетические полимеры. В практике ГРП наиболее часто употребляют ПАА и ПВС.

Вязкость несшитого раствора полимера уменьшается с увеличением температуры. Загущенная вода имеет максимальную вязкость при прокачке ее по НКТ и минимальную вязкость в трещине. Хотя для эффективного проведения процесса ГРП желательны обратные соотношения вязкостей: низкая вязкость при течении в трубах и высокая вязкость для создания широкой трещины и успешной транспортировки расклинивающего материала.

Для повышения термостойкости можно увеличить концентрацию полимера, но это достаточно дорого. Вместо этого используются сшивающие агенты, которые значительно увеличивают эффективный молекулярный вес полимера, его вязкость и позволяют получить жидкости с требуемыми свойствами. Из перечисленных растворов полимеров сшитые гели могут быть получены с помощью водорастворимых солей переходных металлов. Используются ионы $B^{4+}$, $Cr^{3+}$, $Ti^{4+}$, $Zr^{4+}$, $Al^{3+}$,$Fe^{3+}$, $Sn^{4+}$, $Pb^{2+}$, $Ta^{5+,}$ $Nb^{5+}$, $Sb^{3+}$, $Mn^{4+}$, $Mn^{7+}$,$Ao^{3+}$, $Ca^{2+}$, $Mg^{2+}$. В качестве сшивающих агентов иногда применяются диальдегиды (2-оксиальдегид адининовой кислоты, диметалмочевина, водорастворимые мочевиноформальдегидные смолы) или смесь моноальдегидов (глиоксаль, терефтальдегид, глутатровый альдегид) с фенольными соединениями (ортодиаксибензол, резорцин, 4,4-дифенил, пирогаллол, танины). Наиболее популярны борная кислота и соли бората, $Ti^{4+}$, $Zr^{4+}$ и $Al^{3+}$.

Борная кислота и соли бората применяются для образования сшитых гелей с гуаром и ГПГ. При pH > 8 борат в течение нескольких секунд образует исключительно вязкий гель. Для стабильности сшитого геля оптимальным является pH = 9 ÷ 10. Хотя гель очень вязкий, он разжижается при сдвиге и высокой температуре, но возвращается в исходное состояние при снятии действия сдвига или температуры.

Сшивка боратом обратима, поперечные связи образуются, а затем разрушаются для того, чтобы снова образоваться. Нагревание жидкости выше 90 $^{o}$C приводит к некоторой необратимой потере вязкости вследствие разрушения полимера. Поэтому темпе-

ратурный предел применения сшитых боратом систем не превышает 90 $^{o}$C.

Сшивающие агенты, содержащие переходные металлы, разработаны для проведения ГРП в высокотемпературных скважинах. Комплексы титана и циркония применяются особенно часто из-за их способности вступать в реакцию с кислородными функциональными группами [66] и низкой токсичности. Связь, образованная между титановым или циркониевым комплексом и полимером, очень термостойка (до 165 $^{o}$C). Оказывается, что ограничивающим фактором является стабильность полимерного каркаса, а не связь полимер-ион металла. Связь переходного металла с полимером очень чувствительна к сдвигу. При высоких скоростях сдвига жидкости, сшитые переходным металлом, необратимо разрушаются [67], в отличие от систем, сшитых боратами. Таким образом, ранняя сшивка системы в НКТ приводит к необратимой и нежелательной потере вязкости. Скорость сшивки регулируется изменением содержания соли, pH среды, а при высоких температурах - добавками лигаидов, замедляющих процесс сшивки. Термостабильность сшитых гелей различна, поэтому в зависимости от температуры выбирается тот или иной ион металла или их смесь [68].

Для уменьшения скорости нарастания вязкости при закачивании жидкостей-песконосителей на основе водных гелей в НКТ используются замедлители сшивки. Реагент-замедлитель вводится в активный сшивающий агент или используются хелатные соединения сшивающего агента. Замедление сшивки происходит вследствие конкурирующей реакции между полимером и замедлителем по присоединению иона металла. Для сшивки необходимо замещение замедлителей в хелатном комплексе на две молекулы полимера. Если замещение затруднено, процесс сшивки замедляется.

Западные фирмы в качестве хелатных соединений с внутренним замедлителем используют ацетилацетат циркония, ацетат алюминия, аммонийтетриацетат титана, комплексы титана и циркония с триэтаноламином и лактоамином. Для сшивки полисахаридов или производных целлюлозы в скважинах с температурой выше 93°C используется аммонийтетриацетат титана с концен-

трацией 0,009 ÷ 0,1%. Скорость сшивки регулируется изменением pH жидкости от 2 до 7.

Самое большое влияние на скорость сшивки оказывает pH смеси. Например, при pH < 1,5 нитрооловат калия не сшивает гидратированный гуар, при pH > 5 – сшивает медленно (более 2 часов при комнатной температуре). Скорость сшивки максимальна при pH=3. Следовательно, регулируя pH от 1,5 до 5, можно добиться требуемой скорости сшивки гуара солью олова. Для этого используется буферная кислота или смесь кислот и оснований.

На рис. 7.1 представлено изменение вязкости водных гелей при использовании различных сшивающих систем.

**Перфорации**

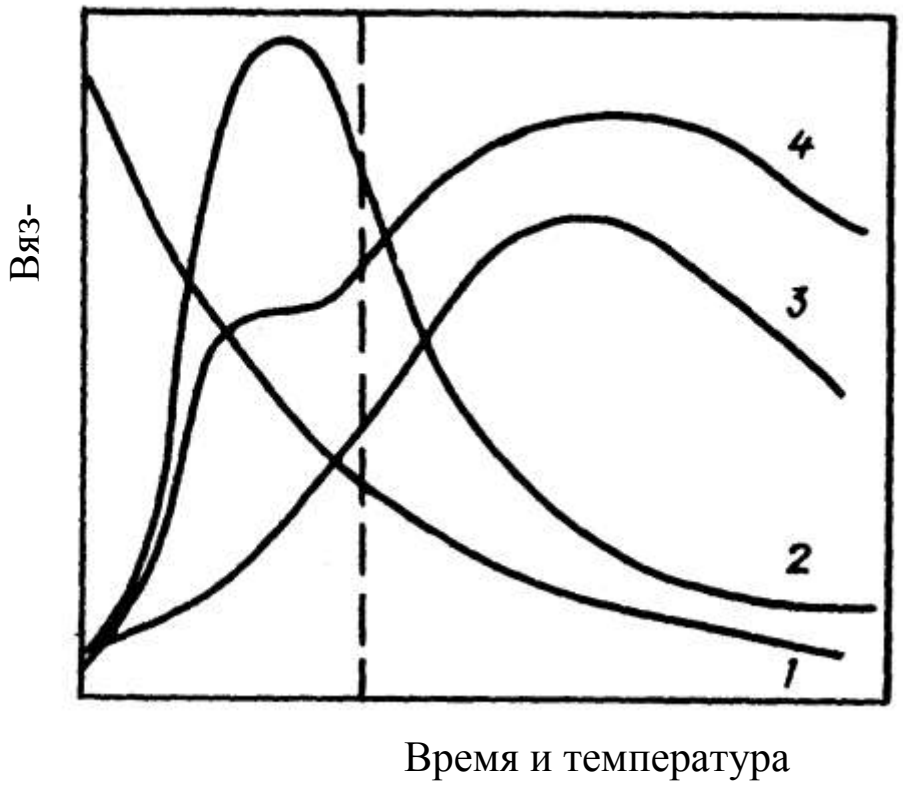



Рис.7.1. Вязкость воды, содержащей 0,48% гидроксипропилгуаровой смолы (ГПГ) (кривые 2 и 4) и различные сшивающие системы:
1 – несшитый гель (0,8% ГРГ); 2- быстрая сшивка;
3 – замедленная сшивка; 4 – двойная сшивающая система

Вязкость сшитого геля в условиях трещины уменьшается при воздействии сдвиговых усилий (механическая деструкция) и температуры (термодеструкция). Для устранения этого недостатка применяются следующие способы.

В жидкость вводится два сшивающих реагента, первый из которых сшивает раствор полимера при низкой температуре до вязкости не более 100 мПа·с при движении его по НКТ, а второй действует в трещине при прогреве жидкости, поддерживая вязкость на постоянном уровне (кривая 4 на рис. 5.1) [69].

В состав жидкости на основе сшитого геля вводятся термостабилизаторы – спирты, щелочи в оболочке из термопластичного материала (воск, парафин и др.).

Применяются линейно сшитые полимеры на основе ГЭЦ и биополимеров (сшивание происходит по концевым группам макромолекул), у которых с ростом температуры увеличивается вязкость, как и у трехмерных гелей, но не возникает деструкция под воздействием сдвиговых усилий [68].

Применяемые при ГРП полимеры делятся на полимеры периодического и непрерывного смешивания. Периодическое смешивание требует специальных емкостей для растворения полимера, больших затрат времени и средств. Скорость растворения регулируется изменением pH воды затворения (гуар при pH = 5,4 гидратируется в течение 1 мин., при pH = 8,6 - в течение 1 часа [70]). Но при высокой скорости гидратации полимера может произойти слипание его частиц в комья, и резкое снижение скорости растворения. Гуаровые загустители периодического смешивания фирмы Dowell Schlumberger растворяются в течение 1 - 3 часов в зависимости от температуры воды [61]. Затем в раствор полимера добавляется сшивающий агент, регулятор pH, деструктор. Регулирование и равномерное растворение других реагентов осуществить довольно сложно, особенно при использовании больших объемов жидкости ГРП.

У западных фирм организовано производство специальных полимерных композиций для приготовления жидкости разрыва непрерывным смешиванием. В гранулы полимера высокой степени дисперсности вводится буферная кислот или щелочь (в зависимости от сшивающего агента и температуры). В жидкость

затворения вводится сшивающий агент, деструктор и создается pH, способствующий быстрой гидратации геля (2 - 20 мин.) при температуре обработки. При закачке суспензии в воду полимер полностью растворяется, после чего постепенно растворяются буферные вещества, меняющие pH системы до значений, благоприятных для процесса сшивки под воздействием выбранного сшивающего агента за требуемое для данной обработки время. Например, разработан гранулированный состав, который содержит 80 % гуаровой смолы, 6,7 % ацетата натрия, 3,3 %. моногидрата уксусной кислоты, 8 % MgO и 2 % силикатной пудры, а вода затворения с pH = 5 - 7,5 содержит сшивающий агент (1 - 10 % бората). При закачке суспензии полимера он растворяется в воде затворения в течение 2 - 17 мин. одновременно со щелочами, введенными в гранулы и повышающими pH жидкости. При pH, равном 8 - 8,2, происходит сшивка полимера боратами, и вязкость системы возрастает с 30 - 60 мПа·с до 100-300 мПа·с.

В табл. 7.1 показана динамика роста во времени pH и вязкости жидкости (3,6 г гуара, 0,49 г окиси магния, 0,3 г смеси 55 % фумаровой кислоты и 45 % карбоната натрия, 0,072 г борной кислоты) при 23 °С по мере растворения составляющих.

Таблица 7.1

| Время, мин | pH | Кажущаяся вязкость, мПа·с (при 50 $с^{-1}$) |
|---|---|---|
| 2 | 7,0 | 69 |
| 3 | 7,1 | 96 |
| 4 | 7,3 | 101 |
| 5 | 7,4 | 117 |
| 7 | 7,8 | 129 |
| 10 | 8,0 | 141 |
| 12 | 8,1 | 156 |
| 14 | 8,1 | 225 |
| 15 | 8,7 | 330 |
| 16 | 8,3 | 495 |
| 17 | 8,3 | 810 |
| 17,5 | 8,3 | 900 |

Примером получения полимеров для непрерывного смешивания в высокотемпературных скважинах могут служить грану-

лы, в состав которых входят гуар, медленно растворяющаяся буферная кислота (бифталат калия, гидрофумарит натрия или дигидроцитрат натрия) и быстрорастворяющиеся основания (карбонат натрия), а в воде затворения - сшивающий реагент на основе соли титана или циркония. При быстром растворении щелочи и гуара гранулы не слипаются (за счет замедления скорости гидратации в щелочной среде). После гуара растворяется буферная кислота, при этом pH=3 ÷ 1,5 становится благоприятным для сшивки гуара солями титана или циркония за необходимое для обработки время.

Время от начала затворения до начала сшивки регулируется в зависимости от глубины скважины, температуры и скорости закачивания. Обычно состав жидкости ГРП непрерывного или периодического смешивания подбирается так, чтобы сшивка произошла непосредственно перед достижением ею пласта [38]. При более ранней сшивке под действием сдвига вязкость геля резко снижается (разрушение сшитого геля при сдвиге приводит к потере пескоудерживающей способности в трещине). Если сшивка происходит позже (в трещине), то расклинивающий материал может выпасть на забое и закупорить его.

Планируемая скорость сшивки для заданного интервала температур достигается выбором типа полимера, его концентрации, скорости его гидратации, вида и концентрации сшивающего агента; введением ускорителей или замедлителей сшивки; регулированием скорости изменения pH (определяется скоростью растворения буферных кислот) и его конечным значением; применением смеси сшивающих агентов, ступенчато увеличивающих вязкость геля с повышением температуры; охлаждением забоя скважины до температуры, предотвращающей преждевременную сшивку данного состава.

Существуют и другие способы управления реологическими свойствами сшитых и несшитых водных полимерных растворов.

Вязкость полимерных растворов, обработанных комплексообразователем и имеющих тиксотропные свойства, при высокой скорости сдвига (движение жидкости по НКТ с турбулентным режимом) мала и близка к вязкости воды. При уменьшении ско-

рости сдвига (движение жидкости в трещине при ламинарном режиме) она возрастает до 250 - 100000 мПа·с.

Например, вязкость свежеприготовленной смеси раствора биополимера (ксантан В-1459 фирмы Kelzan, вязкость 112 мПа·с) с раствором смолы акации (вязкость 5 мПа·с) в отношении 1:1 равна 60 мПа·с. Со временем она снижается (в трещине после размещения расклинивающего материала); уменьшить вязкость жидкости можно добавками электролита.

На поверхности вязкость суспензии гранул полисахарида, сшитого диальдегидом, составляет 75 – 90 мПа·с (5 сек$^{-1}$ при 20°С,) и изменяется с ростом температуры. При прогреве жидкости выше 60°С сшитые связи разрушаются, и полисахарид растворяется, повышая вязкость жидкости-песконосителя (на забое и в трещине) [61].

В табл. 7.2 представлена динамика изменения вязкости такой системы с ростом температуры.

Таблица 7.2

| Температура,°С | 38 | 65 | 93 | 121 | 149 | 176 | 204 | 232 | 260 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Вязкость,мПа·с при 5 сек$^{-1}$ | 90 | 230 | 170 | 130 | 80 | 35 | 12 | 3 | 0 |

Состав системы: 5 объемных частей метанола на 100 частей воды, 10 мг/м$^3$ бикарбоната натрия, покрытого парафином, и 6 кг/м$^3$ сшитого ГЭЦ.

## § 3. Деструкторы для водных систем

После окончания ГРП для обеспечения хорошей очистки расклиненной трещины необходимо снизить вязкость полимерной системы. Это снижение достигается за счет введения временнóго деструктора. В качестве деструкторов применяются кислоты, окислители и энзимы. При высоких температурах деструкция может быть самопроизвольной, но для ее ускорения и управления скоростью также вводятся временные деструкторы.

Неорганические и органические кислоты (серная, соляная, уксусная, пароголуолсульфокислота) или эфиры (триэтилфосфат,

метилформиат, этилпрониаонат, бутиллактат и др.), превращающиеся в кислоту в пластовых условиях применяются для снижения вязкости гелей, полученных на основе полисахаридов или производных целлюлозы.

В качестве окислительных деструкторов в высокотемпературных скважинах применяются, например, персульфат аммония, бихромат калия, перманганат калия, тетрауксусная кислота, четвертичная перекись бутила. Для низкотемпературных скважин используются перекиси в сочетании с инициаторами их разложения (галоидами, сульфатами и нитратами меди, железа, кобальта).

Для гелированных жидкостей разрыва, применяемых в скважинах с температурой ниже 60°С, используются энзимные деструкторы: $\alpha$ - амилаза, амилоглюкозид, олигоглюкозид, инвертаза, малтаза, целлюлоза и гемицеллюлоза и деполимеризованный микробиологический маннан. Окислители и энзимы пригодны для деструкции всех применяемых в ГРП полимеров.

Идеальный деструктор должен вводиться в состав жидкости-песконосителя на поверхности и не оказывать на нее воздействия до снижения давления закачивания, а затем быстро реагировать с гелем, разрушая его без образования осадка. Деструкторы, применяемые в настоящее время, не настолько эффективны. Такие энзимные деструкторы, как гемиоцеллюлоза, сразу начинают деструктурировать полимер (полисахарид), разрушая его при температуре не выше 77°С в интервале pH = 3 ÷ 7. Время деструкции при увеличении температуры снижается с 50 часов (при 15°С) до 5 часов (при 52°С). Содержание осадка после деструкции зависит от типа полимера. Гуар образует до 10%, ГПГ – 0,2% осадка, ГЭЦ и ПАА осадка не образуют.

Наиболее широко применяются окислительные деструкторы. Персульфаты калия начинают реагировать при температуре выше 52°С, аммонийперсульфат – выше 27°С. Индукционный период (время до начала разрушения полимера) и скорость деструкции регулируются изменением pH жидкостей от 7 до 9. Так, время деструкции ГПГ (концентрация 5 кг/м$^3$) с содержанием триэтаноламина 0,5 мл/л и аминперсульфата 1 г/л при pH = 8,7 составляет 3 часа, при pH = 8,1 - 8 часов [68].

В кислой среде окислительные деструкции типа персульфата не действуют. Скорость окислительной деструкции также регулируется концентрацией персульфата и введением амина. Так, время деструкции ГПГ (концентрация 5 кг/м$^3$) при содержании триэтаноламина (ТЭА) 1 мл/л и температуре 32°С в зависимости от концентрации аминперсульфата изменяется от 7 до 1 часа (см. табл. 7.3)

Таблица 7.3

| Концентрация аминперсульфата, г/л | 0,24 | 0,48 | 0,72 | 0,96 |
|---|---|---|---|---|
| Время деструкции, ч | 7 | 2 | 1,5 | 1 |

Время деструкции можно увеличивать повышением концентрации амина. Так, при 43°С время деструкции ГПГ с добавкой 0,5 г/л аминперсульфата при содержании ТЭА 10 мг/л – 33 мин, при 1 мг/л – 20 мин.

Разработан набор окислительных деструкторов и присадок к ним, которые позволяют добиваться необходимого разрушения геля при различных температурах. От типа деструктора зависит степень повреждения набивки осадками (табл. 7.4).

Таблица 7.4

| Полимер | Концентрация полимера, % | Нерастворимый осадок, % | Восстановление проницаемости, % | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | | A | B | C |
| Карбоксиметилгидроксиэтилцеллюлоза…… | 1,2 | 0 | 90 | 92 | - |
| Гидроксипропилгуар…... | 1,2 | 1 - 2 | 58 | 45 | 78 |
| Гуар……. | 1,2 | 8 - 10 | 55 | 42 | 79 |

Примечание: А- энзим, 49°С, 72 ч; В – окислитель, 82°С, 72 ч; С- термодеструкция, 135°С, 144 ч.

Производные целлюлозы не образуют осадка ни при каких условиях и не снижают проницаемости пласта и трещины после деструкции. Гуаровые производные и гуар дают осадок и значительно снижают проницаемость после деструкции.

Наиболее часто проницаемость закрепленной трещины ГРП снижается в случае использования при операции низких концентраций проппанта (менее 200 кг/м$^3$) и неполной деструкции полимера при этом, так как весь осадок остается в упаковке расклинивающего агента в трещине.

Кольматация трещины устраняется за счет использования полимеров, дающих меньше осадка при деструкции (гидроксипропилгуар, карбоксиметилоксиэтилцеллюлоза, полиакриламид), увеличения содержания деструктора (для полной деструкции), совершенствования механизма деструкции полимеров.

## § 4. Функциональные добавки

В зависимости от конкретных условий использования жидкости-песконосителя необходимо изменять соответствующим образом ее основные свойства. Регулирование свойств осуществляется различными способами, но, главным образом, за счет применения функциональных добавок.

**Термостабилизаторы.** Водорастворимые полимеры под воздействием высоких температур подвержены деполимеризации. Полисахаридные системы деструктируются при температуре выше 93 $^{o}$C. Обычными термостабилизаторами для них являются метанол и тиосульфат натрия ($Na_2S_2O_3$). Метанол более опасен в обращении и применяется в количестве 5 - 10 % от объема жидкости. Тиосульфат более эффективен, увеличивает вязкость системы в 2 - 10 раз в зависимости от температуры и времени ее воздействия [71].

Гуар и его производные гидролизуются при низком pH, особенно при повышенной температуре. Их стабильность возрастает в щелочной среде. Так как сшивка проводится в кислой среде, то для повышения термостабильности создается щелочная среда вводом щелочи в жидкость в плавких оболочках (воск, стеарин) или используются медленно растворяющиеся щелочи [68].

**Добавки, регулирующие инфильтрацию.** Уход жидкости в пласт во время гидроразрыва называется инфильтрацией. Фильтрация жидкости в пласт приводит к изменению его физических свойств (снижению фазовой проницаемости, набуханию и

размоканию глин, капиллярному эффекту, выносу мелких частиц из пласта, повреждению набивки и т.д.). Кроме того, инфильтрация снижает эффективность ГРП (отношение объема трещины к объему жидкости обработки), может привести к образованию песчаной пробки в трещине и сокращению ее эффективной длины. При неблагоприятных условиях жидкость-песконоситель может уйти в пласт почти в полном объеме (до 90%).

Инфильтрация регулируется следующими параметрами: состав и свойства жидкости, расход и давление при закачке, характеристики пласта и пластового флюида (проницаемость, давление, насыщенность жидкостью, вязкость пластовой жидкости, размер пор, наличие микротрещин и дефектов).

Вязкость и относительная проницаемость могут препятствовать инфильтрации, если вязкость жидкости, уходящей в пласт, превышает вязкость пластовой.

Коэффициент инфильтрации $C_v$, регулируемый вязкостью, для ньютоновской жидкости описывается следующим уравнением:

$$C_v = 0{,}014\sqrt{\frac{k\Delta Pm}{\mu}}, \qquad (7.1)$$

где $C_v$ - коэффициент инфильтрации, м/мин$^{1/2}$;

$k$ - проницаемость пласта, мкм$^2$;

$\Delta P$ - перепад давления, МПа;

$m$ - пористость пласта, д.ед.;

$\mu$ - вязкость фильтрующейся жидкости, мПа·с.

Вязкость и сжимаемость пластовой жидкости также могут регулировать утечку в пласт. Это регулирование наиболее эффективно, когда пластовая жидкость и жидкость ГРП имеют аналогичные физические характеристики и не очень сжимаемы.

Коэффициент инфильтрации, регулируемый сжимаемостью, описывается следующим уравнением:

$$C_c = 0{,}009\,\Delta P\sqrt{\frac{kmC}{\mu_2}}, \qquad (7.2)$$

где $C_c$ - коэффициент инфильтрации, м/мин$^{1/2}$;

$C$ - сжимаемость пластовой жидкости, МПа$^{-1}$;

$\mu_2$ - вязкость пластовой жидкости, мПа·с.

Суммарное уравнение для определения коэффициента инфильтрации имеет вид:

$$\frac{1}{C_{vc}^2} = \frac{1}{C_v^2} + \frac{1}{C_c C_v}, \qquad (7.3)$$

где $C_{vc}$ - объединенный коэффициент инфильтрации.

Уравнение (5.3) справедливо для жидкостей, не образующих корки. Жидкости, содержащие полимеры, например, гуар, ГПГ, являются коркообразующими, поскольку создают на поверхности породы пласта полимерную корку. При образовании корки на поверхности породы пласта фильтрация определяется ее проницаемостью [72].

При наличии в пласте микро- и макротрещин инфильтрация увеличивается. Кроме того, на нее оказывает влияние скорость потока жидкости, так как происходит смывание фильтрационной корки и значительное понижение вязкости жидкости у стенок из-за высоких скоростей сдвига. Обычно динамическая инфильтрация в 2 раза больше статической.

Для снижения фильтрации жидкости-песконосителя в пласт увеличивают ее вязкость, применяют ПАВ, которые адсорбируются на органическом полимере, расположенном на поверхности трещины, и тонкодисперсные материалы, закупоривающие поверхность вскрытого трещиной пласта.

Эффективным регулятором инфильтрации, способствующим образованию фильтрационной корки, является кремниевая мука. Как правило, диаметр большинства ее частиц находится в диапазоне от 1 до 40 мк, но имеются также частицы с диаметром 1 мк и 75 мк. Смесь частиц различного размера позволяет обеспечить эффективную закупорку поровых каналов в пластах с проницаемостью от $10^{-4}$ мкм$^2$ до 0,5 мкм$^2$.

В качестве закупоривающих агентов иногда используются нефтерастворимые смолы с низкой температурой размягчения [73]. Эти материалы, если их гранулометрический состав соот-

ветствует требуемому, и у них достаточно высокая точка размягчения, могут закупорить поры, снизив потерю жидкости. Преимущество этих смол в том, что они растворимы в нефти и не снижают проницаемость пласта и упаковки расклинивающего материала в трещине. Однако они значительно дороже кремниевой муки.

Эффективным способом снижения фильтрации является введение в жидкость ГРП на водной основе до 5% нефти, дизельного топлива или газа. При фильтрации такая эмульсия создает двухфазный поток через корку, что значительно снижает ее проницаемость по воде.

Регулирование инфильтрации в естественные трещины, пересекающие основную трещину, гораздо сложнее, чем регулирование инфильтрации в поровый скелет породы пласта, поскольку размер блокируемых отверстий значительно больше. Для микротрещин шириной до 50 мк можно использовать закупоривающие материалы с размером частиц до 200 меш. Для более широких трещин необходимы более крупные частицы (>100 меш).

**Предотвращение снижения проницаемости пласта и трещины ГРП.** Главной задачей гидроразрыва пласта является создание высокопроводящего канала через продуктивный пласт к скважине. Повреждение (снижение проницаемости) пласта или упаковки расклинивающего материала жидкостью разрыва и ее компонентами могут свести на нет результаты операции ГРП.

Большая опасность снижения проницаемости пласта возникает при использовании водных жидкостей разрыва в водочувствительных коллекторах. Проницаемость пласта снижается вследствие набухания водочувствительных глин (монтмориллонита, бентонита). Под воздействием воды набухающие глины (иллит, каолинит, глинистые сланцы, мергели) размокают и мелкие частицы переносятся по пласту и слою закрепителя. По этой причине возможны диспергирование, миграция, перестановка частиц твердой фазы различных размеров и химической природы (глин, цементирующего материала и др.). Набухание глин или миграция мелких частиц вызывает закупоривание пор и каналов, снижение проницаемости пласта.

Проницаемость пласта может уменьшаться вследствие капиллярной пропитки мелких пор и адсорбции воды на стенках каналов пласта, в результате чего уменьшается эффективный радиус пор. Твердые частицы, содержащиеся в жидкости (добавки, снижающие фильтрацию, коллоидные частицы, переносимые из призабойной зоны, мелкие частицы расклинивающего материала), а также гели полимера могут закупоривать естественные микро- и макротрещины, существенно уменьшая общую проницаемость пласта. Снижение проницаемости возможно вследствие адсорбции горными породами таких полимеров, как гуар, ГЭЦ, КМЦ, ПАА и др.

Для уменьшения вредного влияния воды на проницаемость коллекторов в нее добавляют ингибиторы набухания глин: хлористый калий (1-3 %), четвертичные амины или неорганические многоядерные катионы [61]. К последним, например, относятся такие материалы, как хлорокись циркония и гидроксид алюминия, которые применяются при кислотной обработке. Иногда в жидкость на водной основе добавляются ПАВ, не адсорбирующиеся на поверхности пор.

Исследования показывают, что снижение проницаемости пласта у стенок трещины не оказывает существенного влияния на продуктивность скважины после ГРП. Огромное влияние оказывает снижение проницаемости упаковки расклинивающего материала в трещине [74]. Причинами снижения проницаемости трещины ГРП являются вынос мелких частиц из пласта, закупорка песчаного слоя продуктами деструкции полимера, и агентами, снижающими инфильтрацию. Кроме того, проводимость расклиненной трещины может снижаться при вдавливании расклинивающего агента в стенки пласта и его разрушении под воздействием горного давления. При закупорке набивки мелкими частицами из пласта выбираются жидкости-песконосители, не оказывающие отрицательного воздействия на пласт (эмульсии, пены) [75 ].

**Снижение потерь давления на трение.** Управление вязкостью жидкостей-песконосителей в процессе их закачивания позволяет уменьшить потери давления на трение в НКТ до мини-

мума в результате уменьшения вязкости жидкости до достижения отверстий перфорации.

Растворы применяемых при ГРП полимеров имеют меньшие потери давления на трение по сравнению с водой (80%). Предполагается, что снижение потерь давления на трение обусловлено тем, что молекулы полимера препятствуют возникновению турбулентности внутри жидкости. Однако эти потери еще достаточно ощутимы, особенно при высоких скоростях закачки [61]. С увеличением концентрации полимера и вязкости потери давления на трение возрастают (рис. 7.2).

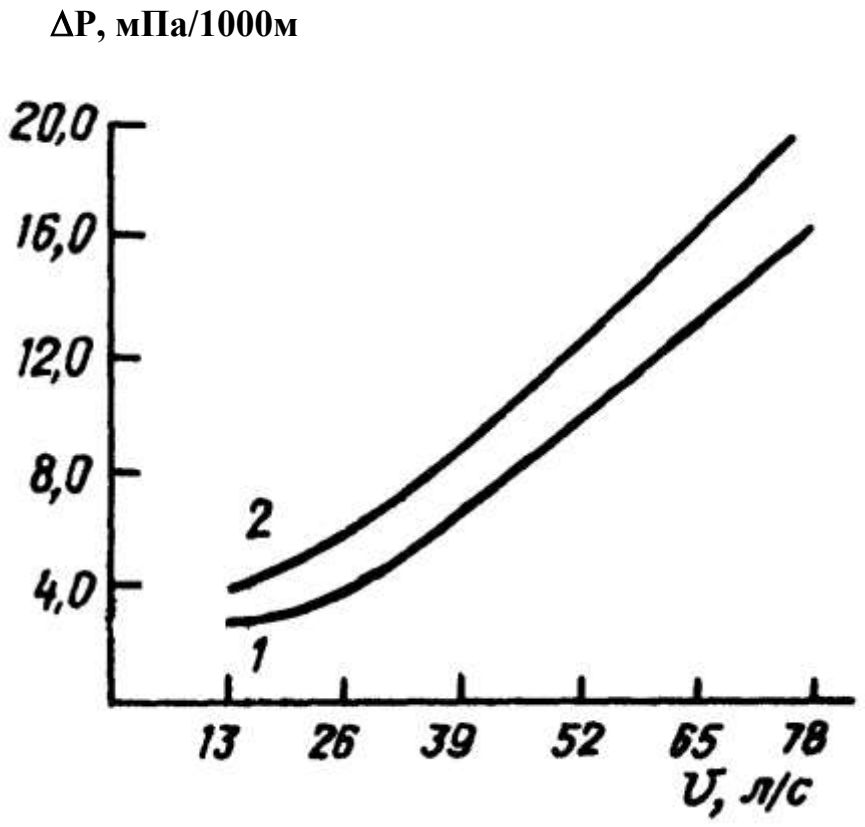



Рис. 7.2. Зависимость потерь давления на трение ΔP от скорости потока (*v*) в НКТ диаметром 60 мм:
1 – раствор ГПГ с концентрацией 5 кг/м$^3$ (вязкость 45 мПа·с);
2 – раствор ГЭЦ с концентрацией 5 кг/м$^3$ (вязкость 55 мПа·с)

Для снижения потерь давления в трубах применяются в небольших количествах (2 - 3 л/м$^3$) добавки полимеров: полиоксиэтилен, аддукт акриламида с 2-акриламидом, 2 - метилпропилсульфокислотой, аддукт акриламида с диэтиламиноэтилметакрилатом. Применение этих добавок позволяет снизить потери давления на трение на 50-70%. Однако они эффективны не во всех водных системах. Наиболее перспективно снижение потерь давления на трение за счет замедления гидратации и сшивки полимерных растворов при прокачивании по трубам.

## § 5. Жидкости-песконосители на углеводородной основе

В 50-х гг. прошлого века в нефтедобывающей промышленности использовались преимущественно жидкости разрыва на нефтяной основе, так как считалось, что их использование не вызывает повреждения пластов. Недостатками жидкостей для ГРП на нефтяной основе являются относительно высокая стоимость, технологические трудности обработки, а также пожароопасность. Для улучшения вязкости и песконесущей способности углеводородов их загущают мазутом, малыми высокомолекулярными карбоновыми кислотами, органическими полимерами, алюминиевыми солями органических кислот (октат алюминия) [76].

Углеводороды, загущенные органическими солями калия, натрия, кальция и алюминия, при закачке имеют большие потери давления в трубах на трение, что вынуждает увеличивать мощности насосного оборудования. Эти жидкости очень чувствительны к повышенным температурам, и при 70 - 100 °С их вязкость резко снижается, вследствие чего расклинивающий материал неравномерно распределяется по длине образовавшейся трещины. Кроме того, загущающие добавки снижают проницаемость пласта.

Для устранения этих недостатков предлагаются специальные композиции для загущения жидкостей на нефтяной основе. В частности, в одной из композиций используются соли жирных кислот с добавлением к ним структурированного ацетиленового масла [76]. Состав, загущенный 3%-ным напалмовым мылом (натриевая соль пальмитиновой кислоты) и 3%-ным темным ацети-

леновым маслом, имеющий вязкость в скважине 50 мПа·с, успешно используется в качестве жидкости-песконосителя. В качестве продавочной жидкости применяются незагущенные нефтепродукты. По окончании процесса ГРП для восстановления проницаемости пласта гель в скважине разрушается промывкой растворенным в нефти сульфонолом.

В дальнейших исследованиях по проектированию жидкостей-песконосителей для ГРП состав композиций усложняется. Многие фирмы США разрабатывают жидкости на углеводородной основе с применением загустителей, регулирующих изменение вязкости в зависимости от температурного интервала. Новые загустители и технология гидроразрыва созданы фирмой Halliburton Co.

Для загущения углеводородной жидкости применяются соединения фосфорных эфиров вида:

$$\left( R_1 - O - \overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{\underset{\underset{\displaystyle R_2 - O}{|}}{P}} - O \right)_{в} Al(OH)_a$$

где а = 0 ÷ 2; *в* =1 ÷ 3; а + *в* = 3;

$R_1$ – алифатический или ароматический радикал, содержащий от 6 до 24 атомов углерода;

$R_2$ – ароматический или алифатический радикал, содержащий от 2 до 24 атомов углеводорода, группа (OH) также может быть атомом водорода.

R-группы имеют высокое сродство к керосину и дизельному топливу, которые состоят из цепей в 12 - 18 атомов углерода (или несколько выше). Пластовые нефти состоят из большого количества различных органических соединений и могут содержать парафины и асфальтены. Некоторые из соединений с высоким молекулярным весом, особенно парафины и асфальтены, несовместимы с гелирующей системой на основе фосфорных эфиров. Поэтому перед использованием товарной нефти в качестве основы

для жидкости-песконосителя необходима ее обязательная проверка на гелируемость. Чтобы избежать такой проверки и исключить значительный разброс свойств гелированной системы в зависимости от исходного состава нефти, при ГРП в качестве основы для жидкости-песконосителя обычно применяется дизельное топливо. При растворении этих фосфатов в углеводородах получаются ассоциированные комплексы с большой молекулярной массой.

Их приготовление проводится в два этапа. На первом этапе в мешалке готовится гель с алюминиевым фосфатом небольшой массовой концентрации (менее 6%). На втором этапе выдержанный от нескольких минут до нескольких часов гель подается в пескодозатор, куда одновременно с песком и антифильтрационными добавками добавляется соль алюминия ортофосфорных эфиров, которые не растворяются в геле, полученном на первом этапе, а образуют в нем суспензию. После закачивания в скважину с ростом температуры алюминиевая соль растворяется, причем вязкость системы возрастает, достигая максимума при 60 - 70 °С. Дальнейшее повышение температуры до 110 °С приводит к снижению вязкости до минимума в течение 2 - 2,5 часов. Двухэтапный принцип регулирования выбирается для того, чтобы гель на первом этапе не был очень вязким и растворял сразу большое количество загущающего агента.

Применение алюминиевых солей в качестве загустителей углеводородов очень эффективно. В настоящее время существует несколько подобных соединений, например, оксиалкилфосфат алюминия:

$$\left( R_2O - R_1O - \underset{\underset{R_4O - (R_3O)_d}{|}}{\overset{\overset{O}{\|}}{P}} - O \right) \quad Al(OH)_a$$

где a = 0 ÷ 2; *в* = 1 ÷ 3; c = 1 ÷ 5; d = 1 ÷ 5; a + *в* = 3.

Одним из заместителей $R_1O$, $R_2O$ должна быть группа $CH_2CHO$ или $CH_2C(CH_3)O$.

Способность углеводородов, загущенных солями алюминия фосфорных эфиров, увеличивать вязкость с ростом температуры повышает их ценность при операциях ГРП. Изменяя состав этого реагента, можно поднять верхний предел температуры до 107°С.

При использовании алюминиевой пудры температурный предел применения жидкости можно увеличить до 160°С, и ее вязкость при обычной температуре не будет чрезмерной. Эффективность обработки можно значительно повысить при регулировании соотношения алюминия и эфира фосфата в гелях и добавке полимера в жидкости при закачивании. Кроме того, эти гели способны растворять парафины в прискважинной зоне и улучшать дренажные свойства пласта.

Существует композиция алюминия и эфира фосфата, позволяющая вести приготовление жидкости непрерывным смешиванием, когда все реагенты вводятся в углеводородную основу во время ее закачивания в скважину [77]. Гель образуется на пути к перфорациям. Исключаются расходы на предварительное приготовление геля и проблема утилизации неиспользованного геля.

## § 6. Эмульсии. Мицеллярные растворы

Водонефтяные эмульсии обладают регулируемой вязкостью, высокой степенью инфильтрации, хорошо удерживают и переносят расклинивающий материал. Затраты на их приготовление значительно ниже, чем у других жидкостей разрыва. В качестве внешней фазы таких эмульсий выбирается загущенная полимером вода вязкостью от 10 до 200 мПа·с при 20° С и скорости сдвига 500 $с^{-1}$. В качестве внутренней фазы выбирается нефть или один из продуктов ее переработки. Количество жидкого топлива не должно превышать 80%, так как при большей концентрации увеличиваются потери давления на трение при нагнетании в скважину рабочей жидкости.

Для повышения вязкости водной фазы применяются различные полимеры, не только повышающие вязкость внешней фазы, но и снижающие потери давления на трение при течении в трубах. Это свойство полимеров очень важно для гидроразрыва в глубоких скважинах, оборудованных трубами малого диаметра. Загущающими могут быть полисахариды, натуральные и искусственные латексы, гетерополисахариды, полиакриламиды и их производные, а также их смеси.

Объемные концентрации внутренней фазы - углеводорода - и внешней фазы - загущенной воды - взаимно влияют друг на друга, изменяя вязкость эмульсии. Обычно в эмульсии объемные соотношения углеводородной фазы и концентрации полимера в водной фазе регулируются так, чтобы вязкость эмульсии была больше или равна 100 мПа·с при 20 °С и скорости сдвига 500 $с^{-1}$. Жидкость с такой вязкостью способна удерживать расклинивающий материал, а также сохранять достаточную вязкость при повышенной температуре и высоких градиентах скорости сдвига. Таким образом, вязкостные и другие свойства эмульсий изменяются путем регулирования концентрации загущающего полимера и содержания внутренней фазы (углеводорода).

Эмульсии готовятся из четырех основных компонентов: жидкости на основе воды, образующей внешнюю фазу, жидкого углеводорода, стабилизирующего эмульсию эмульгатора и загущающего полимера, предназначенного для повышения вязкости водной фазы. Жидкость может содержать дополнительные компоненты, например, понизители инфильтрации, вещества для смягчения воды, стабилизаторы глин.

Жесткая и морская вода с катионными и анионными эмульгаторами смягчается триполифосфатом и гексаметафосфатом натрия. Если применяются неионогенные эмульгаторы, нечувствительные к двухвалентным ионам кальция и магния, то можно использовать солевые растворы большой плотности.

Для внутренней фазы рекомендуется нефть данной скважины или керосин, бензин, дизельное топливо. Чтобы избежать проблем, связанных с самоочисткой скважины, вязкость внутренней фазы не должна превышать вязкости нефти в пласте.

Концентрация эмульгатора в водной фазе зависит от типа смесительной аппаратуры, состава нефти и свойств воды, вводимых в эмульсию добавок. В каждом конкретном случае необходимо выбирать наиболее эффективный эмульгатор в соответствии с классическим критерием гидрофильно-липофильного баланса (ГЛБ). Устойчивой считается эмульсия нефти в воде при ГЛБ, изменяющемся в интервале от 8 до 18.

Для получения максимального эффекта после ГРП необходимо извлечь рабочую жидкость из пласта, т.е. очистить скважину. В идеальном случае, когда гидроразрыву подвергается высокопроницаемый пласт под высоким давлением, эта проблема легко разрешима. В противном случае скважина очищается преобразованием жидкости разрыва в менее вязкую.

Для снижения вязкости рабочей жидкости нужно выбирать загущающий полимер для водной фазы, постепенно разлагающийся в условиях пласта. В водную фазу добавляются вещества, способные разрушать полимер, например, перекисные соединения, персульфаты и биологические деструкторы – энзимы.

Вязкость эмульсий уменьшается также при добавлении разлагающих веществ действия. Например, с неионогенным эмульгатором можно использовать растворенный в воде диэтиламин. Многие анионные эмульгаторы чувствительны к катионам магния и кальция. Катионы двухвалентных металлов почти всегда присутствуют в пластовой воде. При контакте с ней происходит дезактивация эмульгатора, и эмульсия разлагается, теряя вязкость.

Наиболее перспективным в зарубежной практике является создание жидкостей разрыва на углеводородной основе (сырые нефти, конденсат) с продольными или поперечными связями [78].

Для приготовления этих жидкостей в углеводороде растворяется полимер и в эту смесь добавляются нефтерастворимые соединения металла переходной группы (Zn, Zr, Mn, Fe и др). Для снижения потерь давления на трение реакция образования поперечных связей регулируется так, чтобы это происходило в области малых сдвигов, т.е. в трещине. Вязкостные показатели жидкостей на углеводородной основе с поперечными связями высоки при пластовых температурах. Образование поперечных связей в

геле обычно проходит в два этапа. Вначале реагирует вещество, образующее связи для увеличения вязкости, достаточной для переноса расклинивающего агента, а затем реагент с замедленным формированием поперечных связей, повышая вязкость до оптимальных значений после прохождения перфорационных отверстий. Высокая кажущаяся вязкость обеспечивает хорошую транспортирующую способность расклинивающего материала, потери давления на трение составляют 20% по сравнению с исходной углеводородной жидкостью. Для снижения вязкости и выноса жидкости из скважины применяются временные деструкторы. Жидкости ГРП, сшитые поперечными связями, обычно готовятся заранее из местных нефтей.

**Мицеллярные растворы**. Обычные эмульсии и микроэмульсии (мицеллярные растворы) различаются размерами частиц: $10^{-4}$ и $10^{-4}$ - $10^{-6}$ мм, соответственно.

Эмульсии гетерогенны и неустойчивы (проявляют тенденцию к разделению фаз), в то время как мицеллярные растворы гомогенны и термодинамически устойчивы. Обычные мицеллярные растворы содержат три и более компонента: тенсид, воду, котенсид, электролит-ингибитор коррозии, бактерицид. Первых трех основных компонентов достаточно для образования мицеллярного раствора.

В качестве углеводорода могут использоваться сырая нефть, различные фракции перегонки нефти или парафиновые углеводороды. С целью экономии предпочтение отдают нефтям или тяжелым фракциям перегонки.

Тенсид, используемый для приготовления микроэмульсий, должен обладать способностью стабилизировать большое количество нефти. Им может быть анионный, катионный или неионный ПАВ, а также смеси поверхностно - активных соединений. При выборе ПАВ следует учитывать забойную температуру, содержание солей, pH пластовой воды, а также свойства воды, применяемой для приготовления растворов. Основной функцией ПАВ является снижение поверхностного натяжения между водной фазой и нефтью.

Катенсиды, как правило, являются полярными органическими соединениями типа моно- или полиспиртов, кислот, катио-

нов, альдегидов, аминов. Электролит нейтрализует неорганические или органические соли. Наиболее часто применяются NaOH, $KCl_2$, $NH_4OH$, $NH_4Cl$. Вязкость мицеллярного раствора может значительно изменяться за счет количества вводимых компонентов.

Верхний температурный предел, при котором жидкость сохраняет вязкостные характеристики, равен 160 °С. В последнее время изучается возможность использования гидрофобных загустителей в качестве жидкостей разрыва. В присутствии ПАВ эти загустители значительно увеличивают вязкость растворов на водной основе.

Например, акриламид в присутствии ПАВ может вступать в реакцию с относительно малым молярным количеством додецилметакрилата и образовывать вещества с большой молекулярной массой. Данное соединение в присутствии солей существенно увеличивает молекулярный вес, а следовательно, и вязкость полимеров в растворе.

Вязкость жидкости зависит от присутствия ПАВ, солей, температуры и состава полимера. Вязкость мицеллярного раствора регулируется изменением концентрации в нем электролита. Недостатком этой или любой другой жидкости, содержащей акриламид, является гидролиз амидной группы при повышенных температурах. Гидролизованный полимер в присутствии ионов $Ca^{2+}$ и $Mg^{2+}$ может выпасть в осадок, что осложняет освоение скважины после гидроразрыва.

## § 7. Пенные системы

Обработка пластов с использованием пен впервые была применена в 60-70-х гг. прошлого века, а в 1982г. составила 10% всех ГРП. Для приготовления пен смешиваются жидкость, газ, ПАВ и расклинивающий материал. Жидкой фазой являются вода, рассолы, кислоты, нефтепродукты, спирты или их водные растворы [79]. Для повышения стабильности пены жидкая фаза может быть загущена растворением в ней полимера. Пены на загущенной жидкости называются стабилизированными.

При получении пен для обработки пластов и приготовления эмульсий могут применяться любые водо- или нефтерастворимые ПАВ в зависимости от используемой жидкости. В качестве газового компонента обычно применяется азот, как наиболее доступный и совместимый с нефтью и газом пласта, а также $CO_2$ и природные газы.

В последние годы применяются жидкости ГРП на основе жидкого $CO_2$ [61], для приготовления которых в $CO_2$ растворяют полимер ГПГ, сшивающий агент и деструктор. Пены используются для гидроразрыва водочувствительных низкопроницаемых нефтяных и газовых коллекторов, а также в скважинах с аномально-низкими пластовыми давлениями (АНПД).

От других жидкостей-песконосителей пены отличаются низкой инфильтрацией, значительной пескоудерживающей способностью, невысокой вязкостью, низкими потерями давления на трение, высокой скоростью освоения скважины после ГРП. Применение пен в 5 - 6 раз увеличивает производительность скважины на длительный период эксплуатации за счет следующих факторов [72]:

- большой протяженности обработки трещины, так как жидкость имеет низкую инфильтрацию при средней вязкости;
- хорошего размещения расклинивающего материала при низкой скорости закачивания (благодаря высокой пескоудерживающей способности);
- низкой инфильтрации (вторжение пены в пласт ограничено 1,5 см, причем при освоении жидкая фаза быстро удаляется из трещины);
- отсутствия в пене твердых агентов, регулирующих инфильтрацию (позволяет при обратном токе очистить поверхность трещины и слой расклинивающего материала от жидкости и достигнуть максимальной производительности скважин).

При использовании пены опасность повреждения пласта минимальна, так как объемное содержание жидкости в пене составляет 15 - 40%. При освоении 90 % этой жидкости извлекается на поверхность. Высокая скорость освоения скважин после проведения ГРП сокращает до минимума время пребывания жидкой фазы в пласте, что ограничивает ее влияние на набухание глин и

адсорбцию пластом. Низкие потери давления на трение при использовании пен позволяют повысить скорости закачивания жидкости разрыва через НКТ малого диаметра. К достоинствам пен относятся также быстрое получение результата, ограниченное использование резервуаров с водой, сокращение числа компонентов, большой объем жидкости ГРП при малых объемах доставляемых компонентов и др. [80].

Однако низкий гидростатический напор пены затрудняет ее использование в скважинах глубиной более 3000м. Создание необходимых давлений обработки требует повышения прочности обсадной колонны и НКТ. Пены не используются в пластах с высоким давлением и большой проницаемостью (в последних значительна инфильтрация пены), а также в трещиноватых коллекторах. Сложно регулируются свойства пены, так как скорость потока, вязкость, несущая способность и фильтрация зависят от давления и скорости нагнетания жидкости и газа [61, 81].

Чем больше глубина скважины, тем выше стоимость обработки (пена сжимается и расход ее с повышением давления возрастает).

## § 8. Свойства пенных систем

Свойства пены как жидкости-песконосителя (вязкость, несущая способность, структурная прочность, инфильтрация) определяются прежде всего ее качеством ($Г_{(Т.р.)}$), а именно, содержанием газа [82]:

$$Г_{(Т.р.)} = \frac{V_{ж(Т.р.)}}{V_{ж(Т.р.)} + V_{г(Т.р.)}}, \qquad (7.4)$$

где $Г_{(Т.р.)}$ - газонасыщенность или качество пены при забойных условиях (температуре и давлении);

$V_{ж(Т.р)}$ - объем жидкости в забойных условиях;

$V_{г(Т.р)}$ - объем газа при температуре и давлении пласта.

На рис. 7.3 показана зависимость вязкости пены от ее качества.

Область значений качества пены от 0 до 0,54 характеризуется низковязкой дисперсией пузырей (вязкость воды). В области значений качества от 0,54 до 0,74 происходит заполнение пузырями всего объема пены и их сталкивание (от начала упаковки до начала деформации). В диапазоне величин качества от 0,74 до 0,95 пена является высоковязкой системой, где пузыри деформируются под действием внутреннего давления в них. При значениях качества более 0,95 пена превращается в туман со свойствами газа.

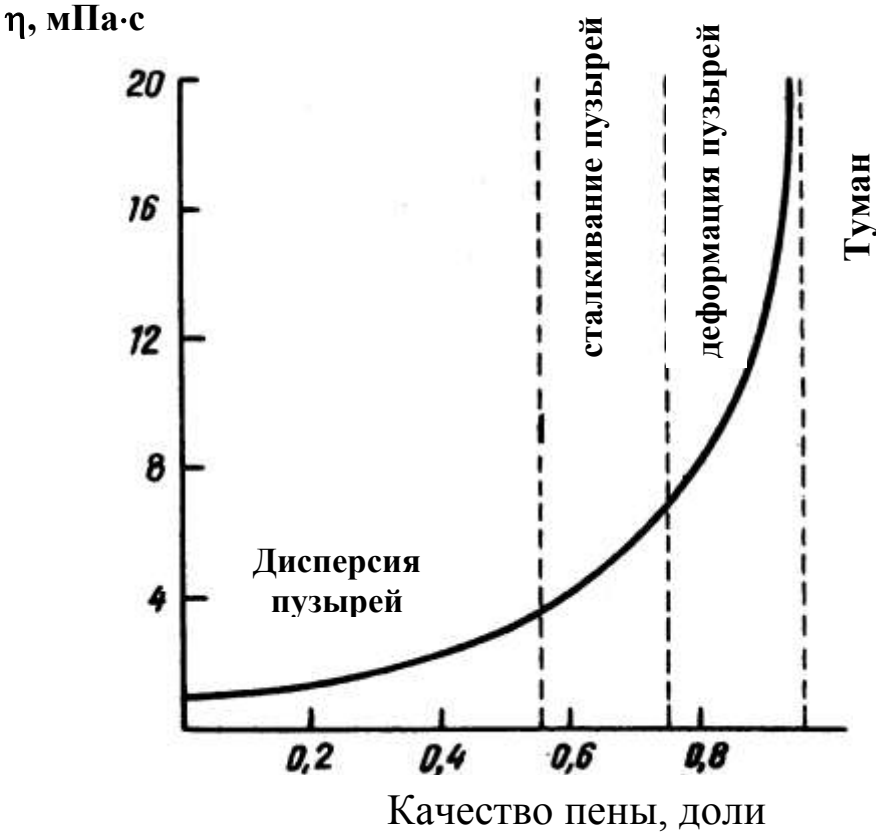



Рис. 7.3. Зависимость вязкости пены η от ее качества

Поскольку газ сжимается, пена при закачивании в скважину уменьшается в объеме, происходит с соответствующее снижение ее качества и вязкости. Поэтому с увеличением глубины скважины и давления необходимо вводить в пену больше газа.

Вязкость пены зависит не только от качества, но и от вязкости газа во внутренней фазе, вязкости жидкости во внешней фазе, типа ПАВ и природы образовавшейся пленки, электрических сил, распределения пузырей по размерам [83].

Подбором ПАВ можно регулировать вязкость и стабильность пены [61]. Наибольшее влияние на них оказывает вязкость внешней (жидкой) фазы. Так, при введении в жидкую фазу с вязкостью 16 мПа·с гидроксипропилгуара в количестве 2 кг/м$^3$ эффективная вязкость пены при 170 с$^{-1}$ возрастает до 48 мПа·с, а при 4 кг/м$^3$ - до 101 мПа·с.

Вязкость пены при забойных температурах и давлениях измеряется капиллярным вискозиметром с регистрацией перепада давления и скорости потока. По полученным данным рассчитываются потери давления на трение и структурная прочность пены. Структурная прочность пены (характеризуется напряжением сдвига), как и вязкость, повышается с увеличением качества пены в интервале значений от 0,64 до 0,95 [84].

Структурная прочность пен обусловливает их высокую пескоудерживающую способность. При сохранении стабильности пены выпадения песка из нее не наблюдается. Он оседает при расталкивании или деформации пузырьков [83]. Так как масса зерен песка мала для деформации пузырей и их число при высоком качестве пены достаточно, то зерна не выпадают в осадок. Пескоудерживающая способность (скорость осаждения частиц) пены с качеством 0,7 на порядок выше, чем у загущенной жидкости вязкостью 1 Па·с [81].

Низкая инфильтрация пены объясняется эффектом Жамена [83]. Пена может отфильтровываться в пласт, если пузырьки деформируются на входе в поры и вталкиваются в поровое пространство. Сила или энергия, необходимая для деформации сферических пузырей, обычно выше, чем развиваемая при давлении обработки, и утечки пены в пласт не происходит. Однако пузыри пены обычно малы, поэтому в высокопроницаемых пластах, где размер пор в 2 раза превосходит размер пузырей, пены отфильтровываются и их применение не имеет преимуществ перед другими жидкостями разрыва. Добавка закупоривающих веществ для снижения инфильтрации пен не требуется, поэтому повреж-

дение набивки минимально, что увеличивает производительность скважин после ГРП. Фильтрацию пен изучают в камере высокого давления в динамических условиях [81].

Плотность пены очень низка (200 кг/м$^3$), однако с повышением давления и концентрации песка может достигать 800 кг/м$^3$. При планировании ГРП плотность пены обычно рассчитывается.

Потери давления на трение для пен также определяются расчетным путем с учетом плотности газовой фазы при существующих температуре и давлении, плотности жидкой фазы, расхода пены, гидравлического диаметра и глубины скважины. Расчетные величины могут быть проверены на скважине измерением давления на устье и забое с учетом скорости потока и температуры. Потери давления в перфорационных отверстиях вычисляются по плотности пены при существующих температуре и давлении, расходу пены, числу и диаметру перфорационных отверстий [50].

Потери давления на трение у пен обычно на порядок ниже, чем у других жидкостей разрыва. Например, при закачивании на глубину 3048 м пены с качеством 0,75 со скоростью 63 л/с по трубам диаметром 60 мм потери давления на трение составляют всего 0,7 МПа [80]. Поскольку пена сжимаема, то потери давления на трение изменяются с температурой и давлением.

Важной характеристикой пен является стабильность. При перепаде давления возможно отфильтровывание из межпузырькового пространства нестабильной пены в пласт и ее разрушение. Чтобы сделать пену устойчивой применяются поверхностно-активные вещества, которые стабилизируют поверхность пузырька и препятствуют коалесценции. При выборе ПАВ важно учитывать их совместимость с горными породами и флюидами, гидрофобно-гипофильный баланс, обеспечивающий сильные вспенивающие и слабые эмульгирующие свойства для образования прочной пленки. Стабильность пены повышается при загущении жидкой фазы пены, при этом вытекание жидкости из межпузырькового пространства затрудняется [61].

## § 9. Планирование пенного гидроразрыва

При планировании пенного ГРП определяется необходимое для этого давление по известным данным о градиенте гидроразрыва соседних скважин или по его непосредственной оценке в подлежащем разрыву пласте [83].

По значениям проницаемости, продуктивности пласта и данных по перфорации выбирается забойная пена необходимого качества, ее объем и скорость нагнетания в трещину.

На основе данных о коэффициенте инфильтрации и вязкости пены в условиях забоя вычисляется геометрия трещины для разных объемов закачки.

Вычисляется устьевое давление нагнетания в пределах ограничений по прочности труб. При изменении запланированных параметров в промысловых условиях (потери скорости закачивания азота или жидкости из-за механических повреждений или отличия реального градиента разрыва от расчетного) вносятся необходимые поправки.

Увеличением или уменьшением скорости закачивания азота контролируются скорость пены и ее качество. По изменению скорости закачивания жидкости контролируется качество пены. Заранее рассчитываются возможные отклонения от плана ГРП для оперативного внесения изменений в процесс.

Для осуществления пенного разрыва жидкий азот доставляется на скважину в агрегатах с емкостями вместимостью 27 $м^3$. Агрегат оборудован двумя теплообменниками, в которых жидкий азот превращается в газообразный с максимальным давлением 105,4 МПа. Так как при качестве пены 0,75 жидкая фаза составляет 25%, то концентрация песка перед смешиванием суспензии с азотом должна быть в 4 раза выше, чем в пене. Поэтому суспензия пропускается через концентратор, и после введения в нее ПАВ малым дозировочным насосом смешивается с азотом [85]. На современном оборудовании концентрация песка в пене достигает 800 - 1200 $кг/м^3$.

По окончании закачивания песка в трещину через 30 мин после закрытия скважины жидкость из нее возвращается через регулируемый штуцер. Давление обратного потока должно быть

не менее чем на 1,4 МПа ниже давления, отмеченного при закрытии. При снижении давления в пласте газ в пене расширяется, и при значении ее качества более 0,95 она превращается в газ (туман), а песок оседает на дно трещины. Жидкая фаза выносится потоком газа [80].

## § 10. Выбор жидкости-песконосителя

Успех операции ГРП главным образом определяется выбором жидкости-песконосителя.

Жидкость выбирается с учетом планируемой производительности трещины, ее ширины, высоты, протяженности, степени заполнения расклинивающим материалом; плотности, размера и концентрации расклинивающего вещества; наземного оборудования, прочности труб; продолжительности операции, глубины скважины. Принимаются во внимание возможные потери давления, объем и темп закачивания; характеристики пласта (температура, давление, мощность, тип коллектора, пористость, проницаемость, чувствительность к жидкости); стоимость процесса ГРП; трудности при освоении скважины по окончании операции.

В табл. 7.5 представлены характеристики основных типов жидкостей-песконосителей и рекомендации по их применению.

Таблица 7.5

| Жидкости ГРП состав, тип, фирма | Условия применения | Свойства жидкостей |
|---|---|---|
| Линейные водные гели (загущенная вода), содержащие 4-8 кг/м$^3$ любого водорастворимого полимера. При необходимости добавляют временной деструктор<br>Water frac (Halliburton Co)<br>Logel (Dowell Sch Co) | Нефтяные, газовые или нагнетательные скважины. Песчаные или известковые пласты с температурой 38-107°С | Преимущества: экономичны, низкие потери давления на трение.<br>Недостатки: применимость в пластах с малой толщиной, в неглубоких скважинах с нечувствительными к воде пластами для создания коротких трещин малой производительности, низкая концентрация песка, большая фильтрация, неравномерное распределение песка в трещине |

| Жидкости ГРП состав, тип, фирма | Условия применения | Свойства жидкостей |
|---|---|---|
| Водные гели с поперечной связью. Гели на основе сшитых гуаровых и гидроксипропилгуаровых смол с добавками временного деструктора. Для повышения температуры использования добавляют стабилизаторы. Для улучшения очистки пласта и трещины в гель добавляют азот или углекислый газ<br>Versagel (Halliburton Co)<br>Widefrac (Dowell Sch $C_o$) | Нефтяные и газовые скважины. Песчаные и известковые пласты любой проницаемости при температуре 21-148°С (со стабилизатором до 204°С) | Регулирование вязкости изменением концентрации полимера. Для уменьшения потерь давления на трение в трубах применяют замедленную сшивку. Приготовляют как периодическим, так и непрерывным смешиванием. Высокая и сверхвысокая концентрация расклинивающего вещества. применимы для массированного ГРП. Получают трещины высокой проводимости. Возможен разрыв пластов большой толщины |
| Высокотемпературный гель на основе производных целлюлозы. Состоит из трех компонентов: быстрогидратирующего полимера (ГЭЦ); буферного вещества для регулирования времени гидратации; сшитого диальдегидом эфира целлюлозы, который гидратирует при высоких температурах за счет деструкции сшивок. Для улучшения очистки пласта в состав вводят временной деструктор<br>Hy-Frac (Halliburton Co<br>YF-63HC (Dowell Sch.Co) | Нефтяные, газовые и нагнетательные скважины. Песчаные или известковые пласты любой проницаемости. Изменением соотношения компонентов можно получить состав для температурного диапазона 66-204°С. Применяется в глубоких высокотемпературных скважинах | Низкая вязкость и потери давления в трубах, высокая вязкость и песконесущая способность в трещине при повышенных температурах. Применяют в широком диапазоне температур и времени обработки. Так как вязкость в трещине достигается за счет высокой концентрации полимера (до 10 кг/м$^3$), гель не подвержен деструкции при сдвиге. Гель устойчив к солевым растворам, включая растворы, содержащие ионы кальция, и создан для больших обработок. После деструкции не образует осадка и не закупоривает пласт |

| Жидкости ГРП состав, тип, фирма | Условия применения | Свойства жидкостей |
|---|---|---|
| Чистые гели – раствор синтетических полимеров (ПАА, ПВС). Включает временной деструктор. Может быть сшит до сверхвысокой кажущейся вязкости<br>Kleen Gel (Halliburton Co) | Нефтяные, газовые и нагнетательные скважины в пластах с температурой ниже 130°С | Гель после действия деструктора не образует осадка. В трубах низкие потери давления на трение. Пригоден для обработки пластов большой толщины |
| Кислотные гели. Водные сшитые гели полимеров, содержание 1-5% соляной кислоты и временной деструктор<br>Acidgel (Halliburton Co)<br><br>Водные сшитые гели на основе производных гуара с добавкой 5% нефти и эмульгатора. В состав жидкости входят замедленный сшивающий агент и временной деструктор<br>Statafrac (Dowell Sch Co) | Нефтяные и газовые скважины, содержащие в продуктивных пластах карбонатные породы<br><br>Нефтяные и газовые скважины любой проницаемости, песчаные и известковые пласты. В операциях, требующих низкой водоотдачи, высокой вязкости и стабильности при температурах до 149°С | Позволяет повысить производительность скважины за счет создания расклиненной трещины и увеличения проницаемости пласта под действием кислоты<br><br>Пониженная по сравнению с вязкими эмульсиями водоотдача |

| Жидкости ГРП состав, тип, фирма | Условия применения | Свойства жидкостей |
|---|---|---|
| Загущенную нефть готовят растворением и суспензированием оксалата алюминия (алюминиевой соли фосфатного эфира) в углеводородах. Для повышения термостабильности до 160°С в состав вводят алюминиевую пудру. Реологические свойства регулируют введением кислот или щелочей и изменением соотношения фосфата к алюминию. Для снижения фильтрации добавляют силикатную муку<br>Vic-O-Frac (Halliburton Co) | Нефтяные скважины с температурой до 107-160°С, водочувствительные пласты | Низкая вязкость, потери давления в трубах, высокая вязкость и песконесущая способность в трещине. При 110°С гель деструктурируется до вязкости нефти. Возможно создание широких трещин большой протяженности. Высокая концентрация песка |
| Полиэмульсии. Эмульсия на основе водного раствора полимера (20%) и углеводородной фазы (80%). Добавлены ПАВ, деструктор полимера, понизитель трения. Можно добавлять соли или кислоты. В качестве полимеров используют гуар, ГПГ, ГЭЦ<br>Super Sandfrac (Dowell Sch Co)<br>Super Emulsifrac (Halliburton Co) | Нефтяные и газовые скважины с плотными газовыми песчаниками, водочувствительными глинами в пластах при температуре до 177°С | Разрушение эмульсии в результате адсорбции ПАВ на поверхности пласта. Хороший вынос на поверхность обеспечивается деструкцией полимера. Низкая фильтрация, высокая вязкость позволяют создавать широкие трещины. После извлечения на поверхность углеводород можно использовать повторно |

| Жидкости ГРП состав, тип, фирма | Условия применения | Свойства жидкостей |
|---|---|---|
| Гели на спиртовой основе представляют собой раствор полимера в 80%-ном метаноле. Для облегчения освоения азотом или углекислым газом гель вспенивают Alcogel (Halliburton Co) | Газодобывающие скважины, пласты с аномально- низкими давлениями при температуре до 149°С | Низкие потери давления на трещине, высокая термостабильность, не повреждается пласт. Высокая вязкость и несконесущая способность, низкая фильтрация и потери на трение при вспенивании |
| Сшитый гель на углеводородной основе включает раствор полимера (МО-НТ) в углеводороде, сшивающий и временной деструктор (МО-НТ- гидрофобная модификация ПАА) My-T-Oil (Halliburton Co) | Нефте- и газодобывающие скважины, пласты, содержащие водочувствительные глины, при температуре до 149°С | Низкие потери давления на трение в трубах и высокая вязкость в пласте. Возможно создание широких, глубоко проникающих трещин с хорошим заполнением расклинивающим материалом. При деструкции не образует осадка, не повреждает пласт и набивку |

| Жидкости ГРП состав, тип, фирма | Условия применения | Свойства жидкостей |
|---|---|---|
| Пены на водной основе содержат 55-75% азота, воду или 1%-ный раствор хлористого калия, водный раствор ПАВ. Для повышения стабильности пены при высоких температурах в нее добавляют 2-4 кг/м$^3$ водорастворимого полимера<br>Foam (Halliburton Co)<br>Stabilized Foam (Dowel Sch Co) | Нефте- и газодобывающие скважины. Пласты с проницаемостью (0,1-10)·10$^{-3}$ мкм$^2$, песчанки с низким давлением при температуре до 150°С. С KCl в пластах с набухающими или мигрирующими глинами или в низкопроницемых пластах, чувствительных к чистой воде. С соляной кислотой в низкопроницаемых известняках, содержащих глину или имеющих естественные трещины | Высокая вязкость, низкая фильтрация, отличная пескоудерживающая способность пен, минимальное повреждение пласта. При пенном ГРП минимальны сроки освоения скважин и максимальная очистка пласта и песчаного слоя от жидкой фазы. Пена разрушается при снижении давления в трещине из-за расширения газа и превращается в туман |
| Пены на углеводородной или спиртовой основе содержат 55-75% азота или $CO_2$, ПАВ, углеводород (нефть, дизельное топливо, керосин), кислоты, спирт (метанол, изопропанол и др.) или водные растворы спирта (40-80%)<br>Foam (Halliburton $C_o$) | Нефтяные и газодобывающие скважины, пласты с высоконабухающими глинами, низкопроницаемые пласты, чувствительные глинистые сланцы, высокогазовые песчаники с высоким давлением и температурой до 150° С | Низкая фильтрация, высокая транспортирующая способность, не повреждаются чувствительные к воде пласты. Максимальная очистка пласта и набивки от жидкости, минимальные сроки освоения скважин |

Продолжение таблицы 6.5

| | | |
|---|---|---|
| Жидкости – песконосители на основе углекислого газа, в состав которых входят раствор полимера, сшивающий агент и деструктор YF “$CO_2$” (Dowell Sch Co) | Скважины с низким давлением и температурами 10-38; 21-80 и 52-135°С (в зависимости от добавок) | Достоинства: высокая плотность и обеспечение дополнительной энергии для разрыва пласта. Недостатки: образование осадка, содержащего соли кальция и магния |

Примечание: Sch Co – Schlumberger Co

## § 11. Расклинивающие материалы

Если трещина не расклинена (не заполнена расклинивающим материалом), то она закрывается после снижения (сброса) забойного давления на заключительном этапе ГРП. Песок был первым материалом, применявшимся для расклинивания трещин.

Хотя с начала 50-х годов прошлого века проводились лабораторные и промышленные эксперименты по использованию в качестве расклинивающих материалов алюминиевых шариков, зерен металла, ореховой скорлупы, стеклянных и пластиковых бусинок, полимерных сфер, широкого применения они не получили.

Опыты показали, что при введении ореховой скорлупы в частичный монослой повышается дебит в тех пластах, где могут возникнуть осложнения, связанные с внедрением частиц в породу пласта. Однако в полевых условиях реализовать это очень трудно. Чтобы обеспечить частичный монослой в вертикальной трещине, необходимо строго регулировать вязкость, скорость, концентрацию расклинивающего агента, применять растворимые буферные жидкости и т.д. По этой причине ореховая скорлупа в промышленном масштабе для гидроразрыва сейчас не применяется.

Преимущества использования в качестве расклинивающего материала алюминиевых шариков те же, что и у скорлупы, однако алюминий корродирует при контакте с горячим рассолом. По-

этому расклинивающие материалы из деформируемых металлов при гидроразрыве также больше не применяются.

Стеклянные шарики стали широко использоваться в качестве расклинивающего материала для пластов, которые крошат расклинивающие материалы. Лабораторные эксперименты показывают, что до определенного момента стеклянные шарики реже разрушаются, чем песок. Однако при прохождении через насосы стеклянный шарик может в значительной степени потерять способность противостоять сжимающей силе. При появлении царапины он разрушается быстрее, чем песок. Стеклянные шарики начинают разрушаться при давлении около 41,3 - 47,5МПа. При этом они измельчаются в порошок, а не в более мелкие частицы, как песок. Лабораторные данные свидетельствуют о том, что при измельчении стеклянных шариков в высокотемпературном рассоле проводимость трещины значительно ниже, чем у трещины из песка с частицами размером 0,42 - 0,84 мм.

К успешно применяющимся в настоящее время расклинивающим материалам относятся песок, смолопокрытый песок, керамика средней прочности (ISP) и высокопрочные расклинивающие материалы (спекшийся боксит, окись циркония и п.т.). Большое разнообразие расклинивающих материалов потребовало разработки стандартных методов определения их качества и пригодности для ГРП - стандарт Американского нефтяного института (АНИ RP 56, 1983 г.).

**Песок**. Песок имеет следующие преимущества: пригодность для всех типов пластов, доступность и невысокая стоимость по сравнению с другими видами расклинивающих материалов, способность образования при хранении более мелких частиц, не теряющих высокой проницаемости. К недостаткам относится разрушение песка при давлении около 27,56 МПа, вследствие чего на большой глубине проводимость трещины может снизиться в 10 и более раз. При рыхлой породе песок может внедриться в нее. Если песок не очищен и тщательно не просеян, попадание мелких частиц в трещину снижает ее проводимость.

Американские пески в зависимости от общего баланса физических характеристик подразделяются на пески отличного, хорошего качества и ниже стандарта. Пески отличного качества до-

бываются в Иллинойсе, Миннесоте и Висконсине, известны, в частности, под названиями «Северный песок», «Белый песок», «Песок Оттавы». Их характеристики намного превышают стандарт АНИ, что обеспечивает их применение во всем мире. Пески хорошего качества соответствуют стандарту АНИ и добываются в штате Техас. Они более темные, чем северные пески. Отечественные пески отличного качества пока не обнаружены. Известный волгоградский песок относится к пескам с качеством ниже стандарта АНИ. Плотность песков в среднем равна 2650 кг/м$^3$.

**Смолопокрытый песок**. Покрытие из смолы наносится на песок для придания ему большей прочности. Оно обычно сшито в процессе производства и образует неплавящуюся инертную пленку на песке. Средняя плотность песков 2550 кг/м$^3$. Такие пески имеют более высокую проводимость при высоких нагрузках, чем обычные пески. Когда песчинки разрушаются, смола создает капсулу вокруг них, препятствуя их перемещению и закупорке трещины. Можно также получать песок с частично термообработанным смоляным покрытием, который закачивается в конце обработки и применяется для предотвращения выноса расклинивающего материала из трещины в скважину. Скважина закрывается на время, в течение которого смола затвердевает, связывая между собой частицы расклинивающего материала и образуя сцементированный, проницаемый фильтр.

**Расклинивающие материалы средней прочности (ISP).** Расклинивающие материалы средней прочности - это сплавленные керамические расклинивающие агенты, имеющие плотность от 2700 кг/м$^3$ до 3300 кг/м$^3$. Различие плотности расклинивающих материалов обусловлено разнообразием используемого для их приготовления сырья.

**Высокопрочные расклинивающие материалы**. Спекшийся боксит и окись циркония являются высокопрочными расклинивающими материалами с плотностью около 3400 кг/м$^3$ и выше. Боксит, применяемый в промышленности, может обеспечить проводимость трещины на порядок больше, чем песок, когда давление при смыкании трещины приближается к 68 - 90 МПа. Из-за высокой стоимости применение высокопрочных расклинивающих материалов целесообразно при гидроразрыве твердых пла-

стов высокой и средней проницаемости, а также на больших глубинах, в зонах с низкой проницаемостью, где необходимо образование трещин очень большой длины. Под руководством автора разработан отечественный расклинивающий материал средней прочности (плотностью до 3000 кг/м$^3$ ) на основе муллита с модифицирующими добавками.

**Физические характеристики расклинивающих материалов**. На проводимость трещины влияют следующие характеристики расклинивающих материалов:

- прочность;
- размер и гранулометрический состав частиц;
- качество (объем мелких фракций и примесей);
- округлость и сферичность;
- плотность.

Расклинивающий материал должен иметь прочность, соответствующую напряжению смыкания трещины. Если он не будет достаточно прочным, произойдет его разрушение и резкое снижение проницаемости трещины. Обычно для расчета напряжения смыкания трещины ($P_{см}$) используется следующая формула:

$$P_{см} = \gamma_{гр} H - P_{д}, \qquad (7.5)$$

где $\gamma_{гр}$ - градиент давления гидроразрыва, МПа/м; обычно определяется при проведении пробного ГРП;

$H$ - глубина залегания обрабатываемого интервала,м;

$P_{д}$ - динамическое давление на забое скважины, МПа; обычно заменяется на величину пластового давления в истощенном пласте.

При $P_{см} \leq 28$ МПа рекомендуется применять песок, расклинивающие материалы средней прочности - при $34 \leq P_{см} \leq 56$ МПа, высокопрочные материалы - при $P_{см} \geq 70$ МПа.

Расклинивающие материалы с большим диаметром частиц (1,2 - 0,8 мм) создают трещину с большей проницаемостью. Но при этом возникают трудности при транспортировке и закачивании в пласт (растет скорость осаждения), для них требуется более широкая трещина, с повышением диаметра частиц падает их

прочность. Поэтому их не рекомендуется применять в глубоких скважинах, в пластах с мигрирующими твердыми частицами, которые закупоривают и быстро снижают высокую проницаемость трещины. В этих случаях выгоднее использовать расклинивающий материал меньшего диаметра (0,4 - 0,8 мм).

Гранулометрический состав и качество расклинивающего материала тесно связаны. Высокое содержание мелких частиц и примесей оказывают такое же влияние на проницаемость трещины, как и пластовые мигрирующие частицы.

Растворимость в глинокислоте обычно используется, как показатель объема посторонних примесей (карбонаты, полевой шпат, окиси железа) в расклинивающем материале. По стандарту АНИ растворимость в глинокислоте для песков не более 2 % (массовых), для искусственных расклинивающих материалов - не более 7 %.

Округлость и сферичность частиц расклинивающего материала существенно влияют на проводимость трещины. Округлость - это мера относительной остроты углов или линии изгиба. Сферичность определяет, насколько близка форма частицы к сфере. Высокие значения этих показателей определяют более высокую прочность расклинивающего материала. По стандарту АНИ сферичность и округлость для песков должна быть не менее 0,6 % (массовых), для искусственных расклинивающих материалов - не менее 0,7 %.

Плотность расклинивающего материала влияет на его транспортировку и закачивание. Более сложно удерживать во взвешенном состоянии высокоплотный расклинивающий материал и транспортировать его по трещине. Применяются два варианта транспортировки: используются высоковязкие жидкости, переносящие расклинивающий материал по всей длине трещины с минимальным осаждением, или используется низковязкая жидкость с максимальной скоростью закачки.

**Исследования по выбору расклинивающего материала.** В большинстве случаев на поведение расклинивающего материала влияют следующие параметры:

- прилагаемая к нему нагрузка (давление на забое);

- размер частиц и сжимающие усилия, выдерживаемые расклинивающим материалом;

- число частиц расклинивающего материала, приходящихся на единицу площади трещины;

- давление, при котором происходит вдавливание частиц в пласт.

Необходимо предвидеть поведение расклинивающего материала и планировать гидроразрыв таким образом, чтобы после разрушения материала или его вдавливания трещина имела необходимую проводимость. При низких давлениях расклинивающий материал проникает (вдавливается) в пласт, при высоких - разрушается. В обоих случаях ширина трещины уменьшается, при этом ее проводимость снижается.

Давление вдавливания $EP$ можно измерить при помощи шарового пентрометра [86]:

$$EP = \frac{4W_p}{\pi d_j^2}, \qquad (7.6)$$

где $W_p$ - нагрузка на пентрометр;

$d_j$ - диаметр вдавливания шара в породу.

Объем жидкости воздействия на скважину при гидроразрыве зависит от проводимости трещины, которая определяется ее размером и проницаемостью набивки из расклинивающего материала. Применение усовершенствованных жидкостей гидроразрыва обусловило образование более протяженных трещин, что увеличивает потребность в расклинивающих материалах, обеспечивающих более высокую проницаемость. Теоретические расчеты эффективности гидроразрыва показывают, что кратность роста продуктивности скважины зависит от проводимости трещины. Например, десятикратное увеличение проводимости длинных вертикальных трещин может повысить продуктивность скважины в 2 - 6 раз. Для поддержания первоначально высокой проводимости трещины при гидроразрыве необходима стимуляция.

Для определения эффективности гидроразрыва необходимо знать проводимость трещины, на которую большое влияние могут оказать два фактора: пластовое окружение (например, наличие горячего рассола может снизить проницаемость хрупких расклинивающих материалов, находящихся под напряжением) и скорость потока (отклонение от закона Дарси). Учитывая эти факторы, можно совершенствовать технологию гидроразрыва, более тщательно выбирать расклинивающие материалы и испытывать их в лабораторных условиях.

Были исследованы многослойные упаковки расклинивающего материала для определения некоторых переменных величин, влияющих на проводимость трещины, и закономерностей движения потока при различном заполнении трещин [86]. Этот подход оказался эффективным для вертикальных трещин, заполненных несколькими слоями хрупкого расклинивающего материала. Формирование многослойной упаковки при достаточно низкой вязкости жидкости гидроразрыва вызывает оседание на дно вертикальной трещины расклинивающего материала в период нагнетания флюида. Многослойная упаковка образуется также, когда флюид настолько вязок, что приостанавливает движение расклинивающего материала (в условиях достаточно высокой его концентрации и при наличии трещины достаточной ширины). Проводимость расклиненной трещины в этом случае гораздо меньше зависит от жесткости породы, чем при наличии монослоя или частичного монослоя расклинивающего агента, которые могут быть практически полностью вдавлены в породу.

На рис. 7.4 приведена схема устройства для измерения проницаемости расклинивающих материалов при различных значениях механического напряжения. Нагретые пластины пресса применяются для приложения напряжения к поршню камеры из нержавеющей стали, содержащей расклинивающий материал. В прямоугольном участке камеры на расстоянии 180 мм располагаются датчики давления. Внутренняя ширина камеры, расположенной горизонтально, равна 38 мм. Высота слоя расклинивающего материала, находящегося под напряжением, приблизительно равна 12 мм. Лист из твердой резины толщиной 3 мм, вырезанный по форме камеры, применяется для изоляции поршня от

стенок камеры. Тонкий слой из нержавеющей стали между резиной и расклинивающим материалом препятствует его проникновению в резину. Изоляция предотвращает утечку жидкости при давлении в камере до 1,38 МПа и температуре не выше 149 °С.

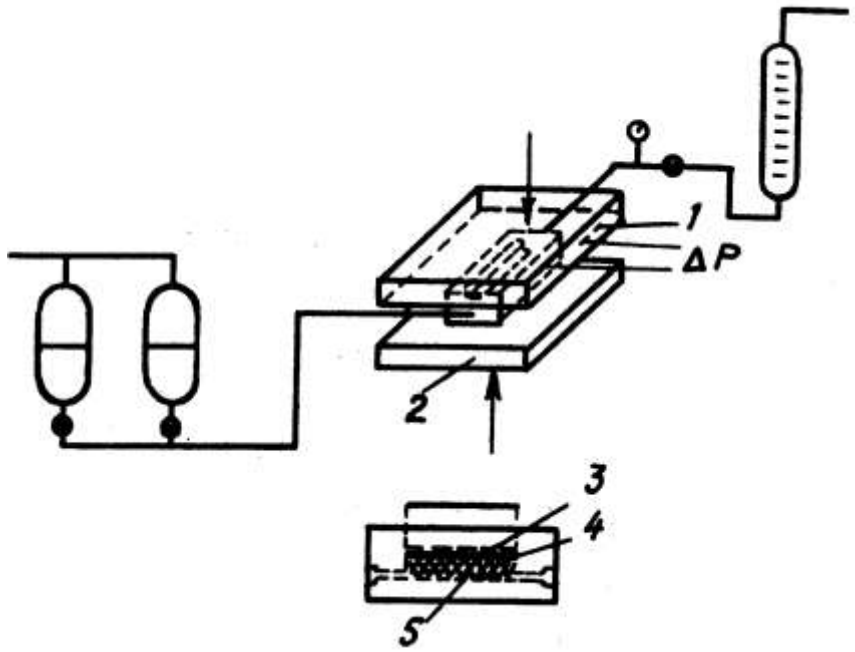



Рис. 7.4 Схема устройства для измерения проницаемости расклинивающих материалов при различных значениях механического напряжения:
1 - температурный зонд; 2 - нагретые пластины; 3 - резина;
4 - лист нержавеющей стали; 5 - расклинивающий материал.

Воздействие различных по величине напряжений продолжается в течение 1 часа перед измерением проницаемости. Определены зависимости влияния длительности воздействия на проницаемость при постоянном напряжении. В двух экспериментах в течение трех недель воздействовали напряжением 34,5 МПа на песок в 10 - 20 %-ном рассоле с температурой 121 °С. В одном эксперименте горячий рассол пропускался через песок постоянно, а в другом - только при измерении проницаемости.

Пористость расклинивающих материалов определяется измерением общего объема камер и взвешиванием расклинивающего агента. Пористость более крупных расклинивающих материалов при воздействии минимальным напряжением составляет 32 -

35 %, и при максимальном уровне напряжения она снижается до 20 %.

Проницаемость измеряется с применением достаточно низких скоростей потока во избежание условий, при которых нарушается закон Дарси, и производится экстраполяция измерений к нулевой скорости потока. Используются образцы песка с частицами размером от 3 - 4 мм до 0,25 - 0,125 мм. В рассоле содержится 2 % хлорида натрия и 0,5 % хлорида кальция.

На рис. 7.5 показано влияние напряжения и типа жидкости на проницаемость песка. Кривая зависимости проницаемости от напряжения определяется для песка в 8 - 12 меш при 24 °С, 66 °С и 121 °С. При температуре 66 °С определяется проницаемость для рассола, нефти и газа при остаточной насыщенности воды. Все замеры имеют отклонения значений проницаемости ± 20% (кривая 1). Проницаемость для рассола с температурой 121°С, прокачиваемого через расклинивающий материал, была пониженной (кривая 2).

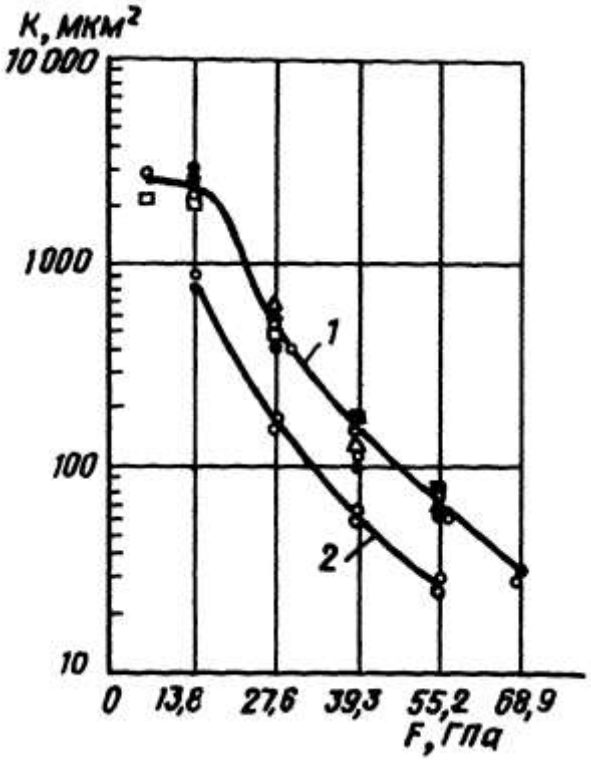



Рис.7.5. Зависимость проницаемости К от напряжения F для различных жидкостей и температур:
1- средняя кривая для различных жидкостей и температур;
2 - для рассола с температурой 121°С

Зависимости, полученные в приведенных экспериментах, могут быть использованы для достаточно жесткой породы, при большом размере трещин и малом проникновении жидкости в породу. Измерения показывают, что проницаемость некоторых видов песка при высоком напряжении через 6 мес. значительно снижается по сравнению с первоначальной.

Окружающая среда, в частности вода, контактирующая с кристаллическими и аморфными неорганическими твердыми частицами, вызывает их быстрое разрушение под действием напряжения. Особенно заметна зависимость прочности стекла и окиси алюминия от окружающей среды и температуры. Испытания в среде с разным содержанием влаги показали, что чем суше окружающая среда, тем выше прочность материала. Вода способствует разрыву песчаника только при повышенных температурах. Растворы алюминия и ионы железа в концентрациях, существующих в природе, вызывают разрыв кварца при низких температурах. Прочность песчаника на разрыв снижается на 15% в присутствии разбавленного раствора хлорида алюминия.

На проводимость трещины может влиять также отклонение от закона Дарси при высоких скоростях потока. Факторы турбулентности, измеренные под напряжением для песка, были в 2-50 раз выше, чем результаты, полученные путем экстраполяции соотношения для сцементированного песчаника. Если проницаемость песков была одинаковой, то фактор турбулентности оказывался ниже для менее разрушенного песка. Необходимо также учитывать турбулентность потока при планировании гидроразрыва в газовых скважинах.

## § 12. Разработка отечественных жидкостей для ГРП

В отечественной промышленности для ГРП в прошлом веке использовались низкоэффективные жидкости-песконосители: загущенная сульфитно-спиртовой бардой и раствором ПАА вода; загущенная битумом, синтетическими и жирными кислотами и полиизобутиленом нефть; эмульсии типа вода в нефти (нефтекислотные эмульсии, инвертные эмульсии).

Для разработки отечественных жидкостей на водной основе необходимо прежде всего развивать производство полимеров высокой молекулярной массы: эфиров целлюлозы (КМЦ-700, оксиэтилцеллюлозы, карбоксиметилоксиэтилцеллюлозы), биополимеров, легкорастворимых модификаций полиакриловых смол и поливинилового спирта. По мнению автора, широко применяемые за рубежом натуральные смолы и их производные (гуар, гидроксипропилгуар) не могут производиться в нашей стране, так как нет сырьевой базы для их изготовления. Свойства натуральных смол идентичны целлюлозным и синтетическим полимерам.

Следует уделить внимание разработке композитных полимерных составов для получения жидкостей ГРП на водной основе непрерывным смешением, а также функциональных добавок для них (регуляторы pH, сшивающие вещества; деструкторы; термостабилизаторы; ускорители и замедлители процессов сшивки и деструкции; вещества, уменьшающие фильтратоотдачу и потери давления на трение; ПАВ). Для водочувствительных коллекторов наиболее перспективна разработка жидкостей на углеводородной основе (полиэмульсии, нефтяные гели) и стабильных пен.

Повышение надежности операций ГРП обусловливает разработку методов и аппаратов для исследования свойств жидкостей-песконосителей (реологических и фильтрационных параметров, потерь давления на трение) и их влияния на коллекторские свойства и упаковку расклинивающего материала в трещине.

Важной задачей является разработка технологии приготовления больших объемов (100 - 200 $м^3$) жидкости-песконосителя, смесительных и дозирующих устройств, а также методов контроля качества жидкости и оперативных методов корректировки состава в ходе операции.

Автором разработана жидкость-песконоситель на основе сшитого геля с регулируемыми реологическими характеристиками для динамической температуры забоя до 80°С. В состав жидкости входят следующие компоненты: А - КМЦ-700; В - соль переходного металла; С - восстановитель; Д - деструктор.

Смесь готовится на пресной воде или на 1 - 2%-ном растворе хлористого калия. Время начала гелеобразования и время де-

струкции жидкости регулируется изменением концентрации реагентов (рис.7.6 и 7.7).

Применяя различные концентрации реагентов В,С,Д, время гелеобразования жидкости при 80°С можно изменять от 3 до 15 мин, а время деструкции - от 0,5 до 15 ч.

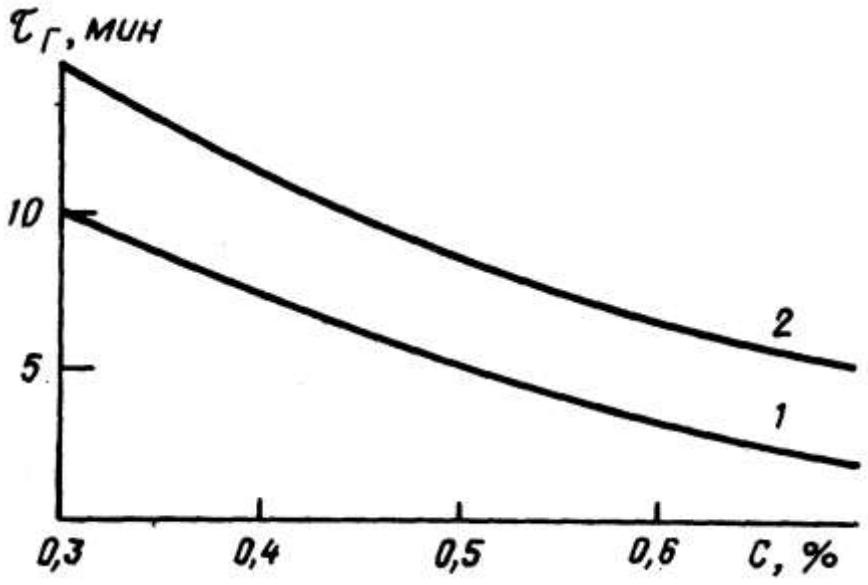



Рис. 7.6. Зависимость времени гелеобразования ($\tau_г$) состава от концентрации восстановителя (С) при Т=80°С:
1. А = 2,5 %, В = 3 %, Д = 1,75 %, ;
2. А = 2,5 %, В = 2%, Д = 1 %

Вязкость сшитого геля регулируется изменением концентрации полимера. Ниже приведена такая зависимость для сшитого геля (состав: В – 3%; С – 0,3%; Д - 1%) при 80°С и скорости сдвига 300 $с^{-1}$ :

| | | | |
|---|---|---|---|
| Концентрация полимера, % | 1,5 | 2,0 | 2,5 |
| Кажущаяся вязкость, мПа·с | 120 | 250 | 500 |

По экспериментальным данным выбран оптимальный состав жидкости-песконосителя на основе сшитого КМЦ: А - 1,5 - 2,5%; В – 3%; С –0,3%; Д- 1%.

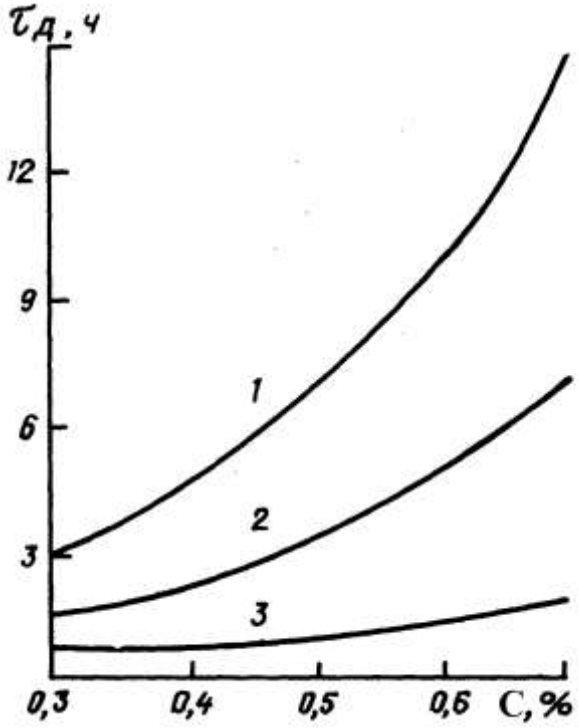



Рис. 7.7. Зависимость времени деструкции ($\tau_д$) геля
(А = 2,5 %, В = 3 %; Т = 80 °С) от концентрации С восстановителя:
1 - Д = 1,05 %; 2 - Д = 1,75 %; 3 - Д = 1,45 %

Вязкость этой жидкости в трубах низкая (рис. 7.8), следовательно, потери давления на трение незначительны. В трещине высокая вязкость и пескоудерживающая способность жидкости сохраняются в течение 2 - 2,5 часов. Полная деструкция (снижение вязкости до 10 - 30 мПа·с) происходит через 5 - 6 часов прогрева.

В зависимости от условий проведения операции ГРП параметры жидкости можно изменять, пользуясь следующими эмпирическими формулами (для температуры забоя 80°С):

$$\tau_Г = exp\,(0{,}06 - 2{,}3 \cdot C - 0{,}24 \cdot B - 0{,}29 \cdot Д) \qquad (7.7)$$

$$\tau_Д = exp\,(1{,}4 + 4{,}61 \cdot C - 0{,}27 \cdot B - 1{,}01 \cdot Д) \qquad (7.8)$$

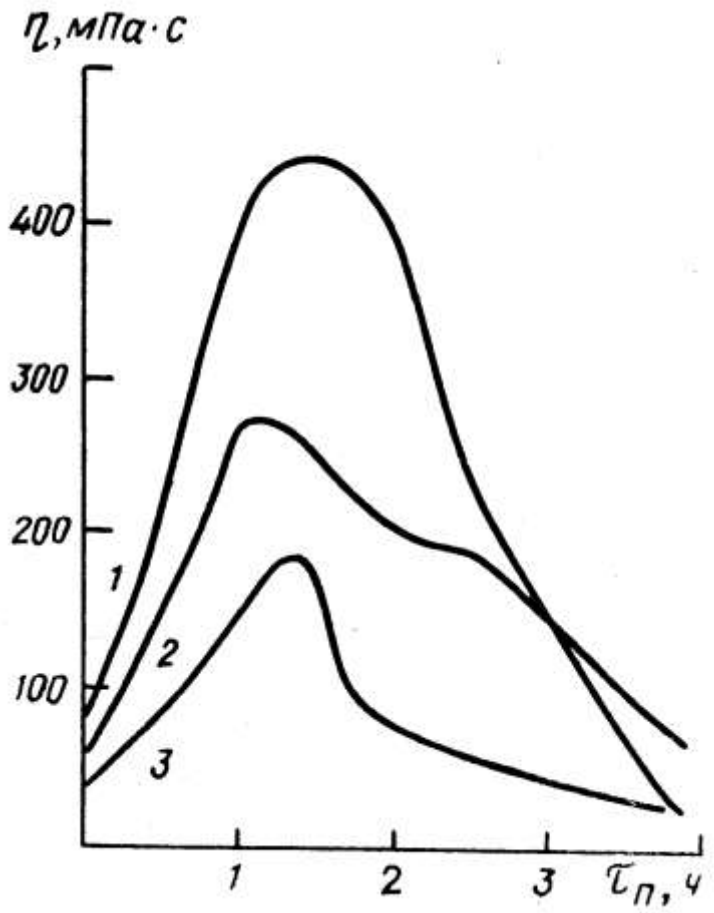



Рис. 7.8. Зависимость кажущейся вязкости η геля с оптимальным составом (80°С, 300 $с^{-1}$) от времени прогрева $\tau_п$ при:
1 - А = 2,5 %; 2 - А = 2%; 3 - А = 1,5 %

Для определения влияния жидкости на коэффициент восстановления проницаемости пласта используется установка АКМ-2. Жидкость с температурой 80°С фильтруется через керн, и после 5 - 6 часов прогрева в нем (до полной деструкции) обратным путем определяется проницаемость керна по керосину. Коэффициент восстановления проницаемости при перепаде давления 1 МПа составляет 78-85%.

Таким образом, разработанная жидкость соответствует требованиям, предъявляемым к жидкостям-песконосителям, и может использоваться при ГРП в песчаных и известковых пластах при температуре на забое до 80°С.

## § 13. Методы исследования жидкостей

При оценке жидкости для гидроразрыва определяются следующие ее характеристики: вязкость, инфильтрация, потери давления на трение, влияние на проницаемость коллектора и упаковки расклинивающего материала в трещине, термостабильность и скорость деструкции.

Вязкость и реологические характеристики жидкостей обычно определяются на ротационных вискозиметрах (Брукфильда, Фанн-35, Фанн-50, Реотест) при давлении и температурах, соответствующих операции ГРП. Для очень вязких жидкостей используется циркуляционный капиллярный вискозиметр. Исследуется влияние времени, температуры и скорости сдвига на изменение вязкости жидкости. Скорость деструкции и термостабильность также определяются на вискозиметрах. По значениям вязкости и скорости потока вычисляется пескоудерживающая способность жидкости. Из отечественных приборов для оценки реологических свойств жидкости можно использовать ВСН-3 и ВСН-2М.

Потери давления на трение оцениваются в проточном капиллярном вискозиметре.

Фильтратоотдача жидкостей оценивается в камере высокого давления фирмы Baroid на кернах породы диаметром 2,4 см и высотой 2,4 см. Измерения проводятся при пластовой температуре с перепадом давления 7 МПа, хотя иногда используется предполагаемый перепад давления обработки.

По графику зависимости объема отфильтровавшейся жидкости от квадратного корня из времени вычисляется коэффициент инфильтрации (м/мин$^{1/2}$):

$$C_w = \frac{0{,}005m}{A}, \qquad (7.9)$$

где $m$ – угловой коэффициент прямолинейного участка кривой на графике;

$A$ - площадь поверхности керна, контактирующей с жидкостью, см$^2$.

Мгновенная утечка ( $S_p$, л/м$^2$) с использованием той же зависимости (объема отфильтровавшейся жидкости от квадратного корня из времени) определяется по следующей формуле:

$$S_p = \frac{10{,}2в}{A}, \qquad (7.10)$$

где $в$ - отрезок, отсекаемый на оси ординат продолжением прямолинейного участка кривой.

Из отечественных приборов для оценки фильтрации можно использовать установки УВЦ-1. Иногда динамическая фильтрация определяется на полых цилиндрических кернах [61].

Для вязких гелей (особенно, сшитых) разница в оценке динамической и статической фильтрации невелика, так как жидкость подвергается сдвигу только в пристеночной области. Для коркообразующих жидкостей, фильтрация которых регулируется добавкой закупоривающих агентов, динамическая фильтрация за счет смыва корки в 2 раза выше статической.

Влияние жидкости на проницаемость коллектора изучается по набуханию и размоканию пород керна в исследуемых жидкостях, по характеру фильтрации и степени восстановления проницаемости кернов после обработки их исследуемыми жидкостями-песконосителями. Для этого применяется установка УИПК-1М.

# Г Л А В А VIII
# МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ПРИГОТОВЛЕНИЯ БУРОВЫХ РАСТВОРОВ

Глубокое бурение, начало развития которого приходится на 30-е годы прошлого века, предъявляет значительно более жесткие требования к параметрам буровых растворов, возможности регулирования их свойств. Крупные фирмы, выпускающие материалы для приготовления буровых растворов, существенно расширяют ассортимент химических реагентов и добавок, придающих буровому раствору требуемые свойства. В настоящее время в США производится более 600 наименований реагентов и добавок для буровых растворов. Усилиями АНИ химические реагенты, утяжелители и глинопорошки стандартизированы, и разработаны необходимые рекомендации по их применению. В настоящее время продолжаются работы по созданию новых, более эффективных материалов для буровых растворов.

## § 1. Глинопорошки

Комовые глины из карьеров в практике бурения давно не применяются, поскольку они не соответствуют требованиям, предъявляемым к реагентам, предназначенным для получения высококачественных растворов. Использование глинопорошков в сравнении с комовой глиной имеет ряд преимуществ:

-приготовление бурового раствора из глинопорошков требует меньше времени, раствор получается высокого качества;

-диспергирование (набухание) мелких частиц глинопорошков происходит быстрее и полнее;

-транспортировка глинопорошков, особенно на далекие расстояния, обходится дешевле;

-применение глинопорошков позволяет автоматизировать процесс приготовления бурового раствора на буровой;

-высокое качество бентонитовых порошков обеспечивает получение растворов с малым содержанием твердой фазы.

Первые буровые растворы представляют собой смесь воды и любого типа глины, твердые частицы которой значительное время могут находиться во взвешенном состоянии. Вязкие, липкие глины, называемые «гумбо», рассматриваются как глины хорошего качества для приготовления бурового раствора с рекомендуемой их добавкой в воду в количестве 20% по весу глины.

В 20-х годах прошлого века начинается регулирование свойств буровых растворов путем применения специальных добавок, поскольку вязкость и структурные свойства растворов, утяжеленных баритом, не обеспечивают устойчивого поддержания частиц барита во взвешенном состоянии. Для повышения вязкости раствора и предотвращения осаждения частиц утяжелителя проводятся обработки растворов специальными химическими реагентами. Первыми такими реагентами были каустическая сода и алюминат натрия.

В 1929 г. Кроссом и Хартом предлагается использовать бентонитовые глины с окисью магния в качестве добавки для улучшения структурных свойств раствора. Пригодность глин для буровых растворов устанавливается по выходу раствора, по прочности геля, которая характеризуется разностью предельного статического напряжения сдвига непосредственно после перемешивания и после 10-минутного покоя, коркообразующими свойствами. Выход раствора определяется количеством раствора определенной вязкости (обычно 15 мПа·с), полученного из 1 т глины, затворенной на пресной или морской воде.

Таким образом, выход является качественным показателем при приготовлении раствора. Обычно требуется, чтобы бентониты давали 14,3 $м^3$ раствора вязкостью 15 мПа·с на 1 т глины. Такой выход достигается у самых чистых форм натриевого бентонита, например, вайомингского, но его невозможно получить при использовании кальциевых бентонитов или суббентонитов. Обычно они имеют выход раствора около 4,8 ÷ 9,5 $м^3$/т.

В связи с этим предпринимаются попытки проводить обработку глин для увеличения выхода раствора. Предлагаемые реагенты для обогащения глин можно разделить на две группы:

-неорганические (кальцинированная сода, перманганаты, алюминат натрия, окись магния);

- органические (водорастворимые полиакриловые кислоты, этиленмалеиновый ангидрид в комбинации с другими веществами).

В некоторых случаях рекомендуется совместное использование органических и неорганических реагентов.

Одним из наиболее популярных способов обогащения кальциевых глин является добавление к глине пептизирующих реагентов, например, карбоната натрия (кальцинированная сода) в количестве от I до 10%. Оптимальное количество - 3÷5 %. Но метод основного обмена ионов кальция на ионы натрия не всегда дает хороший результат потому, что ионный обмен невозможно заставить идти до завершения.

Для тех глин, которые плохо обогащаются содой, рекомендуется применять перманганаты. Количество солей перманганата 0,2 ÷ 0,4 %. Выход раствора из вайомингского бентонита увеличивается с 13,55 $м^3$/т до 18,75 $м^3$/т при обработке 0,4% $KMnO_4$, а выход раствора вайомингского бентонита с первоначальным выходом 17,0 $м^3$/т увеличивается на 29,7% до 22,05 $м^3$/т. Перманганатом хорошо обогащаются натриевые бентониты.

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

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

При обработке вайомингского бентонита реагентом DX-840-31 выход раствора увеличивается до 22,7 $м^3$/т; при обработке этого бентонита реагентом DX-840-31 с добавкой 0,9 % $MnO_4$ выход раствора увеличивается до 30,3 $м^3$/т.

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

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

Для определения структурной вязкости, предельных динамического и статического напряжения сдвига и других показателей растворов широко используется ротационный вискозиметр Фанна. Более точным и удобным прибором является ротационный вискозиметр Фанна VG-34, который непосредственно без пересчетов показывает напряжение сдвига (статическое и динамическое) и вязкость в мПа·с (сантипуазах). Водоотдача определяется с помощью прибора фирмы Бароид.

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

Наиболее выгодным сырьем является бентонит, дающий большой выход раствора (12,0 $м^3$ из 1 т порошка). Бентонитовые порошки (фирменные наименования - акваджел, магкоджел) имеют влажность не более 10%, очень тонкий помол (92% пробы порошка должны проходить через сито 200 меш), легко размокают; из 1 т порошка при минимальной плотности (1030 кг/$м^3$) получается 15,25 $м^3$ глинистой суспензии вязкостью не менее 15 ÷ 20 мПа·с (по Стормеру), с водоотдачей 15-20 $см^3$.

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

Глины с низкой распускаемостью требуются тогда, когда необходимо получить большую плотность и пренебречь вязкостью и коркообразующими свойствами раствора. Порошки из местных глин в ряде случаев вдвое дешевле, чем из бентонита. Глинопорошком с малым выходом раствора является, например, порошок ЭР-95, выпускаемый в Калифорнии: из I т этого порошка получается 1,5 $м^3$ раствора плотностью 1440 $кг/м^3$. Глинопорошок "ксатклей", стоимость которого на 20% выше, чем у порошка ЭР-95, также дает малый выход раствора: 4,4 $м^3/т$, водоотдача раствора 15 $см^3$ по АНИ. Потребление глины такого типа в настоящее время сократилось до 3 тыс. т в год.

Фирмой Магкобар выпускаются комбинированные порошки глин, состоящие из смеси 80 ÷ 85% порошка низкосортной глины типа "ксатклей", 15 ÷ 20% бентонита и 2,5% кальцинированной соды. Эта смесь дешевле первосортного бентонита на 27%. При 10%-ной концентрации этой смеси в растворе выход его составляет около 8,8 $м^3/т$.

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

Суспензии аттапульгита обладают достаточной вязкостью и несущими свойствами, но характеризуются высокой водоотдачей (140 $см^3$ за 30 мин). На практике такая высокая водоотдача обычно снижается добавками желатинизированного крахмала, лигносульфоната или квебрахо. Из I т аттапульгита при растворении в соленасыщенной воде можно получить 2I $м^3$ бурового раствора вязкостью 15 мПа·с. Для буровых растворов, затворенных на соленой воде, аттапульгитовой глины требуется меньше, чем монтмориллонитовой. Аттапульгит в буровом растворе довольно медленно повышает его вязкость, и поэтому для получения необходимой вязкости раствора после введения аттапульгита требуется некоторое время.

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

ко, куикджел, цеоджел.

Акваджел – представляет собой тонкоизмельченную бентонитовую глину. По внешнему виду это порошок белого или светло-серого цвета. Плотность 2500 кг/м$^3$. Применяется как обычный гелеобразующий коллоид для регулирования вязкости, СНС и уменьшения водоотдачи. Выход раствора вязкостью 15 мПа·с 15,9 м$^3$/т.

Цеоджел - водный алюмосиликат, широко применяющийся для увеличения вязкости буровых растворов с высокой концентрацией соли. Используется как взвесь в буровых растворах с любым содержанием соли, выход соленасыщенного раствора составляет 20,8 м$^3$ /т.

Барокко - сухой молотый суббентонит, используется для буровых растворов с концентрацией соли от низкой до умеренной, выход составляет 7,2 м$^3$ на I т глины, затворенной на пресной воде. Хорошие результаты получаются при добавлении воды, содержащей 1,5% соли.

Куиктджел - модифицированный бентонит, который дает в 2 раза больший выход раствора, чем обычный вайомингский бентонит (32 м$^3$/т). Особенно часто применяется при бурении сейсмических скважин и скважин на воду.

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

Фирмой Магкобар выпускаются следующие виды глинопорошков.

Магкоджел - чистый вайомингский бентонит.

"Высокосортная глина" - смесь лучших техасских глин с вайомингским бентонитом. Выход раствора составляет примерно 8 м$^3$/т. Используется для приготовления раствора с малым содержанием твердой фазы, хорошей вязкостью, гелеобразующими и коркообразующими свойствами. Применяется при забуривании, бурении и капитальном ремонте скважин. Растворы, приготовленные из этой глины, имеют низкую водоотдачу. Используется как добавка к бентониту в соленой воде и рассолах.

Куиктик - специально приготовленный стойкий эффектный бентонит с выходом раствора около 31,8 $м^3$/т . Быстро образует тонкую фильтрационную глинистую корку.

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

## § 2. Утяжелители

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

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

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

Ведущие фирмы - производители утяжелителей поставляют на мировой рынок свою продукцию исключительно в соответствии со спецификацией Американского нефтяного института (АНИ) и объединения по материалам нефтяных компаний (ОСМА), образованного в Лондоне 17 компаниями нефтяной промышленности. Некоторые крупные фирмы-производители барита, например, американская «Бароид», проводят дополнительные испытания для проверки технологических качеств растворов. Общие требования по спецификации АНИ, ОСМА, фирмы «Бароид» приведены ниже.

| | |
|---|---|
| Плотность, кг/м$^3$……. | ≥ 4200 |
| Содержание щелочноземельных металлов (кальция), %.. | ≤ 0,025 |
| Остаток на сите, %: | |
| 200 меш (0,074 мм)……... | ≤ 3,0 |
| 325 меш (0,044 мм)……... | ≥ 5,0 |
| Дополнительные требования ОСМА: | |
| кажущаяся вязкость водной суспензии плотностью 2500 кг/м$^3$ (с гипсом), мПа·с……... | ≤ 125 |
| содержание водорастворимых твердых веществ, %…. | ≤ 0,1 |
| Дополнительные требования фирмы «Бароид»: | |
| кажущаяся вязкость, мПа·с ……. | ≤ 25-45 |
| статическое напряжение сдвига, дин/см$^2$: | |
| через 10 с…….. | ≤ 122 |
| через 10 мин……. | ≤ 244 |

При сравнении различных спецификаций можно отметить стремление к унификации требований к баритовым утяжелителям [87]. В настоящее время на барит действует стандарт 13А АНИ, изданный в 1985г. добычным департаментом АНИ в г. Далласе, штат Техас [88].

**Классификация утяжелителей.** В качестве утяжелителей буровых растворов применяются минералы, а также отходы химического и металлургического производств (в редких случаях).

Утяжелители из природных минералов различаются по методу производства. Так, баритовый утяжелитель можно разделить

на гравитационный и флотационный. В зависимости от основы минерала утяжелители из природных руд делятся на несколько видов: баритовые, железистые, карбонатные и галенитовые.

Баритовые утяжелители. *Барит* $BaSO_4$ (сульфат бария) – минерал, содержащий 65,7% BaO и 34,3% $SO_3$, а также примеси: Sr, Ca, Pb, Ra, $Fe_2O_3$. Бывает белого, серого, красного и желтого цвета. Плотность 4300 ÷ 4700 кг/м$^3$; твердость по шкале Мооса 2,5 - 3,5.

Железистые утяжелители. *Гематит* – минерал, содержащий 70% $Fe_2O_3$. Цвет от железно-черного до стального - серого; землистые разности имеют ярко-красный цвет. Плотность 5000 ÷ 5300 кг/м$^3$, твердость по шкале Мооса 5 - 6. Выпускается в виде порошка плотностью 4150 ÷ 4200 кг/м$^3$.

*Магнетит* или *магнитный железняк* - минерал железных руд. Химический состав: 31% FeO, 69% $Fe_2O_3$. Цвет железно – черный, хрупкий, плотность 4900 ÷ 5200 кг/м$^3$, твердость по шкале Мооса 5,5 - 6,5, обладает сильными магнитными свойствами. Для утяжеления растворов магнетит применяется в молотом виде плотностью 4200 ÷ 4360 кг/м$^3$. Имеет повышенные абразивные свойства.

Карбонатные утяжелители. *Доломит* – минерал состава Ca, $Mg(CO_3)_2$. Плотность 2800 ÷ 2900 кг/м$^3$ , твердость по шкале Мооса 3,5 - 4,0. Применяется ограничено для утяжеления буровых растворов плотностью до 1500 ÷ 1700 кг/м$^3$.

*Известняк* – осадочные породы, состоящие главным образом из кальцита, кремнезема. Плотность 2700 кг/м$^3$.

*Сидерит* (карбонат железа) – минерал содержит от 44 до 93% FeO и от 3 до 55% CaO, примеси окислов Ca, Mg, Si. Плотность 3500 ÷ 3800 кг/м$^3$.

Галенитовые утяжелители. *Галенит* - PbS, или свинцовый блеск, содержит 86,6% Pb и 13,4% S. В качестве примесей в галените встречаются медь, серебро, цинк, иногда селен, висмут, железо и др. Плотность 7400 ÷ 7600 кг/м$^3$. Твердость по шкале Мооса 2 - 3. Галенит применяется для получения сверхтяжелых буровых растворов.

В зависимости от плотности утяжелители подразделяются на три группы: первая – плотностью до 3000 кг/м$^3$; вторая – плотностью 3800 ÷ 4500 кг/м$^3$; третья – плотностью 5000 ÷ 7000 кг/м$^3$.

Первую группу утяжелителей составляют тяжелые (малоколлоидальные) глины, мергель, мел, известняк и др. Эти материалы имеют небольшую плотность (2600 ÷ 2900 кг/м$^3$) и отличаются сравнительно небольшой структурообразующей способностью в буровых растворах, за счет чего их количество в растворе может быть значительным, однако реологические свойства раствора не ухудшаются. При этом резко увеличивается содержание твердой фазы в буровом растворе, что отрицательно сказывается на эффективности бурения. Следует отметить, что материалы с низкой плотностью (мел, сидерит, известняк) целесообразно использовать при вскрытии продуктивных пластов. Их способность растворяться при солянокислых обработках улучшает вызов притока из скважины.

Вторую группу утяжелителей составляют материалы плотностью 3800 ÷ 4500 кг/м$^3$, в которую входят баритовый и железистый утяжелители. Эти утяжелители являются основными для приготовления буровых растворов. Гидростатическое давление, создаваемое буровыми растворами плотностью 2300 ÷ 2350 кг/м$^3$, достаточно для большинства скважин. Такую плотность может обеспечить утяжелитель плотностью не менее 4200 кг/м$^3$. Использование утяжелителей плотностью 4150 и 4100 кг/м$^3$ позволяет достичь плотности бурового раствора 2250 и 2200 кг/м$^3$, соответственно, при оптимальных физико-химических показателях.

К третьей группе утяжелителей (плотностью 5000 ÷ 7000 кг/м$^3$) относятся материалы, состоящие, главным образом, из соединений свинца и железа. Эти утяжелители применяются для приготовления буровых растворов плотностью 2500 кг/м$^3$ и более. Такие буровые растворы необходимы для разбуривания отложений, имеющих в разрезе пласты с давлением, превосходящим геостатическое.

Использование в качестве утяжелителей ферромарганца, феррофосфора, ферросилиция, плотность которых 6500 ÷ 7500 кг/м$^3$, оказалось невозможным вследствие их гидролиза и образования токсичных и взрывчатых веществ.

## § 3. Флотационные баритовые утяжелители

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

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

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

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

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

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

Упрочнение структуры буровых растворов при вводе флотационных баритовых утяжелителей вызывает необходимость обработки растворов реагентами-разжижителями. Вследствие ввода большого количества этих реагентов плотность растворов значительно снижается и требуется дополнительный ввод утяжелителя. Структурообразующие свойства флотационных баритовых утяжелителей не позволяют обеспечить плотность буровых растворов выше 2150 ÷ 2200 кг/м$^3$, что необходимо при бурении в пластах в аномально высокими давлениями.

Одной из актуальных задач улучшения качества баритовых утяжелителей является уменьшение их структурообразующей способности в буровых растворах, что обеспечивает снижение их расхода и возможность утяжеления буровых растворов до 2300 ÷ 2350 кг/м$^3$, сократит содержание твердой фазы в растворах и, как следствие, позволит значительно повысить технико-экономические показатели бурения скважин.

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

флотореагентов после процесса обогащения барита. Поэтому баритовые утяжелители вызывают аэрацию буровых растворов. Аэрация является одним из серьезных осложнений при бурении скважин. Из-за высокой воздухонасыщенности (до 10%) при вводе флотационных утяжелителей снижается плотность буровых растворов, повышается их вязкость, что затрудняет предотвращение водогазопроявлений, кроме того, ухудшается промывка скважин вследствие уменьшения подачи насосов при работе на сжимаемых жидкостях. Насыщенность раствора воздухом, даже до 4%, в 1,5-2 раза снижает подачу буровых насосов [89, 90 ].

Наиболее высокая степень аэрации отмечена при вводе сухих порошкообразных баритовых утяжелителей. Для предотвращения насыщения растворов воздухом при утяжелении практикуется предварительное смачивание баритовых концентратов водой [91]. Но этот метод не находит широкого применения по двум основным причинам. Во-первых, при смачивании водой гидрофильность утяжелителей практически не меняется, так как десорбция флотореагентов, малоэффективна (водой смачиваются только небольшие участки поверхности барита), вследствие чего аэрированность раствора сохраняется. Во-вторых, в буровой раствор поступает избыточная жидкость, что приводит к росту водоотдачи, перерасходу утяжелителя и другим последствиям.

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

**Плотность** утяжелителей является одним из важнейших показателей их качества, так как от его значения зависят массовая концентрация утяжелителя, содержание общей твердой фазы в растворе и, следовательно, скорость бурения скважины. Уменьшение содержания твердой фазы обеспечивает улучшение структурно-механических и реологических показателей буровых растворов.

Отечественный ГОСТ 4682-84 «Концентрат баритовый» регламентирует для марок КБ-1-КБ-4 плотность 4200 кг/м$^3$ и бо-

лее. Для утяжелителей марок КБ-5, КБ-6 плотность должна быть, соответственно, 4150 и 4050 кг/м$^3$. Поэтому баритовый концентрат последних двух марок не отвечает требованиям технологии приготовления буровых растворов высокой плотности.

**Химический состав утяжелителей**. Утяжелители буровых растворов должны быть химически инертны по отношению к дисперсионной среде. Это означает отсутствие у них растворимости даже при высоких температурах (до 200-250°С), а также отсутствие в составе утяжелителей солей-электролитов и соединений глинистых минералов, которые могут активно участвовать в процессе.

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

Влияние находящихся в утяжелителях водорастворимых солей (ВРС) на предел утяжеления заключается в том, что при некоторой их концентрации наблюдается коагуляция раствора, характеризующаяся увеличением водоотдачи и резким ухудшением структурно-механических свойств бурового раствора. Отрицательное влияние солей $CaSO_4$, $MgSO_4$, $MgCl_2$, солей двух- и трехвалентного железа особенно проявляется при повышенных температурах и высоких концентрациях утяжелителя. Водорастворимые соли оказывают вредное влияние при концентрации более 0,30 ÷ 0,35 %, а соли двух- и трехвалентного железа при концентрациях более 0,003 ÷ 0,004 %.

Повышению содержания водорастворимых солей способствуют такие вредные примеси, как сульфиды, в частности, пирит, которые в щелочной среде окисляются до гидрата закиси, затем

до окиси, оказывая коагулирующее действие на раствор. Коагуляцию вызывают также FeO и Fe [90].

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

Так как утяжелители применяются для всех видов буровых растворов, содержание водорастворимых солей в них не должно быть выше значения, при котором происходит флокуляция глинистых частиц в растворах. Концентрация водорастворимых солей (например, NaCl) в утяжеленной глинистой суспензии должна быть такой, при которой не наблюдалось бы заметного увеличения ее структурно-механических и фильтрационных показателей. Исследованиями [92] установлено, что при концентрации соли 2,0 ÷ 2,5 г/л происходят флокулирование бентонита и рост водоотдачи глинистой суспензии.

Влияние поливалентных катионов, в частности, кальция, на диспергирование, флокулирование и агрегирование глин значительно сильнее влияния одновалентных катионов. Поэтому допустимое содержание ионов кальция должно быть значительно меньше, чем солей натрия. Заметное возрастание вязкости, статического напряжения сдвига и водоотдачи глинистых растворов наблюдается уже при содержании в них ионов кальция 0,04 г/л. Содержание последних в утяжелителях не должно быть более 0,025%. ГОСТ 4682-84 на флотационный баритовый концентрат регламентирует содержание кальция не более 0,05%. Такая норма обоснована большим количеством примесей у флотационных концентратов и необходимостью их высушивания. Уменьшение содержания ВРС и, особенно солей кальция, в флотационном ба-

ритовом концентрате является большим резервом для повышения качества барита.

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

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

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

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

Содержание в буровых растворах тонкодисперсных частиц из выбуренной породы, бентонита и утяжелителя существенно влияет на механическую скорость и величину проходки на доло-

то. Поэтому регулирование содержания твердых частиц в буровом растворе является одним из важнейших технологических процессов, обеспечивающих успешность бурения скважин.

По размеру твердые частицы бурового раствора подразделяются на три основных класса:

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

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

Для определения нижнего предела размера частиц утяжелителя необходима дифференцированная классификация гранулометрического состава с использованием ситового и седиментационного анализов. Кривые распределения частиц по размерам имеют, как правило, вогнутую область. Это свидетельствует о преобладании тонких фракций в составе утяжелителей. В процессе диспергирования материалов в первую очередь разрушаются менее твердые минералы, например глины. По этой причине кол-

лоидные частицы в утяжелителе состоят из примесей глинистых минералов [93].

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

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

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

При производстве баритовых утяжелителей путем флотационного обогащения используются различные реагенты, основная роль которых заключается в гидрофобизации поверхности барита. Несмотря на различного вида промывки для удаления флотореагентов на горно-обогатительных фабриках, баритовые концентраты выпускаются с частично гидрофобизованной поверхно-

стью, что является причиной насыщения воздухом буровых растворов в процессе их утяжеления.

Гидрофобность поверхности частиц утяжелителя обусловливает их седиментационную неустойчивость в буровых растворах на водной основе. Этот процесс интенсифицируется особенно в нефтеэмульсионных растворах, так как в них гидрофобные частицы барита смачиваются нефтью с последующим образованием крупных флокул, которые выпадают из бурового раствора даже при его высоких структурно-механических показателях. Гидрофобность поверхности частиц баритовых утяжелителей может быть вызвана не только флотореагентами, но и воздействием анионоактивных ПАВ (сульфонол, СМАД и др.), применяющихся для обработки растворов [94].

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

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

Для растворов на нефтяной основе требования к утяжелителю по смачиваемости его частиц прямо противоположны требованиям, рассмотренным выше для водных растворов. Чтобы обеспечить смачиваемость углеводородными жидкостями, частицы утяжелителя для этих растворов должны иметь гидрофобную поверхность.

Флотационные баритовые утяжелители, хотя и имеют на поверхности остатки флотореагентов, недостаточно гидрофоби-

зованы для применения растворов на нефтяной основе. Для полной гидрофобизации поверхность утяжелителей необходимо обрабатывать поверхностно-активными веществами, главным образом, анионоактивного действия. В этом случае поверхность частиц утяжелителя становится полностью гидрофобной, смачивается дисперсионной средой растворов на нефтяной основе.

## § 4. Аэрация буровых растворов при использовании флотационных баритовых утяжелителей

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

Прочность трехфазной пены повышается с увеличением сил прилипания пузырьков воздуха к твердым частицам. Твердые частицы средних размеров способствуют большей стабилизации пены, чем крупные и мелкие частицы. Наиболее активно стабилизируют пену плоские частицы. При соответствующих условиях могут создаваться «агрегатные пены», характеризующиеся небольшими размерами пузырьков, высоким содержанием минеральных частиц и высокой стабильностью пены [95].

Из процессов, связанных с аэрацией буровых растворов при их утяжелении флотационными баритовыми концентратами, выделяются две группы: процессы, связанные с прилипанием пузырьков воздуха к частицам утяжелителя, и процессы образования трехфазной пены на поверхности растворов вследствие частичной десорбции остатков флотореагентов с поверхности флотационных баритовых утяжелителей. Эти процессы взаимосвязаны, так как образование обильной пены возможно в условиях свободного подъема пузырьков воздуха, попавших с утяжелителем на поверхность раствора, а устойчивость пены зависит от стабилизирующего действия частиц утяжелителя, которое тем сильнее, чем более гидрофобна их поверхность.

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

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

Влияние температуры на степень воздухонасыщенности водных растворов пенообразователей, образующих двухфазные или трехфазные флотационные пены (водный раствор ПАВ и минеральные частицы), заключается в том, что при нагревании прочность пленки воздушного пузырька снижается вследствие расширения его объема, что обусловливает подъем пузырька на поверхность, где он разрушается под действием сил внутреннего давления [89, 96]. С ростом температуры наблюдается снижение воздухонасыщенности (рис. 8.1.).

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

Структурно-механические свойства и pH буровых растворов влияют на степень аэрации следующим образом. Степень аэрации раствора резко возрастает при $\theta_1 > 20 \div 30$мгс/см$^2$ и достигает наиболее высокой величины при $\theta_1 = 70 \div 90$ мгс/см$^2$ .

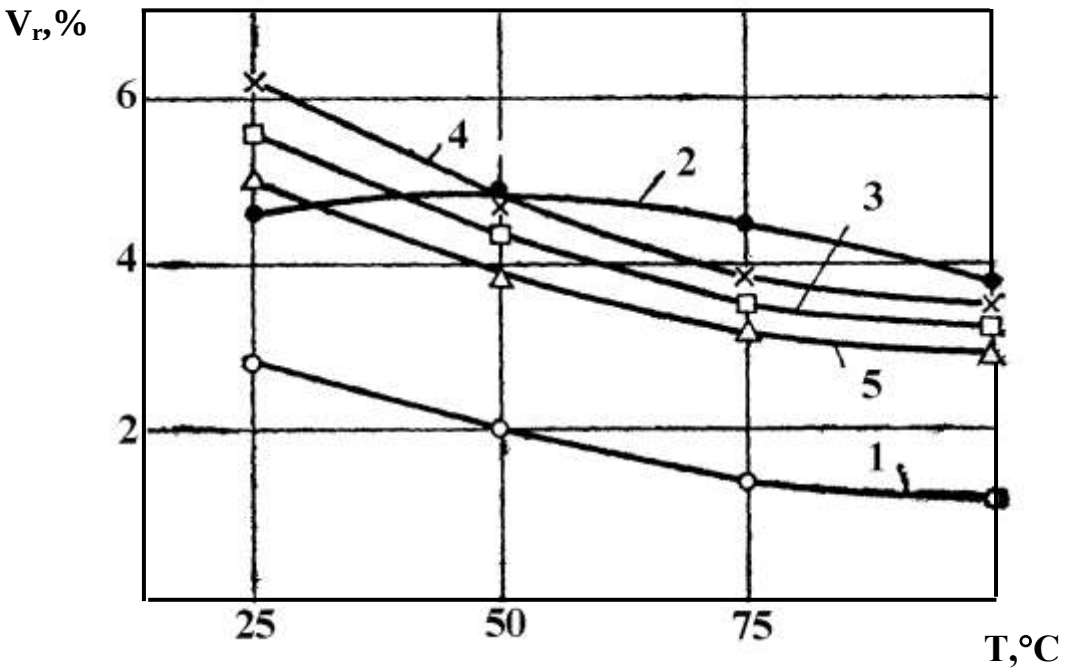



Рис.8.1. Зависимость аэрации глинистого раствора от температуры и от обработки барита: 1- алкилсульфатная паста; 2 – олеиновая кислота; 3 – окисленный рисайкл; 4 – ЖКФТМ; 5 – салаирский флотационный утяжелитель ($\sigma_{гж}$=33,8·$10^3$Н/м)

Важно отметить, что остаточная воздухонасыщенность сохраняется у растворов с $\theta_1 > 30$ мгс/см$^2$ и после термостатирования. Это означает, что при высоких значениях СНС происходит стабилизация пузырьков воздуха в буровых растворах вследствие высоких сопротивлений при движении воздуха к поверхности раствора. По этой причине, несмотря на значительную воздухонасыщенность, на поверхности раствора образуется меньше пены, что свидетельствует о воздухоустойчивости аэрированного раствора. В этом случае даже при высоких забойных температурах аэрация утяжеленного раствора сохраняется длительное время.

Поэтому особое значение приобретает регулирование структурно-механических свойств буровых растворов перед утяжелением. Во избежание повышенной воздухонасыщенности перед вводом флотационных баритовых утяжелителей буровые раство-

ры следует обрабатывать химическими реагентами - разжижителями для достижения статического напряжения сдвига $\theta_1 \leq 15 \div 20$ мгс/см$^2$.

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

Действие флотореагентов на аэрацию утяжеленных растворов связано, главным образом, с гидрофобизацией баритовых утяжелителей и с их адсорбцией на границе раздела газ – жидкость в результате частичной десорбции с поверхности флотационного барита при его вводе в буровые растворы. Как следует из рис. 6.1, наибольшая воздухонасыщенность наблюдается в буровом растворе, утяжеленном баритом после обработки жирнокислотной фракцией таллового масла и олеиновой кислотой. В значительно меньшей степени аэрируется раствор, обработанный алкилсульфатной пастой.

Исследования подтверждают прямую зависимость аэрации буровых растворов при их утяжелении от гидрофобности частиц флотационных баритовых концентратов. Чем меньше краевой угол смачивания, тем меньше воздухонасыщение буровых растворов. Таким образом, для снижения воздухонасыщенности буровых растворов необходимо использовать флотационные концентраты, с высокой степенью очистки от флотореагентов, например, алкилсульфатную пасту, которая имеет хорошую водорастворимость и легко удаляется с поверхности частиц флотационного барита.

## § 5. Модифицированный баритовый утяжелитель

Поскольку флотационные баритовые концентраты являются у нас в стране основным видом утяжелителей, вопрос повышения

их качества имеет большое значение. Для повышения качества флотационных баритов предлагались различные методы удаления флотореагентов с поверхности частиц, уменьшения содержания вредных примесей путем дополнительной отмывки солей, отделения тонкодисперсных фракций в гидроциклонах и др. Однако осуществить эти методы на горно-обогатительных предприятиях не удается вследствие сложности и неэкономичности процессов, больших потерь утяжелителя и др. Удаление флотореагентов с поверхности баритовых частиц термической обработкой с помощью растворов неионогенных детергентов оказывается технологически неосуществимым.

Для разработки методов улучшения качества флотационных баритовых утяжелителей и создания теоретических основ модифицирования проведен комплекс научных исследований, в результате которого автор разработал метод и заводскую технологию, коренным образом улучшающую качество флотационных баритовых утяжелителей за счет их модифицирования конденсированными фосфатами натрия. Выбор этих реагентов основан на ряде замечательных свойств, присущих конденсированным фосфатам.

Установлено, что при модифицировании триполифосфатом или пирофосфатом натрия флотационных баритовых концентратов исключается целый ряд их отрицательных свойств. Устраняется вредное влияние остатков флотореагентов в результате гидрофилизации поверхности. Об этом свидетельствуют уменьшение краевых углов смачивания, работы адгезии, коэффициента флотируемости и увеличение скорости капиллярной пропитки.

Нейтрализуется структурообразующее действие коллоидных частиц утяжелителя. Буровой раствор с модифицированным утяжелителем имеет гораздо меньшее значение показателей реологических свойств. Эксперименты показывают, что действие фосфата, как понизителя структурообразующих свойств утяжелителя, адекватно удалению из них коллоидных частиц. Уменьшение структурообразующей способности коллоидных баритовых образцов фосфатами обусловливается адсорбцией реагента на ребрах (вершинах) частиц, имеющих ненасыщенные валентности. Это приводит к нейтрализации положительного заряда и вы-

зывает взаимное отталкивание частиц, предупреждая тем самым упрочнение структуры бурового раствора.

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

На рис. 8.2 показано снижение содержания ионов кальция в утяжелителях в зависимости от используемого при обработке количества триполифосфата (ТПФ).

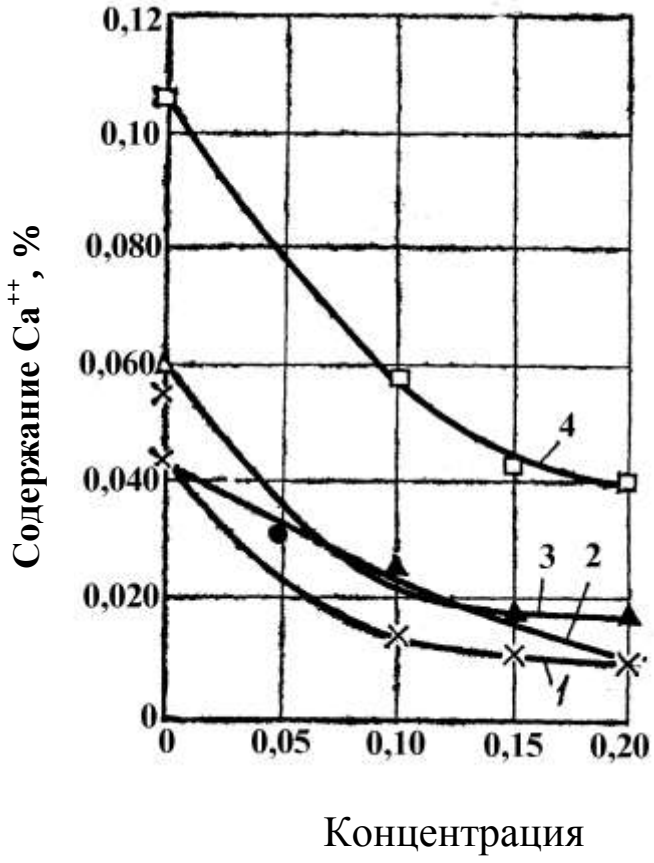



Рис. 8.2. Зависимость содержания $Ca^{++}$ от концентрации триполифосфата в баритовом утяжелителе различных производителей (комбинатов): 1 – Ачполиметалл; 2 – Текелийский ; 3 – Салаирский ; 4 – Майкаинзолото

Из рис. 8.2 следует, что при обработке баритовых концентратов конденсированными фосфатами существенно уменьшает-

ся содержание водорастворимых солей кальция. В результате резко улучшается качество флотационных баритовых концентратов. Последующее их введение в буровые растворы не вызывает интенсивной коагуляции, которая приводит к повышению структурно-механических и фильтрационных показателей. Это исключает необходимость дополнительной обработки буровых растворов, что, как правило, приводит к снижению плотности растворов и повышению расхода утяжелителя.

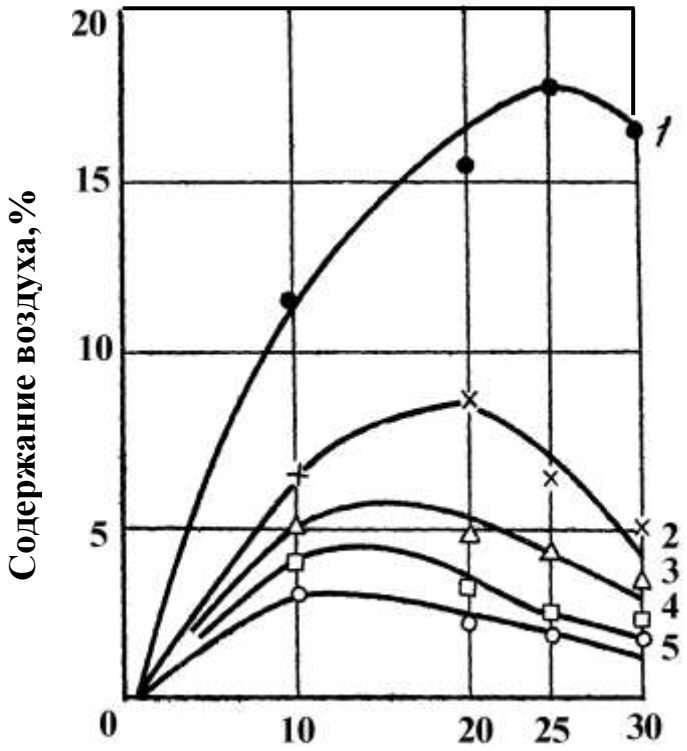
Таким образом, в усилении процессов структурообразования и коагуляции многокомпонентных неоднородных растворов, какими являются буровые растворы, большую роль играют тонкодисперсные фракции и растворимые соли поливалентных ионов флотационных баритовых утяжелителей. Усиление процесса структурообразования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

Эффективным способом предупреждения образования высокопрочных сопряженных структур буровых растворов является снижение адсорбционной активности утяжелителя путем их обработки водными растворами конденсированных фосфатов (триполифосфата или кислым пирофосфатом). При этом достигается и значительное ослабление процессов коагуляции в растворах вследствие образования нерастворимых соединений фосфатов с поливалентными ионами (в особенности, кальция), присутствующими в утяжелителях. Однако проверять положительные свойства модифицированных утяжелителей необходимо в процессе приготовления буровых растворов, так как только в этом случае можно оценить эффективность модифицирования флотационных баритовых концентратов.

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

В опытах [97] исходный буровой раствор (8% глины, 88% воды, 4% УЩР) утяжеляется флотационным баритом в количестве от 10 до 40 % (объемных). Флотационные концентраты модифицируются триполифосфатом натрия в различных соотношениях к массе утяжелителя.

Содержание воздуха в буровом растворе определяется компрессионным методом по известной методике. В опытах используются модифицированные утяжелители рудоуправления Кутбарит и Текелийского свинцово-цинкового комбината. Результаты экспериментов представлены на рис. 7.3.




Содержание утяжелите-

Рис. 8.3. Зависимость содержания воздуха в буровом растворе от концентрации утяжелителя рудоуправления Кутбарит:
1 – исходный баритовый утяжелитель ис добавкой триполифосфата:
2 – 0,05 %; 3 – 0,10 %; 4 - 0,15 %; 5 – 0,20 %

Анализ полученных данных показывает, что при использовании модифицированных баритовых концентратов по сравнению с исходными образцами воздухонасыщенность бурового

раствора резко снижается. При этом наблюдается максимум воздухонасыщенности растворов, что объясняется улучшением очистки растворов с ростом их плотности.

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

Модифицирование пробы (табл. 8.1) позволило снизить содержание кальция в барите почти в 3 раза. Аналогичный результат получен и при отмывке из этой пробы солей кальция.

Таблица 8.1

| Наименование пробы | Содержание $BaSO_4$, % | Плотность, кг/м3 | До модифицирования | | | | После модифицирования | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | Содержание ВРС, % | | Содержание фракций с размером частиц <5мкм,% | Коэффициент коллоидальности К,% | Содержание ВРС, % | | Содержание фракций с размером частиц < 5 мкм,% | Коэффициент коллоидальности К,% |
| | | | общее | в том числе $Ca^{++}$ | | | общее | в том числе $Ca^{++}$ | | |
| Исходный образец | 88,5 | 4,25 | 0,13 | 0,19 | 5,00 | 0,052 | 0,10 | 0,010 | 5,0 | 0,0 |
| Тот же образец без коллоидных частиц | 88,5 | 4,25 | 0,08 | 0,017 | 1,02 | 0,024 | 0,05 | 0,006 | 1,02 | 0,013 |
| Тот же образец без коллоидных частиц и кальция | 88,5 | 4,25 | 0,08 | 0,009 | 1,00 | 0,030 | - | - | - | - |

Сравнивая структурно-механические и реологические показатели буровых растворов, утяжеленных этими образцами, можно заметить улучшение вязкости и прочностных показателей растворов с утяжелителем, обработанным реагентом, и утяжелителем с удаленным кальцием по сравнению с раствором, в котором частично удалены коллоидные частицы. Причем показательно, что параметры буровых растворов (кривые 2 и 3 на рис.8.4 ) с мо-

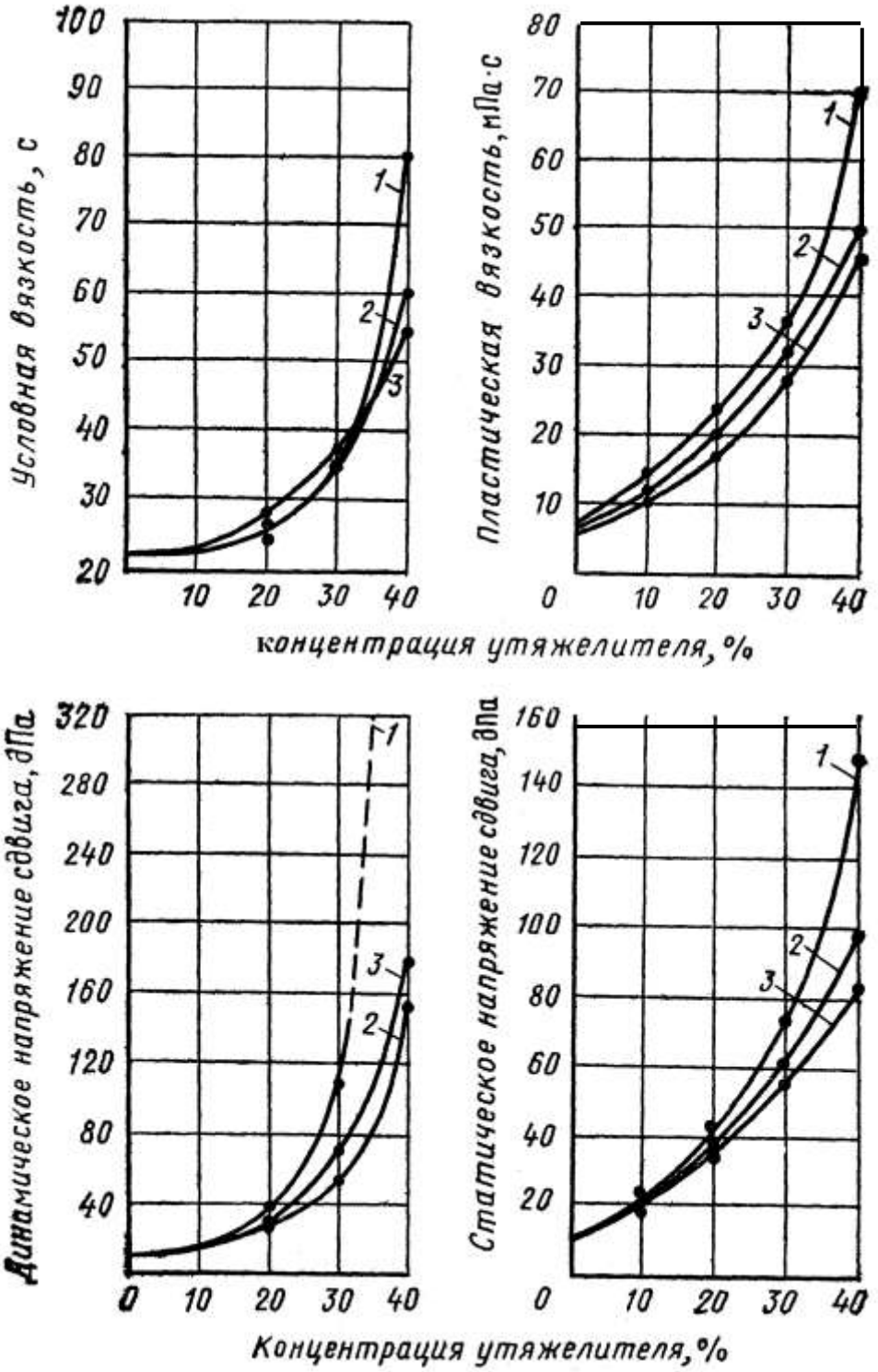



Рис. 8.4. Зависимость структурно-механических и реологических свойств буровых растворов от концентрации утяжелителя:
1- гравитационный утяжелитель без коллоидальных частиц;
2 – тот же образец, модифицированный триполифосфатом;
3 – гравитационный утяжелитель без коллоидных частиц и кальция.

Таблица 8.2

| Показатели баритовых концентратов | Ильский завод | | Константиновский завод | | Комбинат Ачполиметалл | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | немодифицированный | модифицированный | немодифицированный | модифицированный | немодифицированный | модифицированный |
| Плотность, кг/м$^3$ | 4200 | 4200 | 4220 | 4220 | 4150 | 4150 |
| Содержание влаги, % | 1,2 | 0,5 | 0,8 | 0,2 | 1,5 | 1,0 |
| Содержание водорастворимых солей кальция, % | 0,045 | 0,009 | 0,040 | 0,013 | 0,021 | 0,011 |
| Содержание остатка после просева на сетке № 009К (ГОСТ 3584 – 73), % | 2,5 | 1,4 | 2,2 | 2,0 | 2,2 | 0,8 |
| Утяжеляющая способность, кг/м$^3$ | 2120 | 2320 | 2140 | 2360 | 2080 | 2270 |
| Условная вязкость утяжеленного раствора, с | 61 | 52 | 59 | 48 | 60 | 58 |
| Коэффициент флотируемости | 0,82 | 0,35 | 0,75 | 0,27 | 0,66 | 0,10 |

Таблица 8.3

| Плотность, кг/м$^3$ | Содержание ионов кальция в барите, % | | Показатели бурового раствора, утяжеленного баритом | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | немодифицированным | | модифицированным | |
| | немодифицированном | модифицированном | плотность, кг/м$^3$ | усл. вязкость, с | плотность, кг/м$^3$ | усл. вязкость, с |
| 4170 | 0,045 | 0,012 | 2130 | 59 | 2360 | 36 |
| 4220 | 0,041 | 0,015 | 2150 | 60 | 2360 | 38 |
| 4170 | 0,047 | 0,010 | 2170 | 60 | 2370 | 59 |
| 4190 | 0,034 | 0,010 | 2140 | 60 | 2310 | 60 |
| 4260 | 0,028 | 0,012 | 2150 | 60 | 2300 | 59 |
| 4210 | 0,038 | 0,015 | 2200 | 58 | 2400 | 60 |
| 4230 | 0,042 | 0,009 | 2,18 | 59 | 2,37 | 60 |
| 4240 | 0,031 | 0,007 | 2,18 | 60 | 2,38 | 59 |

дифицированным образцом и удаленным кальцием примерно одинаковые.

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

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

Серийный выпуск модифицированного утяжелителя осуществляется на Ильском заводе «Утяжелитель» по технологической схеме, представленной на рис.7.6. (см. § 7).

Физико-химические показатели серийных немодифицированных и модифицированных баритовых утяжелителей, а также параметры буровых растворов, утяжеленных этими образцами, приведены в табл. 7.2 и 7.3. Результаты сравнения свидетельствуют о снижении расхода модифицированного утяжелителя (на 10-12%) и о значительном улучшении его качества.

## § 6. Гидрофобизованный баритовый утяжелитель

Буровые растворы на водной основе вредно влияют на разбуриваемые породы, что вызывает серьезные осложнения в стволе скважины. Кроме того, при вскрытии пластов фильтраты растворов на водной основе загрязняют продуктивные пласты и тем

самым затрудняют вызов притока из скважины, снижают дебит продуктивного горизонта и т.д.

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

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

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

Способы гидрофобилизации баритового утяжелителя не позволяют добиться необходимой степени покрытия поверхности частиц утяжелителя адсорбированным слоем гидрофобизирующего ПАВ, а также требуют больших затрат средств и времени. Известен, например, способ гидрофобизации баритового утяжелителя в условиях буровой. Гидрофобизация осуществляется перемешиванием в приемной емкости насосов или в емкости установки УПР-Р-2 пульпы утяжеленного известково-битумного раствора (ИБР), состоящей из известково-битумного концентрата (ИБК), дизельного топлива, сульфонола НП-3 и сухого баритового утяжелителя.

Но этот способ имеет существенные недостатки. Во-первых, приготовление пульпы утяжеленного ИБР трудоемкая и непроизводительная операция. На приготовление 35 $м^3$ утяжеленного ИБР затрачивается в среднем 8-10 часов [98]. Во-вторых, при по-

вышении плотности бурового раствора в процессе бурения путем приготовления пульпы резко увеличивается избыточный объем раствора, что обусловливает высокий расход утяжелителей. В-третьих, количественно оценить степень гидрофобизации поверхности частиц утяжелителя в пульпе, например, по коэффициенту флотируемости $К_ф$ [99], невозможно, что часто приводит к недостаточной гидрофобизации поверхности утяжелителей и к потере стабильности буровых растворов на углеводородной основе. Поэтому предлагается способ гидрофобизации баритового утяжелителя, легко осуществляемый в заводских условиях и дающий возможность поставлять на буровые предприятия готовый порошкообразный барит с гидрофобными свойствами.

При разработке утяжелителя для растворов на нефтяной основе предлагается поверхность баритового утяжелителя гидрофобизировать алкиларилсульфонатом (сульфонолом НП-3). Устанавливается зависимость гидрофобизации баритовых концентратов сульфонолом от его концентрации в водном растворе, pH среды, а также от температуры [100]. В исследованиях используется гравитационный баритовый утяжелитель, импортируемый из Болгарии, плотностью 4350 кг/м$^3$, и флотационный концентрат Салаирского рудоуправления плотностью 4200 кг/м$^3$.

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

Обработка результатов исследований методами математической статистики позволяет определить эмпирическую зависимость коэффициента флотируемости барита (его гидрофобизации) от концентрации сульфонола в суспензии, температуры прогрева, концентрации баритового утяжелителя и pH среды [100]:

$$K_ф = 0{,}965 + 2\cdot 10^{-6}(T-150)^2 + 0{,}035exp(-0{,}12(C_1-10)) - \\ - 0{,}212exp(-5{,}3C_2) + 0{,}02exp(-1{,}21(x-9)^2), \qquad (8.1)$$

где $T$ - температура прогрева суспензии в °С; $x$ - pH среды; $C_1, C_2$ - концентрация барита и сульфонола, %.

Наибольшее влияние на $К_ф$ оказывает содержание сульфонола в суспензии. Почти полная гидрофобизация поверхности

флотационного барита происходит при его концентрации 0,2 % (сухого вещества). Термостатирование суспензии до 225°С практически не влияет на степень гидрофобизации. Наиболее высокая гидрофобизация достигается при pH 8 ÷ 10.

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

Для проверки эксплуатационных качеств гидрофобизованного баритового утяжелителя известково-битумный раствор доводится до плотности 1950 кг/м$^3$. В полученный ИБР добавляются вода и 10% бентонитовая суспензия (гидрофилизирующие факторы), смесь помещается в автоклав на 6 часов при 150°С.

Результаты замера параметров раствора в процессе его обработки представлены в табл. 8.4. Во всех опытах после автоклавирования растворы остаются стабильными, флокуляции утяжелителя не наблюдается. Это указывает на достаточную степень гидрофобизации его поверхности, которая обеспечивает устойчивость утяжеленных буровых растворов на нефтяной основе.

Таблица 8.4

| Последовательность воздействия на раствор | Параметры известково-битумного раствора | | | |
|---|---|---|---|---|
| | ρ, кг/м$^3$ | Т,с | СНС, мгс/см$^2$ | |
| | | | 1 мин | 10 мин |
| Исходный ИБР | 1050 | 22 | 3 | 3 |
| Утяжеление | 1950 | 67 | 9 | 27 |
| Термообработка | 1950 | 48 | 3 | 15 |
| Добавка 5% пресной воды | 1930 | 42 | 3 | 12 |
| Термообработка | 1930 | 57 | 3 | 9 |
| Добавка 5% пресной воды | 1900 | 62 | 3 | 9 |
| Термообработка | 1900 | 63 | 3 | 15 |
| Добавка бентонитовой пасты | 1880 | 75 | 6 | 12 |
| Термообработка | 1880 | 75 | 6 | 12 |
| Добавка 5% бентонитовой пасты | 1860 | 103 | 6 | 15 |
| Термообработка | 1860 | 98 | 6 | 12 |

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

Нефтесмачиваемость баритового утяжелителя определяется по следующей методике. При интенсивном перемешивании готовится суспензия следующего состава (в % объемн.): 60% воды, 10% нефти (вязкость 15 сСт) и 30% барита. Затем смесь центрифугируется и по количеству отделившейся нефти определяется ее часть, адсорбировавшаяся на поверхности частиц утяжелителя. Коэффициент нефтесмачиваемости $\beta_н$ подсчитывается как отношение адсорбированной нефти к общему ее количеству. Как следует из рис. 8.5, значение коэффициента нефтесмачиваемости $\beta_н$ находится в прямой зависимости от концентрации сульфонола в водном растворе при гидрофобизации утяжелителя.

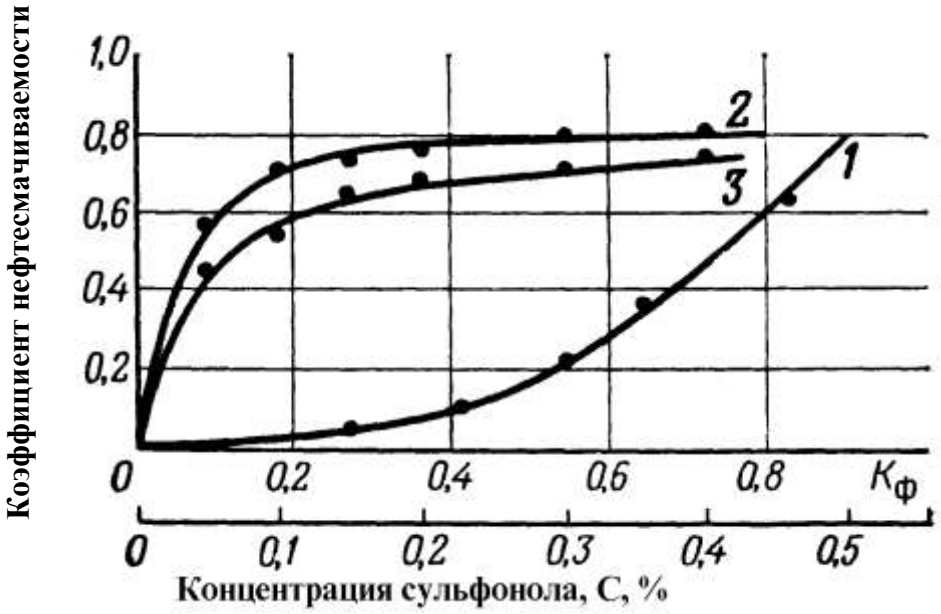



Рис. 8.5. Зависимость нефтесмачиваемости $\beta_н$ от коэффициента флотируемости $К_ф$ и концентрации (С) сульфонола НП-3:
1- зависимость $\beta_н$ от $К_ф$; 2 – зависимость $\beta_н$ флотационного барита от С; 3 – зависимость $\beta_н$ гравитационного барита от С.

Полученные таким образом данные позволяют определять оптимальный режим обработки и сушки баритового утяжелителя и выпускать гидрофобизованный утяжелитель на Ильском заводе «Утяжелитель».

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

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

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

Для опытной партии гидрофобизованного баритового утяжелителя коэффициент $\beta_н = 0,85$. Для негидрофобизованного баритового утяжелителя коэффициент нефтесмачиваемости $\beta_н = 0,20 \div 0,25$.

Промышленное применение гидрофобизованного баритового утяжелителя в растворах на нефтяной основе в ОАО «Краснодарнефтегаз» дает следующие результаты:

- упрощается технология утяжеления и сокращается время на проведение этой операции;

- сокращаются расходы утяжелителя для поддержания проектных параметров растворов;

- добавление порошкообразного гидрофобизованного баритового утяжелителя положительно влияет на параметры растворов и их термостабильность во времени;

- получена экономическая эффективность от применения гидрофобизованного баритового утяжелителя.

Сопоставимые показатели, полученные с использованием обычного и гидрофобизованного баритов, приведены в табл. 8.5.

Таблица 8.5

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

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

Применение гидрофобизованного порошкообразного баритового утяжелителя позволяет снизить его удельный расход с 496 до 392 кг/м, т.е. на 21%. Снижаются также расход сульфонола (на

61,5%) и других реагентов для поддержания проектных параметров ИБР.

Указанное снижение расходов утяжелителя и реагентов достигается за счет упрощения технологии утяжеления ИБР. Так как гидрофобизованный баритовый утяжелитель хорошо смачивается известково-битумными растворами, его можно непосредственно вводить в циркуляцирующий ИБР, в связи с чем ликвидируется непроизводительная и трудоемкая операция по приготовлению пульпы и значительно сокращаются затраты времени. В сравниваемых интервалах удельные затраты времени на приготовление, утяжеление и обработку раствора снижаются с 0,29 до 0,064 ч/м, т.е. на 78%.

Таким образом применение гидрофобизованного утяжелителя обеспечивает:

- исключение флокуляции;
- стабильность растворов на углеводородной основе, благодаря гидрофобным свойствам поверхности;
- упрощение технологии утяжеления растворов на углеводородной основе;
- полное исключение непроизводительной операции по гидрофобизации утяжелителя в условиях буровой.

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

## § 7. Производство гидрофобизованного баритового утяжелителя

На Ильском заводе «Утяжелитель» освоен серийный выпуск гидрофобизованного баритового утяжелителя. Он представляет собой сухой тонкоизмельченный баритовый концентрат, обработанный гидрофобизирующим реагентом. Сырьем для его получения являются влажные баритовые концентраты – отечественные

(салаирский, ачисайский и др.), выпускаемые по ТУ 48-6-17-72 или ГОСТ 4682-84 и импортные (болгарский и др.).В качестве гидрофобизирующего реагента применяется анион-активное синтетическое ПАВ – технический сульфонол НП-3 (алкилбензолсульфонат), выпускаемый по ТУ 84-509-74 и ТУ 6-01-18-11-74.

Процесс гидрофобизации баритового утяжелителя в заводских условиях осуществляется с помощью распылительной установки, разработанной во ВНИИКРнефти (рис. 8.6).

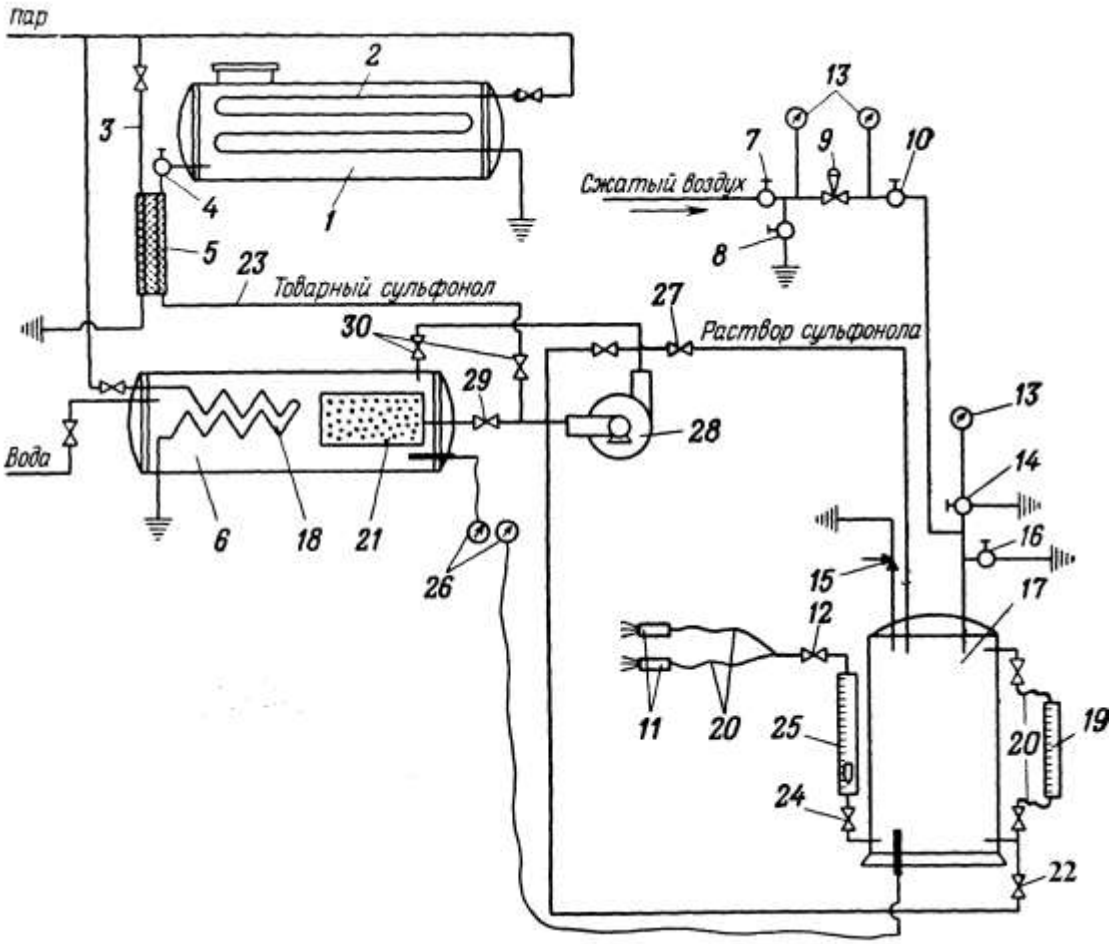



Рис. 8.6. Технологическая схема распылительной установки для гидрофобизации баритового утяжелителя на Ильском заводе «Утяжелитель»

Поступающий на завод товарный сульфонол НП-3 сливается в приемную емкость 1, обогреваемую паром в зимнее время с помощью пароподогревателя 2. Насосом 28 через кран 4 и вентили

30 сульфонол закачивается в емкость 6 и разбавляется водой до рабочей концентрации (18-24%). Через сетчатый фильтр 21 и вентили 29, 30 насосом 28 раствор подается на циркуляцию (10-15 мин) до выравнивания концентрации по всему объему, после чего лаборатория берет пробу раствора для определения концентрации. Во избежание кристаллизации и выпадения солей при температуре 20°С и для ускорения процесса растворения сульфонола емкость 6 снабжена ребристым пароподогревателем 18.

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

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

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

Общая технологическая схема производства гидрофобизованного баритового утяжелителя приведена на рис. 8.7. Баритовый концентрат с влажностью 5-16% с помощью крана 1 и грейфера 2 загружается в приемный бункер 3, снабженный вибратором 4. Исходный барит подается на дисковый питатель ДЛ-10 5, где обрабатывается водным раствором сульфонола 18-24%-ной концентрации с помощью форсунок 11.

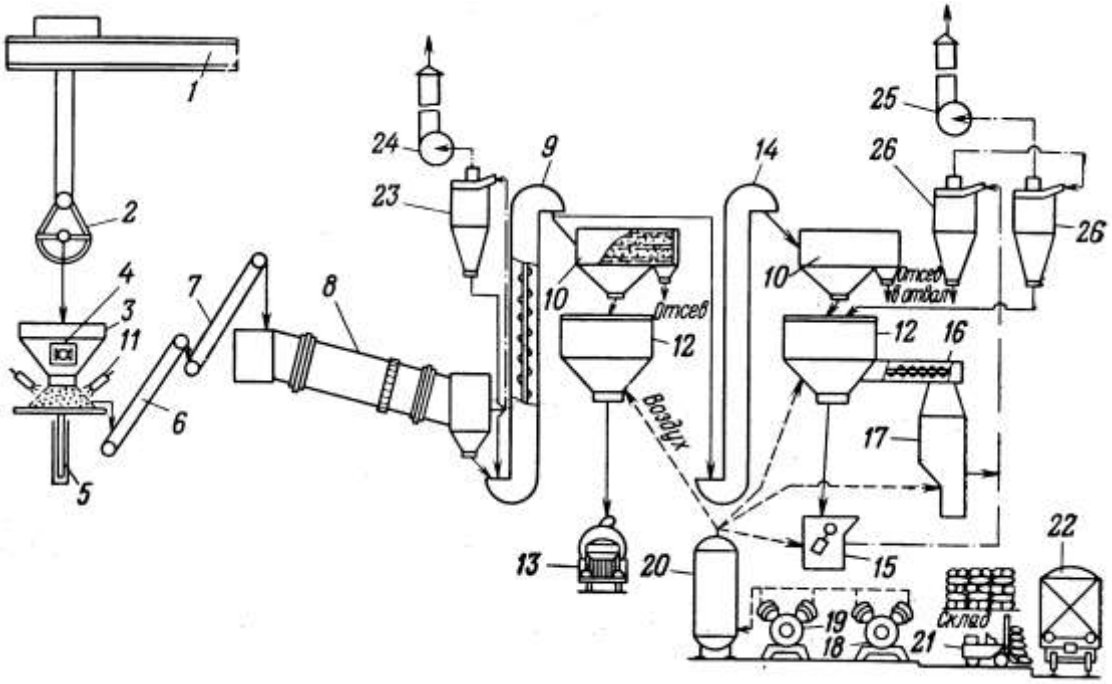



Рис. 8.7. Технологическая схема производства гидрофобизованного порошкообразного баритового утяжелителя на Ильском заводе «Утяжелитель»

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

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

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

Сушка утяжеленного барита осуществляется в следующем режиме:

| | |
|---|---|
| Температура входящих газов, °С…… | 450-500 |
| Температура выходящих газов, °С……. | 100-120 |
| Скорость вращения барабана, об/мин…… | 6 |
| Влажность исходного продукта, %…… | 7-8 |
| Влажность барита, обработанного сульфонолом, %…… | 10 |
| Остаточная влажность сухого продукта, %…….. | 0,1-0,5 |
| Средняя производительность сушки по сухому продукту, т/ч……. | 5,65 |
| Температура готового продукта, °С…….. | 70-90 |

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

| | |
|---|---|
| Плотность, кг/м$^3$……... | 4200 - 4300 |
| Влажность, %…… | 0,15 |
| Содержание ВРС, %, общее…… | 0,5-0,6 |
| В том числе $Ca^{++}$…….. | 0,03-0,035 |
| Тонкость помола (остаток на сите № 009К по ГОСТ 6613-86), %…… | 1,5-2 |
| Показатель нефтесмачиваемости…… | 0,90-0,95 |

## § 8. Гравитационный баритовый утяжелитель

Одним из путей достижения высокого качества баритовых утяжелителей является получение их путем гравитационного обогащения из собственно баритовых руд, содержащих не менее 55-60% $BaSO_4$. Преимущества этих утяжелителей заключаются в отсутствии на их поверхности флотореагентов, низком содержании водорастворимых солей и в оптимальном гранулометриче-

ском составе. Применение гравитационного баритового утяжелителя по сравнению с флотационным позволяет сократить его расход, предотвратить аэрацию буровых растворов, обеспечить более высокие предельные плотности буровых растворов. В США стремятся разрабатывать месторождения монобаритовых руд и обогащать их гравитационным методом.

При поиске отечественнной сырьевой базы был проведен предварительный анализ открытых месторождений и проявлений баритовых и барито-полиметаллических руд. Особый интерес представляют крупные собственно баритовые месторождения с большим содержанием основного компонента, из которого можно получить высококачественный утяжелитель гравитационным методом обогащения. Анализ материалов показывает, что ряд месторождений собственно баритовых руд по объективным причинам (географическая отдаленность, незначительные запасы и др.) не представляет практического интереса. Весьма перспективными месторождениями баритовых руд на территории России являются Войторское, Толченнское, Хойлинское.

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

Толченнское месторождение расположено в Боградском районе Красноярского края. На месторождении имеются Главное рудное тело и Северная залежь. Главное рудное тело имеет фор-

му линзы длиной 387 м, видимая мощность от 25 до 100 м. Глубина залегания рудного тела 150м. Рудное тело представлено чередующимися прослоями собственно баритов мощностью от 3 до 10 м и пустых пород, которые составляют баритизированные окремненные известняки, глинистые и кремнисто-глинистые сланцы, мощностью от 0,001 до 1 ÷ 5 м. Руды состоят из мелкозернистых агрегитивных скоплений барита, развитых параллельно напластованию пород. Основными рудообразующими минералами являются барит, кальций и доломит. Среднее содержание сернокислого бария 64,6%. Содержание $BaSO_4$ колеблется от 50,0 до 87,8%; содержание других компонентов в рудах изменяется в следующих пределах: кремнезем – от 1,58 до 59,2%; окись железа – от 0,4 до 8,7%; окись кальция – от 0,12 до 28,3 %, окись магния – от 0,05 до 2,4%.

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

По вещественному составу руды относятся к монобаритовым (54% от разведанных), кальцит-баритовым (20%), кварц-баритовым (20%), кварц-кальцит-баритовым (6%). Наиболее высоким содержанием $BaSO_4$ характеризуются монобаритовые руды 88-89%. Руды этих месторождений объединяет высокое содержание сульфита бария (> 50%), поэтому не может быть существенного различия в разработке технологической схемы обогащения для получения гравитационных баритовых концентратов.

Для этих месторождений была разработана принципиальная схема обогащения баритовых руд, представленная на рис. 8.8, выбрано основное технологическое оборудование по подготовке и помолу баритового концентрата, налажен выпуск гравитационного баритового утяжелителя на Ильском заводе «Утяжелитель».

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

плотность, кг/м$^3$, не менее – 4200;

массовая доля влаги, %, не более – 2,0;
массовая доля водорастворимого кальция, % не более-0,025;
массовая доля остатка на сетке № 005К, %, не менее-5,0.

Применение баритового утяжелителя мирового стандарта, по сравнению с флотационным, сокращает его расход в среднем на 18-20% (т.к. является более качественным материалом и позволяет получать буровые растворы большей утяжеляющей способности) и исключает необходимость химической обработки бурового раствора, что в свою очередь приводит к уменьшению стоимости 1 м$^3$ бурового раствора.

В табл.8.6. приведены сравнительные характеристики физико-химических показателей волгоградского флотационного модифицированного утяжелителя и гравитационных утяжелителей, а также их технико-экономические показатели.

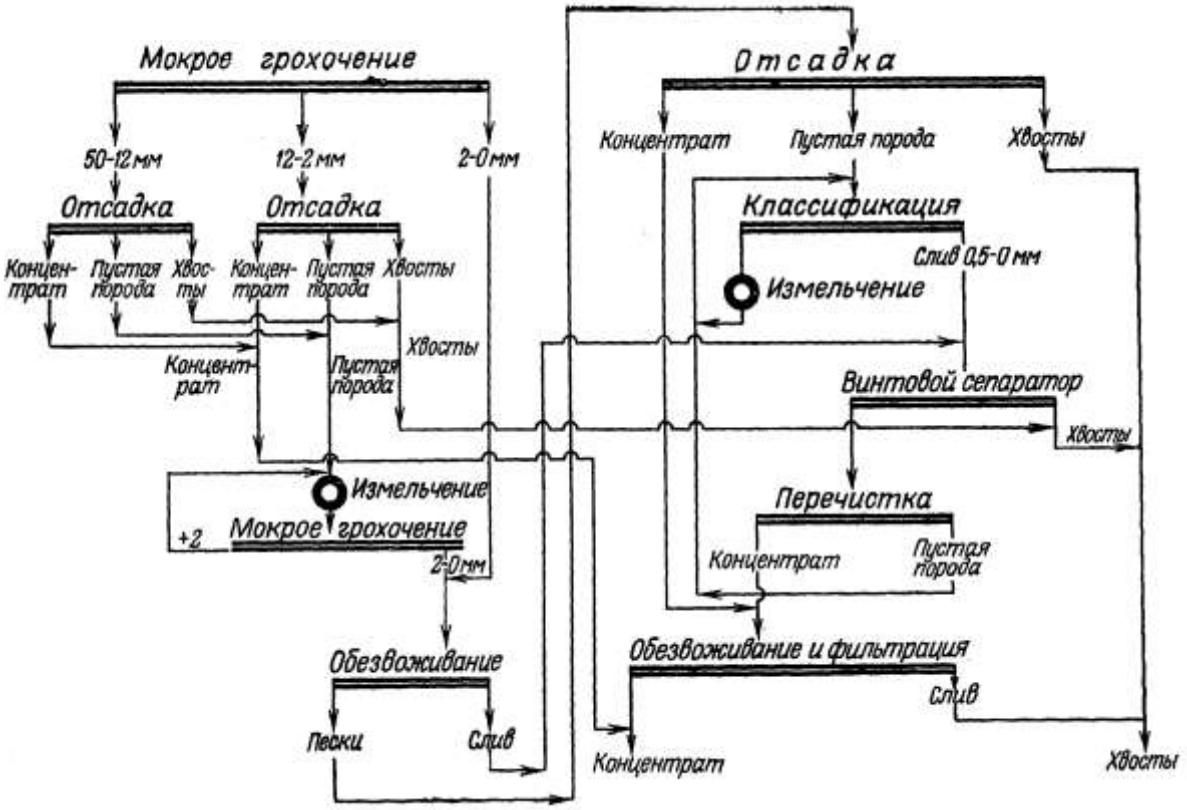



Рис. 8.8. Гравитационная схема обогащения баритовой руды.

Таблица 8.6.

| Наименование утяжелителя | Физико-химические показатели | | | | Утяжеляющая способность кг/м$^3$ | Расход утяжелителя на 1 м$^3$ бурового раствора т/м$^3$ | Дополнит. расх. утяжелителя, т/м$^3$ | Товарная цена 1 т утяжелителя, тыс.р | Стоимость дополнительных реагентов для обработки бур. раствора, тыс.руб. | Стоимость 1 м$^3$ утяжеленного раствора, тыс.руб |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | плотность кг/м$^3$ | содержание $Ca^{++}$, % | остаток на сите | | | | | | | |
| | | | № 0071К % | № 0050К % | | | | | | |
| Норма по стандарту 13А АНИ | не менее 4200 | не более 0,025 | не более 3,0 | не менее 5,0 | | | | | | |
| Гравитационный баритовый НПО "Бурение" | 4260 | 0,022 | 1,5 | 6,0 | 2330 | 1,70 | - | 1164 | - | 1978 |
| Гравитационный утяжелитель Турция | 4150 | 0,010 | 2,5 | 7,5 | 2220 | 1,66 | 0,25 | 1050 | 200 | 2205 |
| Флотационный модифицированный баритовый Волгоград | 4140 | 0,014 | 6,0 | 12,0 | 2030 | 1,66 | 0,68 | 1170 | 350 | 3087 |

Как следует из приведенных данных, при введении в буровой раствор 40% (объемн.) гравитационного баритового утяжелителя и прогрева раствора в течение 6 часов при Т=150°С, достигается плотность 2330 кг/м$^3$. При введении того же количества турецкого баритового утяжелителя – 2220 кг/м$^3$, волгоградского – лишь 2030 кг/м$^3$.

Определить удельный расход утяжелителя можно по следующей формуле:

$$\rho = \frac{\rho_y(\rho_{ур} - \rho_{ир})}{\rho_y - \rho_{ур}}, \qquad (8.2)$$

где $\rho, \rho_y, \rho_{ир}, \rho_{ур}$ - удельный расход, плотность утяжелителя, плотность исходного раствора, плотность утяжеленного раствора, соответственно.

Удельный расход турецкого гравитационного утяжелителя, необходимый для доутяжеления раствора плотностью 2220 кг/м$^3$ до плотности 2330 кг/м$^3$, составляет 0,25 т/м$^3$. Аналогично рассчитанный удельный расход волгоградского флотационного утяжелителя равен 0,68 т/м$^3$. Как видно из приведенных данных, гравитационный утяжелитель НПО «Бурение» является более качественным материалом и позволяет получать буровые растворы большей утяжеляющей способности. Применение менее качественных материалов вызывает их дополнительный расход и, следовательно, приводит к соответствующему удорожанию стоимости 1 м$^3$ раствора

Таким образом, более целесообразно использование гравитационного утяжелителя, который за счет сокращения расхода материала и исключения необходимости химической обработки бурового раствора экономически выгоднее других утяжелителей.

## § 9. Барито-магнетитовый утяжелитель

При бурении в условиях аномально высокого пластового давления необходимы растворы с плотностью более 2500 кг/м$^3$. Для них требуются утяжелители плотностью не менее 5000 кг/м$^3$, поэтому лучшие из применяемых в настоящее время в практике бурения баритовые утяжелители не могут обеспечить необходи-

мую плотность для сверхтяжелых буровых растворов, поскольку плотность минерала $BaSO_4$ составляет 4400 кг/м$^3$.

Анализ зарубежной и отечественной литературы, результатов промысловой практики позволяет установить перспективность применения смешанного материала на основе барита и магнетита в качестве утяжелителя для сверхтяжелых буровых растворов.

Во ВНИИКРнефти был создан новый полиминеральный утяжелитель «Магбар», содержащий искусственную смесь баритового концентрата и концентрата на основе окиси железа, характеризующийся повышенной утяжеляющей способностью при одновременном сохранении вязкости бурового раствора. Сравнительная оценка физико-химических и эксплуатационных свойств утяжеляющих материалов на базе железистых концентратов дает возможность выбрать наиболее эффективный компонент на основе оксида железа для создания «Магбара» – магнетитовый концентрат (дообогащенный, плотностью 4950 ÷ 5000 кг/м$^3$) следующего состава:

| Массовая доля | $Fe_{общ}$ | $Fe_{маг}$ | FeO | $SiO_2$ | $Al_2O_3$ | CaO | MgO | S | P | $K_2O$ +$Na_2O$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 70,0 | 67,3 | 29,97 | 2,68 | 0,13 | 0,09 | 0,22 | 0,074 | 0,102 | 0,056+ 0,065 |

Самым благоприятным для получения сверхтяжелых буровых растворов следует считать диапазон концентраций барита в смеси с магнетитом 40 ÷ 60 мас.%, при котором достигается максимальный уровень повышения утяжеляющей способности. При содержании барита менее 40 мас.% преобладают высокие загущающие свойства магнетита, из-за которых резко уменьшаются значения предельной утяжеляющей способности (плотность утяжеленного раствора при условной вязкости 60 ± 5 с) и критической концентрации утяжелителя (концентрация утяжелителя, при которой достигнута предельная утяжеляющая способность).

В суспензиях, содержащих утяжелитель, в котором не более 40% магнетита, происходит ослабление сил сцепления при увеличении содержания магнетита. При содержании магнетита более

40% силы сцепления возрастают. По-видимому, в области таких концентраций на силы сцепления, кроме электростатических, значительно влияют магнитные силы притяжения.

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

Абразивные свойства разработанного утяжелителя «Магбар» не сильно отличаются от абразивных свойств барита (см.табл. 6.7) . Резкий рост абразивности происходит при переходе от смеси, содержащей 40 мас.% барита и 60 мас.% магнетита, к чистому магнетиту. Невысокая абразивность «Магбара» объясняется экранирующим действием барита. Кроме того, расчетами установлено и подтверждено практически, что абразивность 1 $м^3$ утяжеленного бурового раствора с баритом и «Магбаром» незначительно отличаются друг от друга.

Влияние различных составов полиминерального утяжелителя на утяжеляющую способность, реологические свойства и абразивность некоторых типов буровых растворов представлены в табл.8.7.

Таким образом, при смешивании барита с магнетитом в определенном диапазоне соотношений наблюдается не только возрастание плотности утяжелителя при переходе от барита к магнетиту, но и увеличение его концентрационной способности, связанное как с уменьшением магнитных сил притяжения между частицами магнетита (вследствие их экранирования частицами барита), так и с улучшением условий течения в суспензиях, со-

держащих наполнители различной кристаллической структуры. Последнее объясняется улучшением условий заполнения системы дисперсными частицами, т.е. повышением критической концентрации наполнителя, соответствующей плотнейшей упаковке частиц при движении. Об этом свидетельствуют также уменьшение фильтрации буровых растворов при утяжелении их смесями барита и магнетита при сравнении с растворами, утяжеленными чистыми концентратами.

Таблица 8.7

| Буровой раствор | Параметры бурового раствора | Состав утяжелителя, % | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | барит | барит-60 магне-тит-40 | барит-40, магнетит-60 | маг-нетит |
| Плотность утяжелителя, кг/м$^3$ | | 4320 | 4578 | 4701 | 4950 |
| Хромлигносуль-фонатный бентонит - 3 %, КССБ - 5,4% об. хромпик - 0,04% окзил - 0,4% морск.вода - ост. | плотность, кг/м$^3$ | 2300 | 2480 | 2500 | 2400 |
| | предельн. концентрацион. способность, % | 40,6 | 40,2 | 39,9 | 34,4 |
| | условная вязкость, с | 63 | 50 | 58 | 57 |
| | пластическая вязк., мПа·с | 42 | 53 | 50 | 34 |
| | динам.напр. сдвига, дПа | 182 | 114 | 396 | 234 |
| | водоотдача, см$^3$ | 10 | 7 | 6 | 13 |
| Буровой раствор, обработанный УЩР бентонит - 3 %, УЩР - 3% об. вода - остальное | плотность, кг/м$^3$ | 2300 | 2490 | 2510 | 2420 |
| | предельная конц. способн.% | 49,8 | 41,3 | 39,5 | 35,4 |
| | условная вязкость, с | 60 | 60 | 60 | 60 |
| | пластич. вязкость, мПа·с | 68 | 68 | 78 | 44 |
| | динам. напряж.сдвига, дПа | 96 | 348 | 296 | 315 |
| | водоотдача, см$^3$ | 9 | 10 | 10 | 13 |
| | абразивный износ стального кольца Р·10$^{-3}$, г | 9 | 10,5 | 9,7 | 18 |
| Гипсовый буро-вой раствор бентонит - 3%, КМЦ - 1%, окзил - 0,5%, гипс - 1%, щелочь – 0,06%, остальное - вода | плотность, кг/м$^3$ | 2420 | 2500 | 2530 | 2400 |
| | предельная конц.способн, % | 40 | 41,8 | 40,2 | 35,2 |
| | условная вязкость, с | 58 | 62 | 60 | 61 |
| | пластич вязкость, мПа·с | 30 | 56 | 68 | 40 |
| | динам.напряж.сдвига, ДПа | 150 | 141 | 270 | 294 |
| | водоотдача, см$^3$ | 15 | 14 | 14 | 22 |

В дополнение к своим утяжеляющим свойствам «Магбар» может выполнять роль нейтрализатора сероводорода и применяться для его удаления при бурении скважин. Исследованиями установлено, что емкость поглощения сероводорода «Магбаром» (отношение количества поглощенного $H_2S$ к количеству поглотителя) составляет 50 ÷ 60 $м^3$/т.

Так как смешанный утяжелитель «Магбар» имеет высокую плотность, а частицы магнетита обладают магнитными свойствами, возможно возникновение трудностей при его пневмотраспортировании. Но проверка показала их отсутствие, и исследованиями установлено, что сыпучесть «Магбара», оцениваемая по углу откоса, такая же, как у барита и магнетита и составляет 38±I°. Слеживаемость «Магбара», оцениваемая, как сопротивление просасыванию воздуха по мере увеличения уплотняющей нагрузки, имеет промежуточное значение между баритом и магнетитом.

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

Физико-химические:

| | |
|---|---|
| -плотность, кг/$м^3$, не менее…… | 4500 |
| -массовая доля влаги, %, не более…… | 2,0 |
| -массовая доля водорастворимого кальция, % не более | 0,025 |
| -массовая доля остатка на сетке | |
| №0071К, % не более……. | 3,0 |
| №005К, %, не менее……. | 5,0 |

Технологические:

- обеспечивает плотность буровых растворов до 2500 кг/$м^3$;
- утяжеление «Магбаром» позволяет получить стабильные буровые растворы с оптимальным структурно-реологическими показателями;
- совместим со всеми видами буровых растворов;
- обладает высокой поглотительной способностью по отношению к сероводороду; 1 т поглощает в среднем 50 ÷ 60 $м^3$ $H_2S$;
- не слеживается при транспортировании и хранении;
- обладает невысокой стоимостью, недефицитен;
- экологически безопасен.

## § 10. Сидеритовый утяжелитель

Баритовые утяжелители, применяемые в настоящее время в отрасли при первичном вскрытии продуктивных пластов, а также при заканчивании и глушении скважин, вызывают необратимую закупорку пор или трещин нефтенасыщенных коллекторов, что является причиной низкого качества работ и отрицательно сказывается на разработке месторождений. Кроме того, применение баритовых утяжелителей при плотности бурового раствора до 1800 кг/м$^3$ не является экономически оправданным.

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

Сырьевой базой для получения сидеритового утяжелителя являются руды Бакальского месторождения (Челябинская обл.). Сидеритовый утяжелитель содержит от 44 до 93 % окислов железа в виде минерала сидероплезита, от 2,7 до 55 % окислов кальция, магния, двуокиси кремния в виде доломита, кварца, кварцита, барита.

Сидеритовый утяжелитель почти полностью (до 90%) растворяется в минеральных кислотах, что позволяет эффективно и легко удалять его из порового пространства нефтеносного коллектора при солянокислотной обработке и восстанавливать первоначальную проницаемость продуктивных пластов, увеличивать дебит нефтяных и газовых скважин.

Бакальский сидеритовый утяжелитель при комнатной температуре он более растворим в соляной кислоте, чем другие соединения железа, такие, например, как гематит. Кинетика растворимости некоторых видов утяжелителей показана на рис.8.9. Особенно высока скорость растворения в первые 15 минут. С повышением температуры от комнатной до 50°С происходит резкое увеличение растворимости, и при температуре 90°С все карбонатные составляющие растворяются полностью. Растворимость практически не зависит от давления.

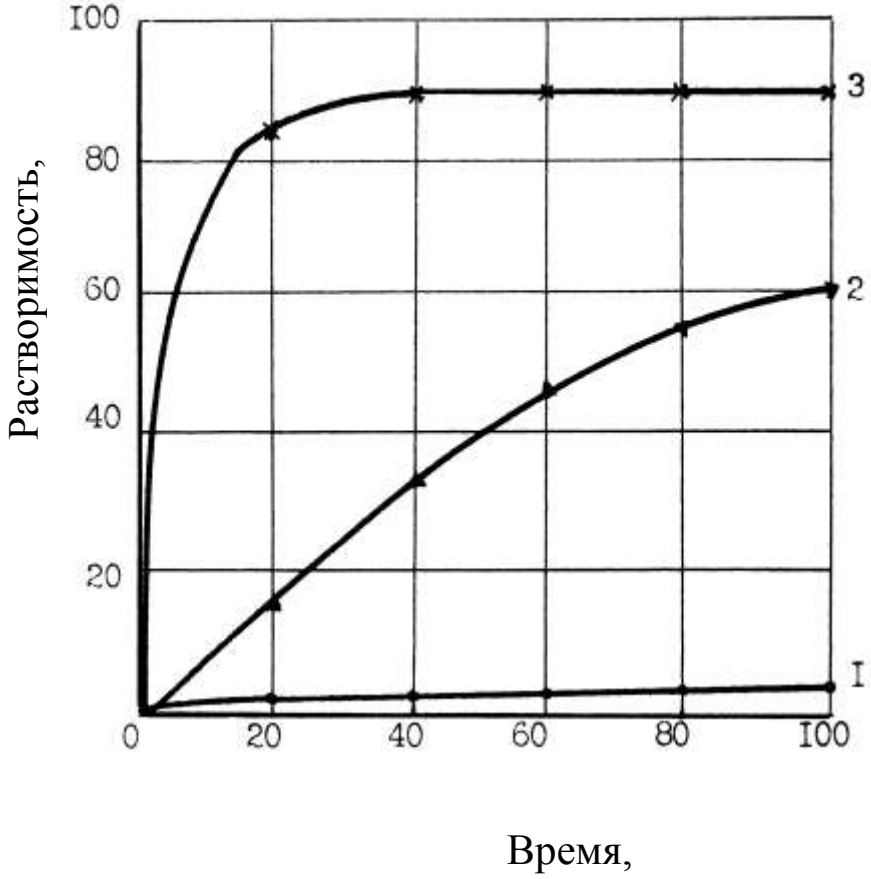



Рис. 8.9. Растворимость утяжелителей в соляной кислоте:
1- барит; 2 – гематит; 3 – сидерит

В табл. 8.8 представлены результаты определения проницаемости кернов при воздействии на образец буровым раствором, содержащим сидеритовый и баритовый утяжелители, а также изменение проницаемости после солянокислотной обработки.

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

При выборе утяжелителя для приготовления бурового раствора большое значение имеют его абразивные свойства. Абразивные свойства утяжеленных растворов в значительной степени

зависят от природы, удельной поверхности и концентрации утяжелителей, а также их фракционного состава.

Таблица 8.8

| Применяемый утяжелитель | Первоначальная проницаемость, $П_1$, мкм$^2$ | Проницаемость после контакта с раствором, $П_2$, мкм$^2$ | Снижение проницаемости $K = \frac{П_1 - П_2}{П_1}$ % | Проницаемость после солянокислообработки, $П_3$, мкм$^2$ | Коэффициент восстановления проницаемости, $K_1 = \frac{П_3}{П_1} - 100\%$ |
|---|---|---|---|---|---|
| Сидеритовый | 0,054<br>0,952<br>0,124<br>0,414 | 0,029<br>0,289<br>0,058<br>0,110 | 53,2<br>69,6<br>53,0<br>73,5 | 0,054<br>0,629<br>0,114<br>0,356 | 100<br>66<br>92<br>86 |
| Баритовый | 0,912<br>0,590<br>0,253<br>0,312 | 0,190<br>0,079<br>0,088<br>0,108 | 79,3<br>86,5<br>65,1<br>65,5 | 0,244<br>0,110<br>0,098<br>0,115 | 27<br>19<br>31<br>37 |

Проведенными исследованиями установлено, что сидеритовый утяжелитель с оптимальным гранулометрическим составом характеризуется такими же абразивными свойствами, как баритовый утяжелитель, и имеет абразивность в 3 - 4 раза ниже, чем у магнетитового утяжелителя. Сравнение абразивных свойств некоторых утяжелителей приведено в табл. 8.9.

Таблица 8.9

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

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

Для снижения отрицательного влияния на буровой раствор сидеритового утяжелителя с повышенным содержанием водорастворимых солей кальция, осуществляется его модифицирование путем дополнительной обработки в заводских условиях триполифосфатом натрия или калия. При модифицировании конденсированными фосфатами происходит гидрофилизация поверхности сидерита и связывание водорастворимых солей кальция, входящих в качестве вредных примесей в состав утяжелителя. Сидеритовый утяжелитель предназначается для утяжеления различных типов буровых растворов.

Совместимость бакальского сидеритового утяжелителя с различными типами буровых растворов проверена на гуматном, пресном малоглинистом, полимерсолевом, минерализованном глинистом и гидрогелевом растворах. Полученные результаты приведены в табл. 8.10.

Влияние сидеритового утяжелителя на структурно-механические показатели проверялось на промысловых (№ 6, № 8 и № 12) и приготовленных в лабораторных условиях (№ 1, № 10 и № 14) буровых растворах. Полученные результаты показали совместимость сидеритового утяжелителя со всеми основными типами буровых растворов и возможность его использования для получения необходимых значений плотности в малоглинистых, глинистых, гидрогелевых и безглинистых полимерных растворах. Исследованиями установлено, что целесообразно использовать сидеритовый утяжелитель для получения растворов с плотностью не более 2000 кг/м$^3$.

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

свойств буровых растворов в сравнении с воздействием на них флотационного барита.

Таблица 8.10

| Характеристика раствора | Структурно-механические показатели растворов | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | плотность, кг/м$^3$ | условная вязкость, с | водоотдача см$^3$ за 30мин | СНС$_{1/10}$, Па | pH |
| 1. Пресный малоглинистый: 3% бентонита, 0,1% $Na_2CO_3$, 0,5% NaOH, 0,5% КМЦ | 1020 | 20 | 7,0 | 0,2/0,4 | 12,0 |
| 2. Раствор № 1с утяжелителем | 1270 | 32 | 7,2 | 0,5/0,7 | 12,0 |
| 3. Раствор № 1 с утяжелителем | 1560 | 57 | 7,5 | 1,6/2,9 | 11,9 |
| 4. Раствор № 1 с утяжелителем | 1760 | 68 | 7,5 | 1,8/3,2 | 11,8 |
| 5. Раствор № 1 с утяжелителем | 2020 | 104 | 7,7 | 7,8/9,6 | 11,8 |
| 6.Минерализованный глинистый раствор (промысловый буровой раствор) | 1300 | 40 | 13,5 | 4,8/7,3 | 6,0 |
| 7. Раствор № 6 с утяжелителем | 1560 | 56 | 13,5 | 5,2/8,7 | 6,0 |
| 8. Безглинистый полимер-солевой (ксантан - биополимерный, XCD) | 1240 | 20 | 6,0 | 0,1/0,2 | 7,0 |
| 9. Раствор № 8 с утяжелителем | 1620 | 64 | 6,7 | 2,3/3,0 | 7,0 |
| 10. Гидрогелевый раствор (на основе алюмохлорида) | 1180 | 32 | 3,5 | 0,5/0,8 | 7,2 |
| 11. Раствор № 10 с утяжелителем | 1300 | 48 | 3,5 | 1,2/1,8 | 7,2 |
| 12. Безглинистый шламлигниновый (промысловый буровой раствор) | 1070 | 25 | 5,0 | 0,3/0,4 | 10,0 |
| 13. Раствор № 12 с утяжелителем | 1240 | 28 | 5,5 | 0,7/0,9 | 10,0 |
| 14. Гуматный: 2,5% бентонита, 0,65% УЩР | 1040 | 25 | 9,0 | 0,21/0,27 | 7,8 |
| 15. Раствор № 14 с утяжелителем | 1290 | 28 | 9,0 | 0,44/0,60 | 7,8 |
| 16. Раствор № 14 с утяжелителем | 1540 | 38 | 9,0 | 1,41/2,05 | 7,9 |
| 17. Раствор № 14 с утяжелителем | 1780 | 60 | 9,5 | 2,25/2,42 | 8,0 |

Таким образом, кислоторастворимый сидеритовый утяжелитель имеет следующие технологические преимущества:

- не вызывает необратимую закупорку пор или трещин продуктивных коллекторов;

- легко удаляется из порового пространства при освоении скважин;

- обеспечивает плотность буровых растворов до 2000 кг/м$^3$;

- совместим со всеми основными типами буровых растворов и обеспечивает получение необходимой плотности в малоглини-

стых, глинистых, гидрогелевых и безглинистых полимерных растворах;

- позволяет получать буровые растворы с технологичными структурно-реологическими показателями;

- абразивные свойства сидеритового утяжелителя, имеющего оптимальный гранулометрический состав, идентичны абразивным свойствам баритовых утяжелителей и меньше абразивности магнетитовых утяжелителей в 3-4 раза;

- обладает невысокой стоимостью, недефицитен.

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

Г Л А В А IX

# ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ БОРЬБЫ С СЕРОВОДОРОДНОЙ АГРЕССИЕЙ

Проблема борьбы с сероводородной агрессией при строительстве и ремонте скважин с высоким содержанием в продуктивных пластах сероводорода, часто совместно с диоксидом углерода, по-прежнему актуальна для мировой нефтегазовой промышленности.

Сероводородная коррозия способствует созданию аварийных ситуаций, повышению эксплуатационных расходов и затрат на ремонт, приводит к потерям продукции, загрязнению окружающей среды, резкому сокращению сроков службы оборудования и коммуникаций.

Появление сероводорода в буровом растворе в свободном состоянии может вызвать серьезные нарушения в процессе бурения, включая отравление обслуживающего персонала, взрывы и пожары, коррозию бурильного инструмента, аварии в скважине. При попадании сероводорода в буровой раствор на водной основе происходит снижение pH до 5-6, что ведет к резкому изменению его свойств (коагуляция, деструкция химических реагентов и т.д.) [101,102]. Сероводород при растворении в воде диссоциирует, образуя слабую кислоту. Лабораторные и промысловые испытания показывают, что при пропускании сероводорода через буровые растворы, стабилизированные УЩР, КМЦ, гипаном, крахмалом, значительно повышаются условная вязкость и статическое напряжение сдвига, а pH снижается. При pH<7 буровые растворы находятся в пастообразном состоянии, что может привести к образованию сальников и прихвату бурильного инструмента. Влияние сероводорода на свойства растворов на нефтяной основе менее значительно, чем на водной, но также отрицательно [103].

Сероводород вызывает разрушение оборудования в результате электрохимической, общей коррозии и водородного охрупчивания. Главная опасность сероводородсодержащих сред заключается в сопутствующем общей коррозии усилении наводо-

роживания стали, приводящем к охрупчиванию металла и коррозионному растрескиванию оборудования. Сталь теряет пластичность при содержании водорода 7- 12 $см^3$ на 100 г металла. Сульфидное растрескивание опасно тем, что визуально оно не обнаруживается, а разрушение происходит чаще всего неожиданно.

При высоких давлениях сероводород переходит в жидкость. Как показано в работе [104], состояние сероводорода при температурах до 487°С и давлениях до 60 МПа хорошо описывается уравнением Радлиха-Кванга:

$$Z = \nu/(\nu - в) - a/RT^{1.5} \cdot (\nu + в) \qquad (9.1)$$

где $в$=29,00, $a$=8,833·$10^7$; критическое давление для сероводорода $P_c$= 909·$10^4$ Па, критическая температура $T_c$= 100,5°С.

Это уравнение позволяет для любых температур и давлений в указанных пределах определить состояние сероводорода (газ, жидкость, начало перехода в газообразное состояние).

Чрезвычайно высокая агрессивность сероводорода предъявляет высокие требования к разработке мероприятий (комплексных) по борьбе с сероводородной агрессией.

## § 1. Нейтрализация сероводорода в технологических жидкостях

Многообразие разработанных реагентов-нейтрализаторов сероводорода как у нас в стране, так и за рубежом свидетельствует, с одной стороны, о значительной потребности практики бурения в хороших реагентах, а с другой стороны- о недостаточном соответствии существующих реагентов требованиям, предъявляемым к ним [105-110 ]. В табл. 9.1 представлены требования к идеальному поглотителю сероводорода, составленные фирмой «Магкобар» [110], и степень соответствия им наиболее известных нейтрализаторов в отечественной и зарубежной практике бурения. Оценка степени соответствия этим требованиям условная и является сравнительной.

Таблица 9.1

| №№ п/п | Требования | Реагенты | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | Ironite Sponge | ЖС-7 | Технический $MnO_2$ | Карбонаты цинка | Утяжелители на основе оксида железа | Органические (Т-66) |
| 1. | Реакция должна быть полной, быстрой и прогнозируемой. Продукты реакции должны в любых условиях оставаться инертными в буровом растворе | > 80 | > 80 | 20-80 | > 80 | 20-80 | < 20 |
| 2. | Поглощение должно происходить в любом физическом или химическом окружении (широкий диапазон pH, температура, давление, конкурентные реакции и т.д.) | < 20 (pH<7) | < 20 (pH<7) | 20-80 | > 80 | < 20 (pH<7) | < 20 (pH<5) |
| 3. | Реологические свойства бурового раствора, фильтрация и качество глинистой корки не должны ухудшаться даже при высокой температуре при поддержке избытка поглотителя в буровом растворе | > 80 | 20-80 | < 20 | 20-80 | > 80 | 20-80 |
| 4. | Действительное количество реагирующего поглотителя в буровом растворе должно быстро и легко измеряться на буровой | > 80 | < 20 | < 20 | < 20 | > 80 (магнетит) | < 20 |
| 5. | Поглотитель и продукты его реакции не должны вызывать коррозию металла | > 80 | > 80 | н | > 80 | > 80 | > 80 |
| 6. | Поглотитель должен обеспечивать безопасность бурения в зонах с сероводородом | 20-80 | 20-80 | 20-80 | 20-80 | 20-80 | < 20 |
| 7. | Поглотитель должен быть доступен и экономичен для использования в промышленности | < 20 | 20-80 | 20-80 | < 20 | > 80 | < 20 |

Примечание: степень соответствия указана в процентах; н- нет полных данных, возможно несоответствие требованию.

Анализ данных табл. 9.1 показывает, что в настоящее время практически невозможно выделить какой-либо один реагент, наиболее полно соответствующий требованиям, предъявляемым к идеальному поглотителю. Так, реагент Ironite Sponge удовлетворяет четырем требованиям из семи, но несоответствие второму требованию (pH< 7) существенно сужает область его применения. В связи с этим он не может соответствовать в полной мере шестому требованию.

Аналогичная картина наблюдается и в случае с карбонатом цинка. Для него наблюдается соответствие по трем позициям - 1, 2, 5. Но карбонат цинка оказывает существенное влияние на реологические свойства буровых растворов, нет оперативного метода определения его активных концентраций в буровом растворе. Вследствие этого основной карбонат цинка также не может полностью удовлетворить шестому пункту требований.

Отсутствие поглотителя, близкого к идеальному, приводит к необходимости комбинировать реагенты для обеспечения безопасности в условиях сероводородной агрессии. Одним из наиболее распространенных вариантов обработки в зарубежной практике является комбинация: Ironite Sponge и основной карбонат цинка [110], в которой реагент Ironite Sponge играет вспомогательную роль. В случае, если основной карбонат цинка не обеспечивает нейтрализацию сероводорода в щелочной среде, и из-за его поступления в буровой раствор pH станет меньше 7, нейтрализующую функцию выполняет Ironite Sponge. Однако нецелесообразно такой дорогостоящий и дефицитный реагент использовать в качестве вспомогательного. Для этой цели перспективны утяжелители на основе оксида железа (см. табл. 8.1), например, магнетитовые концентраты. Они удовлетворяют идеальному поглотителю по четырем требованиям, в том числе, и по седьмому. Существенным их недостатком является малая нейтрализующая активность. Вместе с тем утяжелители соответствуют первому требованию в отношении продуктов реакции. Таким образом, при увеличении поглотительной активности утяжелителей на основе оксидов железа до уровня, близкого Ironite Sponge, они могли бы превзойти этот материал по сумме показателей соответствия требованиям к идеальному поглотителю.

Однако следует иметь в виду, что основная функция утяжелителя - повышение плотности бурового раствора, поэтому необходимо оптимальное сочетание нейтрализующей и утяжеляющей функций этих материалов для связывания сероводорода. Эффективность нейтрализаторов сероводорода в буровых растворах должна определяться не только удельной нейтрализующей активностью, но и предельно возможной концентрацией его в буровом растворе. Комплексной величиной для оценки с учетом этих двух показателей может быть поглотительная емкость единицы объема бурового раствора при максимально возможном содержании материала (без ущерба для технологических свойств).

До настоящего времени нет единых критериев оценки эффективности нейтрализаторов сероводорода. Как правило, основным параметром материала считается его химическая активность в дисперсионной среде, что не является достаточным. Буровые растворы и жидкости глушения - сложные многокомпонентные системы, которые могут оказывать влияние (как правило, замедляющее) на скорость реакции нейтрализации, не вступая в химическое взаимодействие с сероводородом и нейтрализатором.

## § 2. Влияние компонентов бурового раствора на скорость нейтрализации в нем сероводорода

Во ВНИИКРнефти (ОАО НПО «Бурение») было исследовано влияние некоторых наиболее типичных реагентов, входящих в состав бурового раствора на водной основе (КМЦ, хлорид натрия, глина), на скорость реакции утяжелителя-нейтрализатора с сероводородом [111]. Выбор этих реагентов обусловлен тем, что они наиболее часто используются для обработки буровых растворов на водной основе, предназначенных для вскрытия сероводородсодержащих пластов. Реакция нейтрализации сероводорода утяжелителем ( $S = 300$ м$^2$/кг) проводится в реакторе по следующей схеме. Раствор, содержащий определенное количество реагентов (хлорид натрия, КМЦ-85/600 или сари-гюхский бентонит), насыщается сероводородом до концентрации 1,0 кг/м$^3$. Полученный раствор термостатируется при 25°С , в него вводится утяжелитель-нейтрализатор (6 кг/м$^3$), и далее реакция исследуется по

обычной схеме. Растворы КМЦ-85/600 или глины взаимодействуют с $H_2S$, насыщение их достигается быстро, и в дальнейшем, поскольку сероводород находится в значительном избытке, можно пренебречь влиянием реагентов на его концентрацию в системе (что подтверждено контрольными холостыми опытами).

Полученные результаты представлены на рис. 9.1 и рис. 9.2 в виде зависимости количества связанного магнетитом сероводорода от времени реакции при различных концентрациях реагентов.

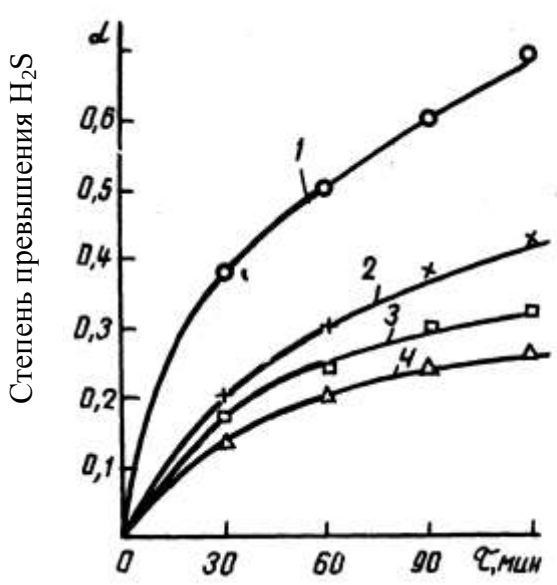



Рис.9.1. Влияние хлорида натрия на кинетику взаимодействия утяжелителя - нейтрализатора с сероводородом:
1- в воде; 2 – содержание натрия – 2,5%;
3 – то же, 5%;
4- то же, 10%

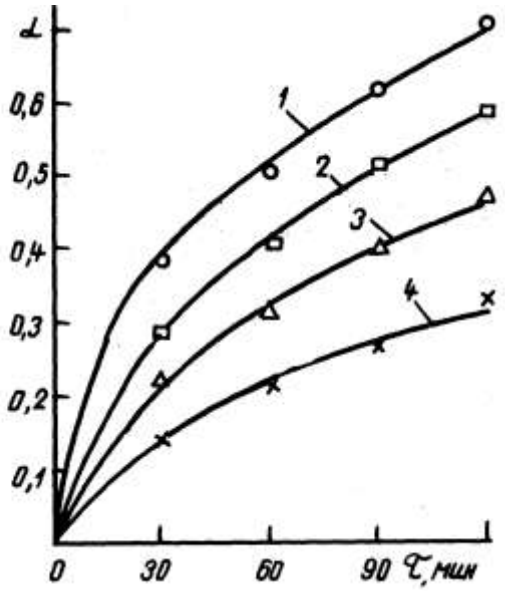



Рис.9.2. Влияние КМЦ 85/600 на кинетику взаимодействия утяжелителя – нейтрализатора с сероводородом:
1- вода; 2 – содержание КМЦ – 85/600 – 0,25%;
3 – то же, 0,5%;
4- то же, 1,0%

Из рис. 8.1 видно, что хлорид натрия (галит) при концентрации до 10% уменьшает скорость реакции магнетита с сероводородом. С физико–химической точки зрения это объясняется

влиянием межионных сил на подвижность участвующих в реакции ионов ($H^+$ и $HS^-$). Мерой этого влияния является коэффициент активности ионов, который связан с ионной силой раствора известной формулой Дебая-Гюккеля [111] (для умеренно концентрированных растворов):

$$-\ell g\ f = 0{,}5z^2 \frac{\sqrt{\mu}}{1+\sqrt{\mu}} \qquad (9.2)$$

$$\mu = 0{,}5(C_{Na^+} \cdot Z^2_{Na^+} + C_{d^-} \cdot Z^2_{d^-}) \qquad (9.3)$$

где $f$ - коэффициент активности; $z$ - заряд иона;

$\mu$ - ионная сила раствора.

Для 2,5%-ного раствора NaCl (0,45 н.) ионная сила равна 0,45. Тогда коэффициент активности для одновалентных ионов ($H^+$ и $HS^-$) в 2,5%-ном растворе NaCl равен 0,63. Иначе говоря, реакционная способность одновалентных ионов в среде с ионной силой 0,45 снижается примерно на 37 % по сравнению с таковой в воде. Определенное расчетом снижение реакционной способности удовлетворительно совпадает с полученными авторами экспериментальными данными (33 %). В более концентрированных растворах хлорида натрия расчет коэффициента активности значительно усложняется, но в целом тенденция снижения активности для ионов сохраняется.

На рис. 8.2 показано влияние концентрации КМЦ-85/600 на кинетику изменения количества связанного магнетитом сероводорода. Значительное снижение реакционной способности сероводорода с ростом концентрации КМЦ невозможно объяснить увеличением ионной силы, так как КМЦ - слабый коллоидный полиэлектролит. В основном это связано с затрудненностью диффузии ионов $H^+$, $HS^-$ и молекул сероводорода к реакционной поверхности. Образующиеся на поверхности магнетита граничные слои структурированы и обладают квазитвердыми свойствами, вязкость граничного слоя в 5-6 раз превышает объемную. Такой граничный слой является значительным препятствием для ионов $H^-$ и $HS^-$ на пути к поверхности частиц магнетита. Диффузионный поток, в соответствии с законом Фика, пропорционален

коэффициенту диффузии $D$, площади диффузии - удельной поверхности $S$, градиенту концентрации $\frac{dC}{dX}$:

$$P = -D \cdot S \frac{dC}{dX} \qquad (9.4)$$

Поэтому на рост диффузионного потока влияет не только величина площади диффузии и градиента концентраций, но и значение коэффициента диффузии, которое приближенно определяется из уравнения Эйнштейна:

$$D = \frac{K \cdot T}{6\pi\eta r}, \qquad (9.5)$$

где η - вязкость среды; К - постоянная Больцмана;

Т - абсолютная температура;

r - радиус диффундирующей частицы (иона).

Следовательно, коэффициент диффузии обратно пропорционален вязкости среды, т.е. в граничном слое он должен быть примерно в 5-6 раз меньше, чем в объеме жидкой фазы.

В данном случае имеется аналогия со снижением поглощающей способности реагента Ironite Sponge в буровых растворах, содержащих нефть, битум, пленкообразующие амины, которые создают на частицах реагента труднопроницаемые оболочки, снижающие поглощение сероводорода в 4-7 раз [110]. Полимеры образуют граничные слои на поверхности нейтрализатора, более проницаемые для сероводорода. Однако и в этом случае наблюдается снижение скорости реакции более, чем в 2 раза.

Аналогичное влияние на скорость реакции с магнетитом оказывает бентонитовая глина, очевидно, за счет возникновения объемных пространственных затруднений для диффузии сероводорода. Здесь большую роль играют процессы коагуляционного структурообразования. Таким образом, все рассмотренные реагенты снижают скорость реакции (в пределах изученных концентраций) в среднем на 30-60 %.

Дополнительно проведена оценка суммарного влияния этих реагентов на скорость нейтрализации сероводорода утяжелителем. Для этого используется буровой раствор следующего соста-

ва (массовые доли): бентонит - 2%, хлорид натрия - 5%, КМЦ-85/600 - 1%, вода - остальное. В этом растворе определяется скорость реакции магнетита с сероводородом и исследуется влияние бурового раствора на скорость реакции с сероводородом американского нейтрализатора Ironite Sponge.

Параметры исходного раствора: пластическая вязкость $\eta_{пл}$= 8 мПа·с, динамическое напряжение сдвига $\tau_0$ = 57 дПа, статическое напряжение сдвига - 7/10 дПа ($СНС_{1/10}$ 1 и 10 мин). Эксперименты проводятся по аналогичной схеме, результаты представлены на рис. 9.3.

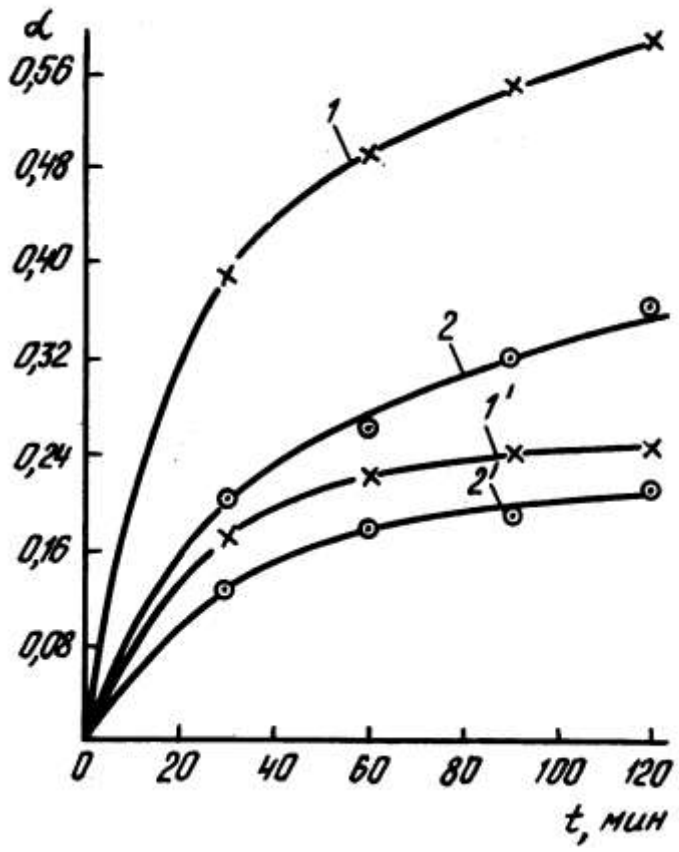



Рис. 9.3. Влияние состава дисперсионной среды на кинетику взаимодействия нейтрализаторов с сероводородом:
1, 1′ - Ironite Sponge, в воде и буровом растворе, соответственно;
2, 2′ - утяжеленный - нейтрализатор, в воде и буровом растворе

Как видно из рис. 8.3, снижение количества поглощенного сероводорода за одно и то же время в буровом растворе прибли-

зительно равно 45 %. Суммирование же результатов по снижению реакционной способности, полученных для каждого реагента в отдельности при той же его концентрации, что и в растворе, дает 137,7% (т.е. аддитивного влияния каждого реагента в отдельности в буровом растворе не происходит). Это связано со взаимным влиянием компонентов бурового раствора.

Для практических целей важен вывод о том, что в среде буровых растворов скорость нейтрализации резко уменьшается (в 2 раза и более), в связи с чем необходимо увеличивать концентрацию нейтрализатора для достижения необходимого времени связывания сероводорода.

Интересные данные были получены при сравнении влияния состава бурового раствора на скорость реакции с сероводородом реагентов СНУД и Ironite Sponge. Как следует из рис. 8.3, скорость реакции пористого оксида железа с сероводородом снижается в большей степени, чем у магнетита с $H_2S$ (на 58,5 против 45% у магнетита), и в буровом растворе становится практически равной скорости нейтрализации утяжелителем.

В то же время, в водной среде скорости реакции утяжелителя и пористого оксида железа значительно отличаются (кривые 1 и 2 на рис.8.3). Это связано с различием структур частиц утяжелителя и пористого оксида железа. Как известно, Ironite Sponge - порошок, состоящий из высокопористых частиц размером 1,50-60 мкм. Поверхность частиц настолько развита, что реакция $Fe_3O_4$ сероводородом протекает почти мгновенно. Поэтому даже в воде лимитирующей стадией реакции пористого оксида железа с $H_2S$ является диффузия сероводорода. В среде же бурового раствора диффузия сероводорода к реакционной поверхности еще больше замедляется, и реакционные возможности Ironite Sponge используются далеко не полностью. На скорость реакции утяжелителя с $H_2S$ также оказывает влияние диффузия сероводорода, однако из-за меньших размеров его частиц (в среднем - 3 мкм) и большого их количества при одинаковой добавке условия для диффузии $H_2S$ несколько лучше, чем у пористого оксида железа. Поэтому происходит некоторое выравнивание скорости реакции Ironite Sponge и утяжелителя с сероводородом в среде бурового раствора.

Таким образом, проведенные исследования показали, что на скорость реакции магнетита с сероводородом существенное влияние оказывает состав бурового раствора. Наличие в реакционной среде таких веществ, как NaCl, КМЦ, глина, вызывает снижение скорости реакции. Эти факты свидетельствуют о большой роли диффузионных процессов в нейтрализации сероводорода. Помимо этого, роль диффузионных процессов подтверждается экспериментальными данными и о свойствах других реагентов, например, Ironite Sponge. В этом случае диффузионное торможение проявляется не только в среде бурового раствора, но и дисперсионной среде.

Установлено, что скорость реакции пористого оксида железа с сероводородом в воде практически не зависит от температуры в интервале 23 - 72 °С. Хотя при этом не была определена энергия активации реакции, сам этот факт свидетельствует о том, что она протекает в диффузионной области. Как известно [109], энергия активации диффузии мала (1 - 3 ккал/моль) и с повышением температуры увеличивается незначительно. Вследствие этого, в целом, скорость всей гетерогенной реакции, лимитируемая диффузией, с ростом температуры практически не изменяется. При сравнении эффективности нейтрализации Ironite Sponge и коммерческой окиси железа определено, что первый реагент эффективнее второго в 4 - 8 раз, хотя по удельной поверхности он в 15-20 раз больше [110]. На эффективность Ironite Sponge существенное влияние оказывает и скорость перемешивания, что также свидетельствует о значительной роли диффузии в процессе.

Практика показывает, что во многих случаях активность Ironite Sponge соответствует ожидаемой. В частности, эффективность реакции этого материала с сероводородом значительно уменьшается, когда в буровом растворе находятся вещества, способные образовывать на поверхности нейтрализатора малопроницаемую для сероводорода пленку (нефть, битум, пленкообразующие амины). Концентрацию этого реагента приходится увеличивать в 4 - 7 раз для достижения полной нейтрализации сероводорода.

Направление и скорость реакции любого нейтрализатора с сероводородом в буровых растворах зависят не только от его со-

става и свойств, но и от свойств среды, прежде всего, дисперсионной. Самое радикальное влияние на скорость реакции, вплоть до изменения ее направления, оказывает химическая природа той дисперсионной среды, в которой она протекает.

Для раствора на водной основе это, прежде всего, водородный показатель pH. Естественно также, что в неполярной жидкости условия реакции оксида железа (II, III) существенно отличаются от таковых в воде. Последнее особенно важно ввиду того, что для бурения в условиях сероводородной агрессии (в отличие от массового бурения) почти одинаково широко используются как растворы на водной основе (лигносульфонатные, минерализованные), так и на углеводородной (ИБР).

Анализ известных теоретических и экспериментальных данных позволяет сделать следующие выводы.

В реакциях оксида железа (II, III) с сероводородом в кислой среде основную роль играют ионы водорода и гидросульфида, а не молекулярный сероводород. С этим же связана низкая скорость нейтрализации сероводорода оксидом железа при нормальных условиях в неполярной жидкости.

Реакции оксида железа (II, III) с водорастворимыми сульфидами с образованием сульфидов железа и серы или пирита и водорода в щелочной среде термодинамически невозможны. Однако в этих условиях возможны реакции с образованием более сложных, соединений железа с серой (типа тиоферратов).

В неполярных жидкостях вследствие отсутствия деструктирующих агентов (ионов $H^+$ и $OH^-$) имеют место реакции магнетита с молекулярным сероводородом.

## § 3. Буровые растворы для сероводородсодержащих пластов

Буровые растворы на водной и нефтяной основах сильно отличаются по отношению к сероводороду, что связано с различной физико-химической природой растворения сероводорода в дисперсионной среде, а также с устойчивостью к сероводороду разных структурообразующих материалов (глина, с одной стороны, известь и битум - с другой).

Первый отечественный специальный буровой раствор на водной основе для условий сероводородной агрессии разработан Астраханским ГКМ [112]. Основой является лигносульфонатный буровой раствор, обработанный КССБ, NaOH и хромпиком. При создании выборе бурового раствора должны быть выполнены следующие требования:

- глинистая фаза раствора должна быть наиболее устойчивой к воздействию сероводорода;
- утяжелитель должен поглощать сероводород;
- реагенты-нейтрализаторы должны дополнять друг друга и обеспечивать нейтрализацию сероводорода в широком диапазоне pH и температур;
- наличие в буровом растворе ингибитора сероводородной коррозии.

Последнее требование, по-видимому, является обязательным, так как реакция сероводорода с любым реагентом-нейтрализатором не протекает мгновенно, и в течение какого-то времени $H_2S$ воздействует на бурильный инструмент. Для приготовления буровых растворов применяются альметьевский, константиновский, городищенский глинопорошки. К утяжелителям, способным связывать сероводород, как известно, относятся оксиды железа (магнетит, гематит), а также карбонат железа.

На Астраханском ГКМ обычно применяется буровой раствор, состоящий из КССБ, NaOH, хромпика, Т-66, альметьевского глинопорошка, магнетита в качестве утяжелителя и активированного магнетита (Н-5) в качестве связывателя сероводорода. Такой буровой раствор, содержащий несколько нейтрализаторов, позволяет эффективно нейтрализовать как свободный неионизированный сероводород, так и ионизированный в широком диапазоне pH. Нормальной нейтрализующей способностью, определяемой в лабораторных условиях, считается 5 - 6 кг $H_2$ S на 1 $м^3$ раствора в 1 час, и она поддерживается на этом уровне добавками реагентов-нейтрализаторов.

В объединении «Краснодарнефтегаз» для бурения в условиях проявлений сероводорода применяются минерализованные буровые растворы, содержащие КМЦ-85/500, окзил, хлорид натрия (до насыщения), кальцинированную соду, хромпик, барит и

магнетит ЮГОКа. При наличии в буровом растворе достаточного количества магнетита (не менее 200 кг/м$^3$) такой состав обеспечивает бурение в условиях небольших поступлений сероводорода, характерных для Кузнецовской площади (Майкопское УБР). Однако при больших поступлениях сероводорода требуется утяжеление раствора только магнетитом, что при современном качестве железистых утяжелителей делать нецелесообразно (повышенная абразивность и структурообразование).

Перспективными для бурения в условиях сероводородной агрессии являются гидрогелевые растворы с конденсированной твердой фазой [113], что связано с устойчивостью структурообразующей твердой фазы таких растворов к воздействию сероводорода.

Наиболее приемлемым буровым раствором в условиях сероводородной агрессии считается известково-битумный раствор (ИБР) [114]. Это объясняется его высокой устойчивостью к сероводороду и высокой поглотительной способностью (даже без обработки реагентами-нейтрализаторами), малым коррозионным воздействием и высокими связывающими свойствами, что особенно важно при проявлениях сероводорода [115].

Так, авторы работы [114] считают, что в ИБР сероводород (а также углекислый газ) связывает гидроокись кальция (гашеная известь). Другие исследователи [116] полагают, что в реакцию взаимодействия с сероводородом вступают органические компоненты ИБР, образующие с ним устойчивые сероорганические соединения. В рботе [103] показано, что и известь, и высокоокисленный битум образуют с сероводородом термонеустойчивые продукты, которые при нагревании снова его выделяют.

Реакция извести с сероводородом в углеводородной среде отличается от реакции в воде тем, что, во-первых, известь находится в нерастворенном состоянии и, во-вторых, сероводород реагирует в молекулярном виде. Поэтому реакцию извести с сероводородом можно записать, предположив, что единственным ее продуктом являются сульфид кальция и вода, в следующем виде:

$$Ca(OH)_2 + H_2S \Leftrightarrow CaS + 2H_2O$$

Эта реакция обратимая, и по мере накопления воды в продуктах реакции, сульфид кальция разлагается ею по схеме:

$$2CaS \xrightarrow{H_2O} Ca(OH)_2 + Ca(HS)_2 \xrightarrow{H_2O} 2H_2S + Ca(OH)_2 .$$

Большую роль при этом играет температура. Были рассчитаны константы равновесия $К_р$ последней реакции для различных температур при условии, что изменение теплоемкостей участвующих в реакции веществ равно нулю (кривая 1 на рис.9.4).

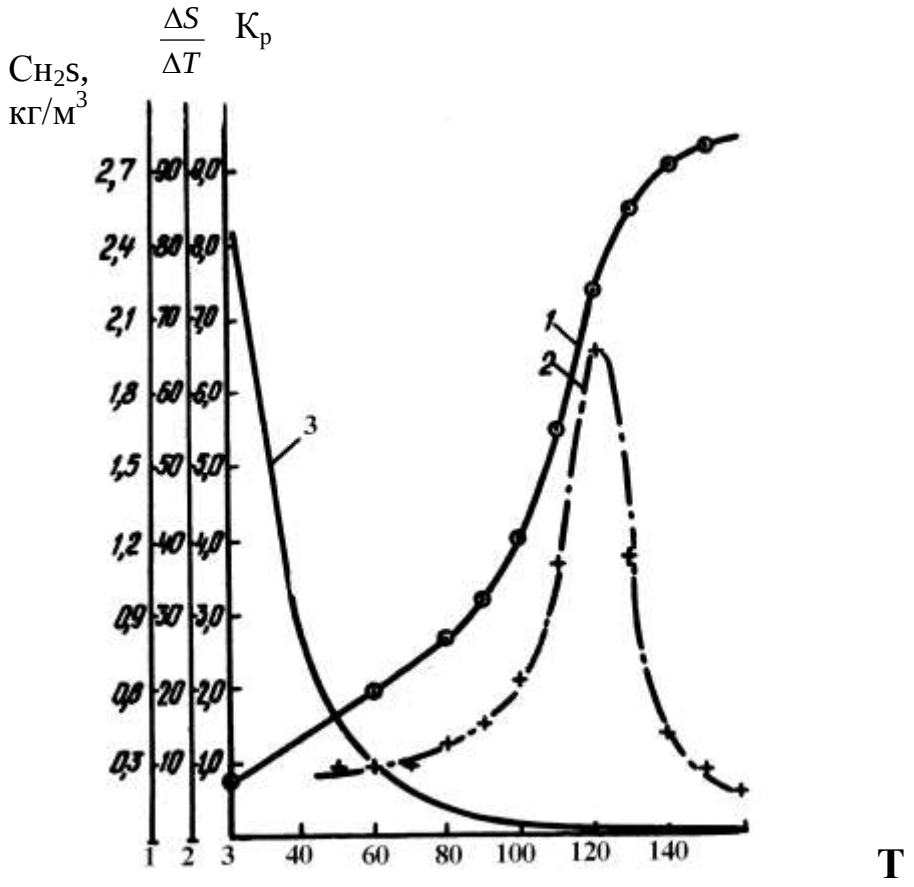



Рис. 9.4. Зависимость количества сероводорода $C_{H_2S}$, выделившегося из 1 м$^3$ ИБР при прогревании (1), темпа прироста выделения сероводорода $\frac{\Delta S}{\Delta T}$ (2) и константы скорости реакции извести с $H_2S$ $К_р$ (3) от температуры Т

Как видно из рис.8.4, по мере роста температуры происходит интенсивное снижение значения $К_р$, причем основное паде-

ние ее приходится на интервал 20 - 110°С. Это удовлетворительно совпадает с экспериментальными данными.

Хотя при 20°С константа равновесия велика, и реакция извести с сероводородом в этих условиях является практически необратимой, скорость реакции сравнительно мала из-за ее гетерогенного характера. Поэтому в дисперсии извести остается много непрореагировавшего сероводорода.

Хотя термодинамический расчет реакции битума с сероводородом практически невозможно осуществить из-за сложности его химического состава, на основе полученных экспериментальных данных можно сделать предложение об аналогичном характере влияния температуры на взаимодействие битума с сероводородом.

Для проверки этого предположения было изучено влияние температуры на выделение сероводорода из пробы ИБР, насыщенной им при нормальных условиях. Из полученных данных (кривые 1 и 2 на рис. 7.4) следует, что практически весь сероводород удаляется из ИБР до 160°С, причем основная масса его выделяется в интервале температур 100 - 140°С (в этом интервале наблюдается наибольший темп роста выделения сероводорода, кривая 2).

Полученные результаты позволяют сделать следующие выводы:

- в забойных условиях при высокой температуре в ИБР возможно присутствие сероводорода в свободном состоянии в значительно большем количестве, чем это следует из его поглотительной способности при нормальных условиях;

- колебания на устье скважины температуры ИБР, насыщенного продуктам реакции компонентов с сероводородом, могут вызвать выделение сероводорода из бурового раствора;

- при малых разовых поступлениях сероводорода в ИБР происходит аккумуляция неустойчивых продуктов, способных в определенных условиях выделить сероводород.

Следовательно, в ИБР необходимо применять нейтрализаторы в оптимальной концентрации, обеспечивающей безопасность бурения.

Для исследования поглотительных свойств ИБР, обработанного нейтрализатором и необработанного, были приготовлены пробы известково-битумного раствора, состав и некоторые параметры которых приведены в табл. 8.2. Плотность ИБР 2000 кг/м$^3$.

Таблица 9.2

| Объемная доля для бурового раствора, % | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Дизтопливо | Высокоокисленный битум | $Ca(OH)_2$ | Сульфонол НП-3 | Барит | СМАД | Утяжелитель-нейтрализатор |
| 52,4 | 7,7 | 11,0 | 1,1 | 27,1 | 0,8 | - |
| 52,7 | 7,6 | 10,8 | 1,3 | 17,1 | 1,0 | 10,0 |

| Параметры бурового раствора при 80°С | | | |
|---|---|---|---|
| $СНС_{1/10}$, дПа | $T_{100}^{200}$ | $\eta_{пл}$, мПа·с | $\tau_0$, дПа |
| 156/360 | - | 57 | 78 |
| 129/300 | 22 | 52 | 93 |

Объем поглощенного раствора сероводорода определяется при температурах 20, 40, 60, 80°С (для каждой температуры - с новой пробой раствора того же состава). Полученные результаты для проб ИБР без нейтрализатора (проба 1) и с 10% утяжелителя-нейтрализатора (проба 2) представлены на рис. 9.5.

Увеличение температуры процесса резко уменьшает поглотительную способность ИБР, утяжеленного одним баритом (кривая 1). При 80°С 1 м$^3$ этого раствора поглощает всего 11,7% сероводорода от того количества, поглощенного им при 20°С, т.е. поглотительная способность уменьшается почти в 10 раз. В то же время аналогичное увеличение температуры для пробы ИБР, содержащей 10% СНУД, понижает поглотительную способность лишь до 60% от первоначальной, причем при более высокой температуре она начинает увеличиваться. Экстремальный характер кривой 2 объясняется тем, что в растворе, содержащем утяжелитель-нейтрализатор, при росте температуры происходит одновременно два противоположно направленных процесса - с одной стороны, уменьшение поглощения $H_2S$ компонентами ИБР, с другой - увеличение скорости реакции утяжелителя с сероводородом. До 60°С превалирует первый из них, и в целом поглоти-

тельная способность раствора снижается. Свыше 60°С большее значение приобретает второй процесс, и поглотительная способность раствора начинает расти. Кривая 3 на рис. 9.5 показывает зависимость ΔС от температуры. ΔС - разница между поглотительной способностью проб 1 и 2, точнее, количества поглощенного СНУДом сероводорода.

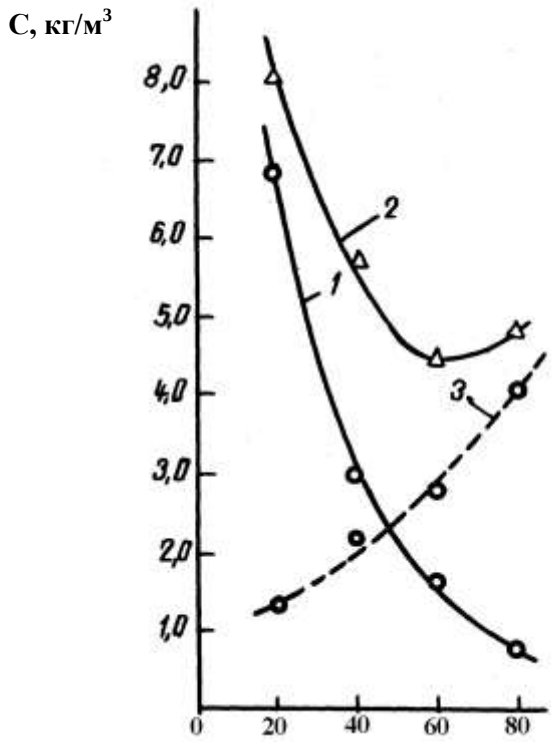



Рис. 9.5. Влияние температуры на поглотительную способность ИБР: 1 – без нейтрализатора сероводорода; 2 – с добавлением 10% СНУД; 3 – разность поглотительной способности исходного ИБР и со СНУД.

Полученные результаты подтверждают предварительно сделанный вывод о том, что процесс поглощения сероводорода известково-битумным раствором является по своей природе обратимым. При увеличении температуры значительно возрастает скорость обратной реакции, и равновесие реакции смещается в сторону образования исходных веществ. И наоборот, реакция утяжелителя-нейтрализатора с сероводородом является необратимой, а при росте температуры наблюдается увеличение ее скорости.

Для проб 1 и 2, насыщенных сероводородом при 20°С, определяются реологические показатели на ротационном вискозиметре ВСН-3 при различных температурах. Результаты испытания проб ИБР до насыщения сероводородом и после представлены в табл.9.3, из которой видно, что сероводород в больших количествах отрицательно влияет на структурно-механические показатели ИБР, вызывая их рост. Но в отличие от раствора на водной основе, это увеличение незначительно, пластическая вязкость же вообще меняется мало.

Таблица 9.3

| Параметры бурового раствора | ИБР утяжеленный баритом (проба 1) при Т, °С | | | | ИБР с 10% СНУД (проба 2) при Т, °С | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 20 | 40 | 60 | 80 | 20 | 40 | 60 | 80 |
| До насыщения сероводородом | | | | | | | | |
| Эффективная вязкость (при 200 мин$^{-1}$), мПа·с | 253 | 180 | 117 | 96 | 240 | 165 | 121,5 | 94,5 |
| Пластическая вязкость, мПа·с…… | - | 211,5 | 71 | 57 | - | 172,5 | 58 | 52 |
| Динамическое напряжение сдвига, дПа…… | - | - | 96 | 78 | - | - | 147 | 93 |
| СНС$_1$, дПа……. | 81 | 90 | 111 | 158 | 95 | 96 | 132 | 129 |
| После насыщения сероводородом | | | | | | | | |
| Эффективная вязкость (при 200 мин$^{-1}$, мПа·с). | 378 | 252 | 196,5 | 151,5 | 315 | 195 | 141 | 105 |
| Пластическая вязкость, мПа·с…… | - | 150 | 87 | 53 | - | 72 | 55 | 32 |
| Динамическое напряжение сдвига, дПа…… | - | 204 | 237 | 219 | - | 288 | 255 | 168 |
| СНС$_1$, дПа……. | 165 | 162 | 360 | 330 | 180 | 105 | 69 | 195 |

Утяжелитель-нейтрализатор стабилизирует реологические свойства бурового раствора. Сочетание нейтрализирующих функций основного (утяжелитель) и вспомогательных реагентов (известь, битум) придает ИБР, обработанному утяжелителем-нейтрализатором сероводорода, характер универсальной и высокоэффективной системы для бурения в условиях проявления сероводорода.

## § 4. Ингибирование сероводородной коррозии оборудования

В связи с широким масштабом и многообразием видов поражения скважинного оборудования и обсадных колонн в сероводородсодержащих средах необходимы выбор соответствующих защитных средств и разработка определенных технологических мероприятий. Одним из основных путей борьбы с сероводородной коррозией является ингибиторная защита.

Важное значение имеет своевременное применение ингибиторов коррозии. Анализ показывает, что нефтяники, как правило, опаздывают с применением ингибиторов и начинают их активно использовать тогда, когда металл стенок обсадных колонн и внутрискважинного оборудования уже начал разрушаться. В такой ситуации эффект ингибиторной защиты резко снижается. Поэтому необходимо осуществлять профилактическую ингибиторную защиту труб и оборудования на стадии строительства скважин.

Известны многочисленные практические случаи, когда ингибирование коррозии колонны труб, оборудования и бурильного инструмента при бурении и заканчивании скважин является уже не только профилактическим мероприятием, а проблемой, требующей оперативных решений из-за интенсивных поступлений сероводорода в буровые растворы и технологические жидкости.

Для ингибирования коррозии бурильного инструмента, обсадных колонн и оборудования при вскрытии сероводородсодержащих коллекторов или при разложении серосодержащих химических реагентов целесообразно вводить в буровой раствор медный или железный купорос в количестве 0,01 - 0,2 % в виде 2 - 10%-ного водного раствора. Оптимальные добавки этих электролитов практически не влияют на технические показатели буровых растворов, однако избыток их вызывает рост водоотдачи и снижение pH систем. Для создания нормальных условий работы буровой бригады, т.е. нейтрализации сероводорода до желобной системы, добавку растворов электролитов в буровой раствор следует производить или под ротором, или принудительной закачкой через отводы от буровой [117].

Сильно выраженной ингибирующей способностью обладают водорастворимые силикаты. Введение 2 - 4 % силиката натрия или калия предотвращает коррозию бурового оборудования при солевой и сероводородной агрессии.

Для предупреждения сероводородной коррозии бурильного инструмента и обсадных колонн при использовании для промывки утяжеленных буровых растворов предлагается с целью ингибирования применять в качестве утяжелителя частично или полностью железистые, цинковые, медные, свинцовые, молибденовые и другие утяжелители в виде окислов этих металлов. В результате химической реакции происходит поглощение сероводорода с образованием сульфида соответствующего металла и воды. Образовавшиеся сульфиды при этом рассматриваются как инертные утяжелители буровых растворов. Использование этого метода, однако, имеет ограниченные пределы. Это связано с тем, что коррозия стали в анаэробных условиях, характерных для нефтегазовых сред, в присутствии твердых частиц сульфидов металлов ускоряется. В экспериментах с мягкой сталью наблюдается ускорение коррозии в присутствии сульфидов двухвалентного железа в зависимости от концентрации в 5-7 раз. Так, при отсутствии сульфидов скорость коррозии составляет 0,64 мм/год, а при их концентрации 0,485 г/л возрастает до 3,95 мм/год. При введении ионов трехвалентного железа при той же концентрации сульфидов скорость коррозии возрастает до 12,2 мм/год. Подобным образом действуют сульфидные суспензии других металлов. Введение атмосферного кислорода в среду, включающую твердые частицы сульфидов, еще более ускоряет коррозию стали [102, 118].

При ремонте скважин, кроме применения нейтрализаторов, связывателей сероводорода и ингибиторов сероводородной коррозии, можно использовать различные другие известные способы нейтрализации $H_2S$: аэрирование среды, обработку ее кислородом или озоном, смесью углеводородов и азота, каустической содой или аммиаком. Недостатком этих способов является повышенный расход реагентов, накапливание побочных продуктов реакции в виде нерастворимых осадков в призабойной зоне скважин, что, в

частности, приводит к кольматации продуктивных пластов и образованию агрессивного диоксида углерода.

Наиболее приемлемым для защиты оборудования, инструмента и колонн труб при бурении и специальных ремонтных работах в скважине является использование ингибиторов коррозии.

В нефтегазовой промышленности большое распространение получили органические ингибиторы. К простым веществам относится формальдегид, но он не всегда дает необходимый защитный эффект. Более часто применяются высокомолекулярные вещества сложной структуры: кислород-, азот-, серо- и фосфорсодержащие соединения.

Для буровых растворов и специальных жидкостей, применяемых при заканчивании и ремонте скважин, промышленно выпускаются рекомендуемые для сред с высоким содержанием сероводорода и диоксида углерода следующие ингибиторы: Норуст ПА23Д фирмы «СЕКА» (Франция), особенно эффективный в солоноватых и насыщенных минерализованных растворах на водной основе и в растворах на углеводородной основе; типа Коут фирм «Н.Дж.Тритинг Кемикал» и «Н.Дж.Бароид»; типов Виско и Налко фирмы «Налко Кемикал Ко». (США); типа Корексит фирмы «Эосокем Ко» (США); типа Иникор фирмы «Фрателли Ламберти» (Италия).

Для борьбы с коррозией бурильных и обсадных труб в США применяется ингибитор из хромата цинка ИМКО Зинкор, который повышает устойчивость металлов к коррозии в разных средах, в том числе, в воде с содержанием небольших количеств сероводорода. Выпускающая его фирма «ИМКО Сервисес» производит и ингибитор коррозии - бактерицид ИМКО Х-Корр.

Отечественной промышленностью также освоено производство целого ряда реагентов различной химической природы для защиты оборудования в средах с низким и средним содержанием сероводорода (АНП-2, АНПО, И-25Д, ИКБ-2-2, КИ-1, Север-1 и др.). Для сред с высоким содержанием $H_2S$ и $CO_2$ выпускается ингибитор Нефтехим. Ингибиторы ИФХАНнефть-1, Каспий-1, Тенгиз-1 прошли лабораторные и автоклавные испытания. Кроме того, в качестве ингибиторов коррозии бурильных труб и обсад-

ных колонн при проявлениях сероводорода применяются щелочные растворы фенольных соединений.

В целях защиты оборудования нефтяных скважин от смесей нефти с буровыми растворами рекомендуется использовать амиды кислот фосфора. Их получают из соответствующих эфиров и аммиака или аминов, в частности, из диалкилфосфита и полиаминов.

Опыт работы в Канаде на месторождении Вест Пэмбина, характерными особенностями которого являются аномально-высокое пластовое давление (АВПД) и наличие сероводорода ( до 42 %), показал, что перед вскрытием продуктивного горизонта в числе других предупредительных мероприятий по борьбе с проявлениями агрессивного газа (использование железистого нейтрализатора сероводорода Ironite Sponge и карбоната цинка) в обязательном порядке следует обрабатывать лигно - или хромлигносульфонатный буровой раствор аминовым ингибитором. Такой реагент образует защитное покрытие на бурильных трубах. Его концентрация должна быть 1,0-1,5 кг/м$^3$, но не более 3 кг/м$^3$ из-за вспенивания бурового раствора. Чтобы избежать резкого изменения статического и динамического напряжения сдвига ингибиторного раствора, карбонат цинка следует применять только при обнаружении свободных ионов $HS^-$ в жидкой фазе и лишь после окончания работ по глушению скважин.

Наряду с коррозией сталей большой ущерб бурильному инструменту наносит сопряженное с ней коррозионное растрескивание. Отмечена высокая эффективность в его предупреждении у отечественного ингибитора И-1-А и импортных ингибиторов Виско-904 и Виско - смесь.

Весьма опасной считается коррозия, вызываемая сульфатвосстанавливающими бактериями (СВБ). Она связана с сероводородом, хотя проявляется даже в случаях, когда ископаемый сероводород отсутствует. СВБ - это анаэробные микроорганизмы, продуктом жизнедеятельности которых является сероводород.

Коррозия, которая протекает в присутствии СВБ, имеет определенные внешние признаки. На поверхности металлических изделий возникают коррозионные отложения из сульфидов, карбонатов и гидратов окиси железа, включающие многочисленные

колонии СВБ. Под ними интенсивно развиваются коррозионные поражения, в основном, в виде питтингов. Образование сквозных отверстий может происходить за несколько месяцев.

Борьба с микробиологической коррозией заключается в выполнении операций по замедлению или подавлению роста микроорганизмов. Химические методы являются наиболее эффективными, так как нарушают жизнедеятельность бактерий.

Один из простых путей химической борьбы с СВБ - это аэрация среды, но с точки зрения общей коррозии, особенно при наличии минерализованных сред, этот метод может иметь только очень узкую область применения при строительстве и ремонте скважин.

Установлена возможность применения высокоминерализованных пластовых вод хлоркальциевого типа для подавления развития СВБ. Можно предположить, что широко внедряемые в настоящее время в отечественную и зарубежную практику строительства и ремонта скважин системы для специальных работ, не содержащие твердой фазы, на основе солей многовалентных металлов также нарушают обменную деятельность СВБ.

Для подавления роста СВБ также можно использовать неорганические соединения: соляную и серную кислоты, медный купорос, хлористый натрий, хлорную известь, каустическую соду, буру, гексаметафосфат натрия и хроматы. Однако применение таких соединений не дает надлежащего эффекта и, кроме того, повышает коррозионную активность флюидов [119].

Наиболее приемлемым средством борьбы с СВБ, редуцирующими сероводород, является обработка среды бактерицидами, уничтожающими микроорганизмы, и бактериостатами, тормозящими рост микроорганизмов на определенное время. При прекращении действия бактериостата рост микроорганизмов может возобновиться, поэтому использованию бактерицидов в нефтяной промышленности отдается предпочтение.

Опыт использования бактерицидов показывает, что универсальных реагентов нет. При ремонте скважин в случаях заражения нефтяных пластов СВБ эффективны ударные дозы бактерицидов. При бурении (особенно глубоких скважин) требуется периодическая дозировка реагентов в различные моменты бурения,

и лишь при заканчивании для профилактики возможны повышенные дозировки. В каждом конкретном случае в лабораторных условиях требуется тщательное изучение влияния ряда реагентов на бактерии среды применения для последующего выбора наиболее подходящего бактерицида.

Тщательную проверку в качестве реагента для борьбы с СВБ, прошел формалин-водный раствор, включающий 37 ÷ 38 % формальдегида, 6 ÷ 15 % метанола и 0,02 ÷ 0,04 % муравьиной кислоты. Несмотря на многие положительные стороны, он является токсичным веществом. Кроме того, при прекращении дозировки формалина количество сероводорода в добываемой продукции вновь возрастает [120].

Выше, чем у формалина, эффективность β-хлорэтокси-2,2,2-трихлорэтил-N-метилкарбоната в виде 10%-ного спиртового раствора. Подавляет рост СВБ большая группа соединений, которые представляют собой продукты реакции эпоксидированных высших кислот, их эфиров, амидов, глицеридов с азотсодержащими соединениями. Антимикробными присадками являются фенолпроизводные, в частности, ди- и трихлорфеноляты меди, а также соли оксибензойных кислот.

Положительные результаты для подавления СВБ в буровом растворе показали бактерициды, имеющие тиоэфирные группы или сульфосодержащие четвертичные соли 1,5-тиазинония, а также изотиазол, глутаральдегид.

Большинство применяемых бактерицидов, зарубежных и отечественных, хорошо растворимы в нефти и неудовлетворительно в воде. В то же время СВБ интенсивно развиваются в водных флюидах. Вследствие этой и других причин, специфических для отдельных классов бактерицидов, они недостаточно эффективны по отношению к сульфатвосстанавливающим микроорганизмам.

Одним из направлений совершенствования средств борьбы с СВБ являются попытки создания водорастворимых реагентов. В частности, можно повысить устойчивость буровых растворов к действию бактерий применением водорастворимого N-окси-4-нитропиридина.

Другое направление, показавшее в отдельных случаях хорошие результаты, заключается в комбинировании известных бактерицидов с целью достижения у композиций синергетического эффекта по основному предназначению и улучшения технологических характеристик. Бактерицидным эффектом обладает смесь из 15 ÷ 30 % алкилтриметиламмонийхлорида, 25 ÷ 35 % карбоната натрия, 25 ÷ 30 % тринатрийфосфата и 20 ÷ 25 % пирофосфата натрия [121].

Наиболее эффективным методом борьбы с сероводородной агрессией, причиной которой является сульфатредукция, является применение химических реагентов, обладающих комплексным бактерицидным и противокоррозионным действием. Для этой цели успешно используются катионоактивные соли четвертичных аммониевых кислот. Так, при проведении гидроразрыва пластов на месторождении в штате Канзас (США) в продукции скважин после ремонта появился сероводород, и имели место осложнения, связанные с коррозией и закупоркой продуктивных горизонтов. Выявлено, что это связано с присутствием СВБ. Для подавления их жизнедеятельности в жидкость для гидроразрыва вводится бензилтриметиламмонийхлорид. С применением реагента комбинированного действия после гидроразрыва дебит одной из скважин увеличивается с 0,16 $м^3$/сут до 2,4 ÷ 2,7 $м^3$/сут. Сероводород не обнаруживается. В то же время в продукции контрольной скважины без применения бактерицида сероводород присутствует в больших количествах. Использование обычных ингибиторов, не имеющих бактерицидного действия, не дает положительных результатов.

В практической деятельности применяются смеси ингибиторов и бактерицидов. Синергетическое действие проявляется у смеси четвертичных аммониевых соединений и продуктов конденсации оксикислот с вторичными алифатическими или гетероциклическими аминами. Рост СВБ в технических средах предотвращается добавками 1,3-дихлорацетоксимацетата или 1,3-дихлорацетоксипропионата. Для подавления СВБ, содержащих колонии на стенках обсадных колонн или развивающихся в применяемых при бурении скважин соленых водах, дозировки реагентов должны быть в пределах 0,025 ÷ 0,040 г/л. Но для повы-

шения эффективности действия бактерицидов и создания ингибирующего эффекта одновременно добавляются поверхностно-активные вещества: лаурилсульфат, алифатические и ароматические сульфонаты.

Ингибиторная защита внутренней поверхности обсадной колонны и скважинного оборудования при строительстве скважины должна осуществляется таким образом, чтобы на защищаемых изделиях обеспечивалось формирование пленки ингибитора и сохранение ее от разрушения и уноса.

При беспленочном ингибировании (обычно на основе неорганических соединений) должна создаваться непрерывная циркуляция флюида, переносящего реагент.

Анализ отечественной и зарубежной литературы показывает, что основными способами использования ингибиторов коррозии являются:

- однократная обработка защищаемых поверхностей закачкой в скважину раствора ингибитора повышенной концентрации, осуществляемая перед вызовом притока сразу после окончания строительства или ремонта скважины;
- периодическая закачка раствора ингибитора вместе с буровым раствором в процессе бурения (или распыления ингибитора в газовую фазу при бурении с продувкой воздухом или газом);
- систематическая подача в поток бурового раствора (или в газовую фазу при бурении с продувкой воздухом или газом) защитных доз ингибитора (наиболее дорогой способ).

## § 5. Селективная изоляция сероводородсодержащих пластов химическими веществами

При строительстве нефтяных и газовых скважин в ряде случаев осуществляется специальная селективная изоляция пластов с сероводородсодержащими флюидами.

Такие способы известны достаточно давно, некоторые из них рассматриваются и как противокоррозионные мероприятия. Предлагается, например, заполнять кольцевое пространство вокруг обсадной колонны битуминозной эмульсией, а в дальнейшем вести электрофоретическое осаждение покрытия на трубы

наложенным внешним током. В состав битуминозных эмульсий входит 65 % взвешенных твердых частиц, а также различные добавки поверхностно-активных веществ. При такой концентрации эмульсия легко нагнетается в скважину, и в то же время она содержит достаточное количество твердых частиц, которые могут обеспечить создание прочных покрытий. Такой метод способствует изоляции пласта и герметизации обсадной колонны для предотвращения ее коррозионного разрушения от воздействия агрессивных сред. Однако это предложение не нашло широкого применения из-за технологических сложностей.

Дальнейшее развитие получает способ изоляции пластов закупоркой пор химическими соединениями, создающими в порах пластов пространственные экраны. Э.А. Ахметшиным с соавторами предлагается за счет реализации определенных ионообменных процессов снижать фазовую проницаемость пород и осуществлять закупорку сероводородсодержащих пластов закачкой перед цементным раствором буферной жидкости из 1 ÷ 5%-ного раствора каустической соды.

Рассматривается способ изоляции пластов путем нейтрализации сероводорода в пласте солями поливалентных металлов с выделением сульфидов металлов в виде нерастворимого осадка в призабойной зоне скважины [122]. Для обеспечения полной кольматации пласта должны применяться системы, включающие нейтрализатор сероводорода и полимер типа полиакриламида. Полимер создает в зоне пласта пространственную структуру, в которую включены сульфиды и твердые частицы.

Аналогичный подход предлагается и в работе [117], основанный на том, что сероводород взаимодействует с катионами четвертой и пятой аналитических групп, осаждая их в виде сернистых соединений (сульфидов и тиоангидритов), которые трудно растворимы в воде и в разбавленных кислотах. К ним относятся медь, ртуть, свинец, висмут, таллий, олово, мышьяк, вольфрам, молибден, сурьма и др.

Наибольший практический интерес представляет сернокислая медь (медный купорос), дешевый и доступный продукт. В пластовых условиях растворимость сероводорода в жидкой фазе может быть различной, причем значительно большей, чем при

атмосферных условиях. Поэтому концентрацию раствора медного купороса следует выбирать опытным путем. Содержание сероводорода в природных газах может быть во много раз больше, чем в пластовой воде, Например, природный углеводородный газ из скв.6 Чуст-Пап (Узбекистан) содержит 12 % сероводорода при пластовом давлении ~ 80 МПа (0,144 г $H_2S$ на 1 $см^3$ газа). Установка меднокупоросной ванны на больших глубинах при использовании промывочных жидкостей с большой плотностью является технологически трудно выполнимой операцией. Повысить плотность жидкости до 1380 ÷ 1400 $кг/м^3$без применения реагентов-стабилизаторов можно медным купоросом. В то же время присутствие медного купороса (сильно гидролизующийся продукт) обусловливает низкое значение pH (< 6), а активность таких реагентов, как КМЦ, карбофен, гипан, метас и другие, при этих значениях pH весьма мала. Для глушения газового пласта в скважине 10 Чуст-Пап с забойной температурой 220 °С предлагается ванна, в состав которой входят 10 % медного купороса, 15 % глинопорошка, 10 % буры, 1,2 % карбофена и барита.

Применение растворов медного купороса, железного купороса и других солей целесообразно в тех случаях, когда сероводородсодержащие пласты составлены низко- и среднепроницаемыми песками или песчаниками, для которых сечение поровых каналов незначительно.

В высокопроницаемых трещиноватых коллекторах, сложенных известняками и доломитами , целесообразно применение химических веществ, которые при взаимодействии с сероводородом образуют пространственную сетчатую структуру с выраженными закупоривающими свойствами. Такие свойства проявляют гели кремниевой кислоты, образующейся в результате взаимодействия водорастворимых силикатов с сероводородом. Для изоляции сероводородсодержащих пластов системы должны содержать водорастворимые силикаты плотностью до 1030 ÷ 1250 $кг/м^3$. Определенный объем жидкости (ванна) устанавливается против сероводородсодержащего коллектора, и постепенно создается противодавление на пласт до 5 ÷ 10 МПа. После минимальной выдержки

в течение 30 мин производится контроль за качеством изоляции пласта вызовом притока.

Развиваются работы по применению полимерных композиций для селективной изоляции пластов (в том числе содержащих сероводород). Во ВНИИБТ и НИИсланцев разработан полимерный тампонажный материал ГТМ-3 на основе алкилрезорциновой эпоксифенольной смолы [123]. По данным авторов, использование ГТМ-3 позволяет ликвидировать приток сероводородных вод. Состав используется с отвердителем ПЭПА (полиэтиленполиамин), причем может применяться как в чистом виде, так и в композиции с портландцементом (до 50 %). Лабораторные испытания, проведенные в обычных условиях в насыщенной сероводородом воде, показывают, что через 90 сут. пребывания в агрессивной среде образцы на основе алкилрезорциновой смолы имеют достаточную прочность на сжатие (не ниже 8,5 МПа).

Полимерные материалы серии ОГР, разработанные во ВНИИКРнефти (ОАО НПО «Бурение»), предназначаются для проведения ремонтно-изоляционных и ликвидационных тампонажных работ. Материал ОГР-2 содержит низкотоксичные компоненты - отвердитель и сланцефенольный состав. Может использоваться с наполнителем, имеет регулируемую в пределах 1100 ÷ 1400 кг/м$^3$ плотность. Пластмассовый камень коррозионноустойчив к действию пластовых флюидов, газопроницаемость камня нулевая, а прочностные характеристики удовлетворяют всем требованиям крепления.

Работы по селективной изоляции сероводородсодержащих пластов необходимо вести более интенсивно, поскольку при строительстве и ремонте скважин селективная изоляция является одним из главных факторов, обеспечивающих сохранение здоровья людей, охрану недр и воздушной среды, предотвращение разрушения материальных ценностей.

## § 6. Охрана окружающей среды от вредных выбросов, связанных с присутствием сероводорода

Присутствие сероводорода в нефтяном или природном газе исключает возможность их дальнейшего использования и создает

целый ряд проблем, связанных с охраной окружающей среды. До настоящего времени месторождения природного газа не осваиваются без сооружения установок по очистке от сероводорода, а нефтяной газ, содержащий $H_2S$, сжигается в факелах.

Принято считать, что сжигание газов, содержащих сероводород, обеспечивает охрану окружающей среды. Но исследования показали, что образующиеся при сгорании (окислении кислородом воздуха) сероводорода сернистый и серный ангидриды вместе с образующимися водяными парами создают облака сернистой и серной кислот, выпадение которых в виде осадка оказывает вредное влияние на природную среду.

Для очистки углеводородных газов от $H_2S$ промышленное применение получили абсорбционные процессы. В газовой промышленности в качестве абсорбента используют алканоламины (например, диэтаноламин), обеспечивающие высокую степень извлечения сероводорода и двуокиси углерода из газа. В целях комплексной очистки высокосернистого газа в работе [124] рекомендуется применять комбинированные поглотители КП-1, КП-5, содержащие физический и химический растворители.

За рубежом применяются процессы Alliecd′s Selexol, Shell′s Sulfinol, Estasolvan, GAF, m-Pyrol, Fluor solvent и др., основанные на принципе абсорбции. $H_2S$ и $CO_2$ можно удалить из потока газа посредством поглощения в горячих растворах карбоната калия. В зарубежной практике по этому принципу действуют процессы Catacarb, Benefield, Gimmarco-Vetrokole. При очистке газов с малым содержанием $CO_2$ эти процессы не используются, так как в этом случае образующийся бисульфид калия очень трудно регенерировать.

Институтом СевКавНИИгаз предлагается специальный поглотительный раствор, в состав которого входят взвесь гидроокиси железа и кальцинированная сода (карбонат натрия). Новая технология очистки газа от сероводорода, внедренная в объединении «Дагнефть», предполагает промывку его растворами, содержащими гидроокись железа и соль угольной кислоты щелочного металла.

Для борьбы с загрязнением окружающей среды на скважинах предлагается применять взаимодействующие с сероводоро-

дом карбонаты катионов Ш и 1У аналитических групп, в частности, цинка, меди, железа и свинца [117].

Более перспективным является использование гидроокисей двух- и трехвалентных металлов, в частности, гидроокиси кальция (извести) - наиболее дешевого и доступного материала [117]. Образующийся сульфид кальция является тугоплавким и труднорастворимым соединением. Технология их применения зависит от конкретных условий. Так, в случаях регулируемых фонтанов или при исследовании скважин нейтрализацию сероводорода известью или иной гидроокисью можно осуществлять в потоке газа до факела. Рационально подавать водный раствор извести (известковое молоко) в отводы от буровых с применением инжекционного метода или принудительной закачки с распылением. Расход извести (в пересчете на 100%-ную активность) должен быть эквивалентен количеству сероводорода, т.е. на нейтрализацию 1 кг $H_2S$ расходуется 2,18 кг $Ca(OH)_2$. Возможно также использование гидроокисей железа (двух- и трехвахлентного), свинца, цинка, меди (двухвалентной).

Если на буровой отсутствуют гидроокиси или карбонаты вышеуказанных металлов, то для их быстрого приготовления можно пользоваться растворимыми солями этих веществ (хлоридами или сульфатами). Следует обратить внимание на то, что прямое применение таких солей недопустимо из-за образования в продуктах сгорания газа паров соляной или серной кислоты, которые отрицательно влияют на окружающую среду. Приготовление гидроокисей проводится введением в водный раствор соли гидроокисей кальция или натрия, а карбонатов - добавлением кальцинированной соды. Полученные таким путем гидроокиси и карбонаты без дополнительной подготовки применяются для очистки газа от сероводорода по технологии, идентичной технологии использования извести. Свежеприготовленные таким способом гидроокиси и карбонаты расходуются в меньших количествах, чем аналогичные товарные вещества.

Благодаря достижениям последних лет в области приготовления и регенерации адсорбентов, следует признать целесообразным использование адсорбционных методов в условиях строительства и эксплуатации буровых для очистки газа от сероводо-

рода. Наиболее перспективны процессы, в которых используются адсорбенты с высокоразветвленной активной поверхностью: губчатое железо, молекулярные сита (кристаллические алюмосиликаты). На бурящихся скважинах такой способ эффективен при мобильности используемых установок, которую легко обеспечить. Кроме того, поскольку устройства работают в автоматическом режиме, не требуются затраты времени буровой бригады на операции по приготовлению растворов и контролю за их параметрами.

Внедрение способов очистки газов от сероводорода и связанная с этим ликвидация факелов предохраняют окружающую среду от загрязнения двух- и трехокисью серы, сероводородом и окисью углерода.

# СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ


1. Пенообразующие жидкости для глушения скважин /А.М.Шарипов, Х.Ш.Сабиров, Т.Г.Кутлубаева, Ю.С.Клочко// Нефт.и газ.пром-сть. 1983. № 1. С.38 - 41.

2. Использование обратных эмульсий в добыче нефти / Г.А.Орлов, М.Ш.Кендис, В.Н.Глущенко, Б.А.Лерман. М.: ВНИИОЭНГ 1986. 48 с. (Обзорная информ./ Серия: Нефтепромысловое дело. Вып.6).

3. Результаты лабораторных и промысловых исследований задавочных жидкостей для нефтяных месторождений Северо-Запада Башкирии /Ш.И.Валеев, Ф.Я.Искамов, А.Г.Вахитова, В.П.Наумов// Интенсификация разработки и нефтеотдача нефтяных месторождений Башкирии: Сб.науч.тр. БашНИПИнефти. 1983. Вып. 64. С.38 - 42.

4. *Галян Н.Н., Тарнавский А.П., Обещенко Г.К.* Глушение газовых скважин тиксотропными жидкостями на основе пластовых вод //Экспресс-информация. Серия: Геология, бурение и разработка газовых месторождений. М.: ВНИИЭгазпром, 1985. Вып. 5. С. 13 - 15.

5. *Бражников А.А., Рябоконь С.А.* Влияние бромидов кальция на проницаемость продуктивных горизонтов //Совершенствование техники и технологии крепления скважин: Сб.науч.тр. ВНИИКРнефти. Краснодар. 1984. С. 83-88.

6. Рябоконь С.А. и др. Жидкости глушения для ремонта скважин и их влияние на коллекторские свойства пласта // Серия: Нефтепромысловое дело. М.: ВНИИЭгазпром, 1985. Вып. 13. С. 10 - 21.

7. *Белов В.П.* Классификация и экспериментальная оценка кольматирующих свойств промывочных жидкостей и реагентов, применяемых при бурении скважин //Совершенствование процессов бурения скважин и нефтеотдачи: Сб.науч.тр. КПиТ. 1984. С. 8-25.

8. *Выжигин Г.Б., Кривоногов А.М., Жаринов П.Г.* Необратимость снижения проницаемости пород при воздействии бентонитового бурового раствора //НТИС. Нефтепромысловая геология, геофизика и бурение. М.: ВНИИОЭНГ, 1984. № 9. С. 19-21.

9. *Вольтерс А.А., Рябоконь С.А.* Ингибирующие свойства жидкости глушения плотностью до 1600 кг/м$^3$ без твердой фазы // Растворы и технологические требования к их свойствам: Сб.науч.тр. ВНИИКРнефти. Краснодар. 1986. С. 174-176.

10. *Галян Д.А., Чуприна Г.А.* Гидрогелевые растворы на основе пластовых рассолов – жидкости для глушения скважин при капитальном ремонте // Экспресс-информация // Серия: Геология, бурение и разработка газовых месторождений. М.: ВНИИЭгазпром. 1982. Вып. 24. – 19 с.

11. Fluid-loss Control through the use of a liquid-thickened Completion and workover·brine/ J.E.Hudson, M.D.Coffey, C.W.Saner, A.S.Ject// Journal of Petroleum Technology. October, 1983.

12. *Рябоконь С.А., Горлова З.А., Бояркин А.А.* Новый солевой раствор для глушения скважин. //Новые технологии, технические средства и материалы в области промывки при бурении и ремонте нефтяных и газовых скважин: Сб.науч.тр. НПО «Бурение». Краснодар. 2001. Вып.6. С.84-87.

13. Растворы для заканчивания и ремонта скважин //Экспресс-информация // Серия: Бурение: Зарубеж.опыт. М.: ВНИИОЭНГ, 1985. Вып. 10. С.12-15.

14. *Корли У.Т., Паттон Дж.Т.* Растворы, не содержащие твердой фазы, для заканчивания и ремонта скважин // Нефть, газ и нефтехимия за рубежом. 1984. № 11. С. 17-22.

15. Тяжелые жидкости для освоения и ремонта скважин //Экспресс-информация // Серия: Бурение: Зарубеж.опыт. М.: ВНИИОЭНГ, 1984. Вып. 13. С. 23-25.

16. Тяжелые жидкости для освоения и ремонта скважин //Экспресс-информация // Серия: Бурение: Зарубеж.опыт. М.: ВНИИОЭНГ. 1984. Вып. 13. С. 23-25.

17. *Tuttle R.N.* The Need for Nondamaging Drilling and Completion Fluids. Paper SPE 4791 Feb.7-8.1974.

18. *Klotz J.A.* Maximum Well Productivity in Damaged Formation Requires Deep. Clean Formation. Paper SPE 4792. Feb. 7 - 8. 1974.

19. *Holub R.W.* Scanning Electron Microscope Pictures of Reservoir Rocks Reveal Ways to Increase Oil Production. Paper SPE 4787. Feb. 7-8. 1974

20. *Olivier D.A.* Improved Completion Practices Yield High Productivity Wells. PEI. 1981, Apr. 23-28.

21. *Nall A.* Filrtation Techniques for Completion and Workover Fluids", a Conoco Report. 1982, Feb. 36 pp.

22. *McLeed. H.O.* Cravel Packing for High Rate Completion. Paper SPE 11008. 1982, sep.26-28.

23. *Hashemi R., Ershaghi J., Ammerer N.* Proper Filtration Minimizes Formation Damage //Oil and Gas J. 1984, 13/VIII. Vol.82, N 33. P.122, 124, 126.

24. *Рябоконь С.А., Ламосов М.Е.* Основные принципы выбора уровня очистки технологических жидкостей на основе рассолов //Основные принципы выбора технологии, технических средств и материалов при строительстве и ремонте скважин: Сб.науч.тр. НПО «Бурение». Краснодар. 2002. Вып. 7. С.73-79.

25. Опыт и перспективы использования обратных эмульсий для глушения скважин /И.П.Королев, В.Н.Глущенко, М.Ш.Кедис, Г.А.Орлов // Нефт.хоз-во. 1986. № 10. С.59-62

26. Результаты опытно-промышленных испытаний гидрофобно-эмульсионных растворов на предприятиях ВПО Каспморнефтегазпром /А.Б.Сулейманов, К.К.Мамедов, Э.Е.Каневский, Э.А.Шахзадян // НТИС. Нефтепромысловое дело и транспорт нефти. М.: ВНИИОЭНГ. 1985. Вып.12. С. 19-20.

27. *Интяшин А.Д., Городнов В.П., Андриянов В.Н.* Результаты промысловых испытаний мицеллярных растворов для вскрытия и глушения скважин //РНТС. Серия: Нефтепромысловое дело. М.: ВНИИОЭНГ, 1983. Вып. 4. С. 8-9.

28. *Доктор С.А., Рябоконь С.А., Бадовская В.И.* Выбор эффективной технологии глушения скважин с АНПД на месторождениях ОАО «Славнефть-Мегионнефтегаз» // Сб.науч.тр. НПО «Бурение». Краснодар. 2008. Вып. 17. С.223-232.

29. *Доктор С.А., Рябоконь С.А., Бадовская В.И.* Об эффективности применения углеводородных систем при глушении скважин на месторождениях ОАО «Славнефть-Мегионнефтегаз».// Сб.науч.тр. НПО «Бурение», Краснодар. 2008. Вып. 17. С.199-206.

30. *Рябоконь С. А., Пеньков А. И., Куксов А. К., Кошелев В. Н., Бадовская В. И.* Комплекс технологий, обеспечивающий высокое качество заканчивания скважин. // Нефтяное хозяйство. №2. 2002г. С. 16-22.

31. *Рябоконь С.А., Пеньков А.И., Кошелев В.И., Растегаев Б.А.* Выбор бурового раствора и проектирование его свойств.// Сб.науч.тр. НПО «Бурение», Краснодар. 2002. Вып. 7. С.3-14.

32. Правила безопасности в нефтяной и газовой промышленности. ПБ 08-624-03, вып.4. М., 2003.

33. *Розловский А.И.* Научные основы техники взрывобезопасности при работе с горючими газами и парами. М.: Химия, 1972.

34. *Рябоконь С. А., Бадовская В. И., Королев С. В.* К вопросу о повышении безопасности работ при глушении эксплуатационных скважин технологическими жидкостями на углеводородной основе.//Сб. науч.тр. НПО «Бурение», Краснодар. 2005. Вып. 14. С. 246-252.

35. *Доктор С.А., Рябоконь С.А., Бадовская В.И.* Определение условий безопасного применения углеводородных жидкостей при ремонте и заканчивании скважин // Сб.науч.тр. НПО «Бурение», Краснодар. 2008. Вып. 17. С.266-272.

36. Патент РФ № 2310674 Жидкость для глушения скважины / Рябоконь С.А. и др. 20.02.2006.

37. Патент РФ №2201498 Состав для заканчивания и капитального ремонта скважин./Рябоконь С.А., Герцева Н.К., Горлова З.А., Бурдило Р.Я. 21.10.2003.

38. Опыт применения универсальной технологической жидкости VIP при глушении скважины на Котовском месторождении / Бояркин А.А.,

Мартынов Б.А., Пенкин А.В.// Сб. науч.тр. НПО «Бурение», Краснодар-2003. Вып. 9. С. 140-144.

39. *Рябоконь С.А. и др*. Новая технологическая жидкость для заканчивания и ремонта скважин // Интервал. 2003г. №12 (59). С.62-66.

40. *Рябоконь С. А.и др.* Использование углеводородных систем при бурении горизонтальных скважин в условиях депрессии // Сб.науч.тр. НПО «Бурение», Краснодар. 2004. Вып. 12. С. 17-31.

41. *Bennion D. B.* Underbalanced operations offer pluses and minuses // Oil and Gas J.-1996, I.- Vol.94, № 1.- P.33-40.

42. *Churcher P. L.* Properly designed underbalanced drilling fluids can limit formation damage // Oil and Gas J.-1996, IY.- Vol.94, № 18.- P.50-56.

43. *Крылов В.И., Крецул В.В*.Особенности технологии промывки горизонтальных скважин. // Нефтяное хозяйство - №6, 2001.- С. -.

44. *Anderson G. W. and Hutchinson S. O*. How to efficiently wash sand from devinted well bores // World Oil, December, 1978, pp. 75-84.

45. *Reidenbach V.G., Harris P.C., Lee,Y.N. and Lord D.L*. // SPEPE, Jan.1986 – P.31-41.

46. *Левич В.Г.* Физико-химическая гидродинамика. М. Физматгиз., 1959.

47. *Pazstor A.J., Snower J.S*. How To Treat Metal Contamination From Heavy clear Brines. P.11// Oil and Gas J. – 1983, July 18, - P.140-146.

48. The Dow Chemical Company. Increasing Production Rates. Vield and Well Life with Clear Brine. –USA. – 1983. – 28 p.

49. *Schmidt D.D., Hudson T.E., Harris T.M.* Introduction to Brine Completion and Workover Fluids. P.I.Chemical and Physical Properties of Clear Completion Brines // Petroleum Engineer International. – 1983, VIII.

50. *Clark D.E., Habbard J.T.* Technique for Thermodynamic Crystallization Temperatur of Brine Fluids // SPE 11674. – 1983.

51. *Moses P.J., Teringo J.* Determining Crystallization Temperatures of Clear Brine Fluids // Oil and Gas J. 1984. Vol.82, N 4. P. 62-65.

52. *Фоменко З.Ф.* Пути повышения термостойкости и солестойкости крахмальных реагентов // Тр. 1-й Украинской научно-технической конференции по термо- и солеустойчивым промывочным жидкостям и тампонажным растворам. Киев: Наукова думка. 1970. С.325-328.

53. Патент РФ № 2291181 Состав для приготовления технологических жидкостей без твердой фазы (плотностью до 1600 кг/м$^3$) для заканчивания и ремонта скважин / Рябоконь С.А и др. 27.04.2005.

54. *Рябоконь С.А., Горлова З.А., Ламосов М.Е.*Повышение эффективности применения жидкостей без твердой фазы плотностью до 1600 кг/м$^3$ при заканчивании и ремонте скважин. // Бурение&Нефть 2007. № 5. С.2426.

55. *Рябоконь С.А. и др.* Высокоэффективные технологические жидкости для сохранения продуктивности коллекторов на стадиях перфорации, глушения и ремонта скважин // НТЖ Технологии ТЭК.

56. *Роджерс В.Ф.* Состав и свойства промывочных жидкостей для бурения нефтяных скважин. М.: Недра, 1967. 599с.

57. *Hudgeus C.W., Lauders J.E. and Greathuse M.D.* Corrosion problems in the use of dense salt solution as packer fluids.//Nat'I Assoc. of corrosion engineers: Annual Meeting. Dallas, 1960, March, 14.

58. *Mudcins C.M., Mc Classon and Gould E.D.* Yeavy brines makes good fluid for completion packers.// Oil and Gas J. 1961. Juli, 24, P. 91-96.

59. *Воробьева Г.Я.* коррозионная стойкость материалов в агрессивных средах химических производств. М. Химия, 1975. 816 с.

60. *Улич Г.Г., Реви Р.У.* Коррозия и борьба с ней. Введение в коррозионную науку и технику. Пер.с англ./Под ред.А.М. Сухотина. Л.: Химия, 1989. 456 с.

61. Fracturing Fluids. Engineering Data, Dowell Schlumberger Co. Houston, Texas, 1984.

62. *Petrol Technol*. 1983. 35. N 2. P. 315-320.

63. *Ely J.W.* Stimulation Treatment Handbook, PennWell Publishing Co., Tulsa, 1985.

64. *Lipton D., and Burnett D.B.* Comparisons of Polymers Used in Workover and Completion Fluids, paper SPE 5872, 1976.

65. *Kirkby L.L., and Rokfeller H.A.* Proppant Settling Velocities in Nonflowing Slurries, paper SPE/DOE 13906, 1985.

66. *Cotton F.A., and Wilkinson G.* Advanced Inorganic Chemistry, Interscience Publishers, New York, 1972.

67. *Craigie L.J.* New Method for Determining the Rheology of Crosslinked Fracturing Fluids Using Shear History Simulation, paper SPE/DOE 11635, 1983.

68. *Guar and Dirivatives*, Henkel Corporation, 1986.

69. New High-Temperature Fracturing Fluid in South Texas // Paper SPE 13813. – Oklahoma City. – 1985, March 10-12.

70. *Society of Petrol*. Eng. J. – 1977.- Vol.17, N 1. –P. 5-10.

71. *Thomas R.L., and Elbel J.L.* The Use of Viscosity Stabilizers in High Temperature Fracturing, paper SPE 8344, 1979.

72. *Gulbis J.* Dynamic Fluid Loss of Fracturing Fluids // Paper SPE 12154. – 1983, Oct. 5-8.

73. *Константинов С.В., Гусев В.И.* Техника и технология проведения гидравлического разрыва пласта за рубежом. М., ВНИИОЭНГ, 1985. 60 с. (Обзорная информ.; Нефтепромысловое дело. Вып.12).

74. *Economides M.J., Cikes M., Pforter H., Udick T.N. and Uroda P*. The Stimulation of a very Tight, Very High Temperature Gas Condensate Well, paper SPE 15239, 1986.

75. Formation Damage Studies of Western Tight Gas Sands // Paper SPE 13903. 1985, May 19-22.

76. *J. Petrol*. Technol. 1980, Febr. P. 217-220.

77. *Daccord G.,Lumanczyk R., and Vercaemer C.* U.S. Patent № 4507213, Mach, 1985.

78. *Oil and Gas J.* 1984. Vol. 82, N 38. P. 105-108.

79. *Drilling.* 1983. Vol. 44, N 3. P. 13.

80. *Drilling.* 1982. Vol. 43, N 3. P. 47-48, 52, 55, 58-60.

81. *Watkins E.K.* A New Gross Linked Foamed Fracturing Fluid// Paper SPE 12027. 1983, Oct.

82. *Mitchell B.J.* Oil and Gas J. 1971. N 6.- P. 96-100.

83. *J. Petrol*. Technol. 1981. Vol. 33, N 1. P. 39-45.

84. *Тихомиров В.К*. Пены. М.: Химия, 1983.

85. *J. Can*. Petrol. Technol. 1981. Vol. 20, N 2. P. 45-50.

86. *Cooke C.E.* Conductivity of Fracture Proppants in Multiple Layers. SPE-Alme, ESSO Production Research Co.

87. Zndustrial Minerals, London, Aug., 1973, p.15.

88. API Specification for Oil-Well Drilling Fluid Materials, std, 13A-5 ed. Dallas, Texac, AP, 1969 (am).

89. *Бережной А.И., Дегтев Н.Н.* Дегазация промывочных растворов в бурении. М.: Гостоптехиздат, 1963. 165 с.

90. *Кистер Э.Г.* Химическая обработка буровых растворов. М.: Недра, 1972. 392 с.

91. *Мамедов Г.М., Фридман И.Д.* Пути рационального применения утяжелителей, глин и химических реагентов при проводке нефтяных и газовых скважин. Баку: Азнефтнешр, 1953. 77 с.

92. *Рябоконь С.А*. Утяжелители для буровых растворов и технология их применения. М.: Недра, 1983.240 с.

93. *Рябоконь С.А., Шевкина З.А.* Использование метода адсорбции метиленовой сини для определения качества утяжелителей // РНТС Бурение, М.: ВНИИОЭНГ. 1973, с. 12-15.

94. *Ковалева З.С.* Причины гидрофобной коагуляции баритового утяжелителя // Буровые растворы, крепление скважин и предупреждение осложнений. М.: Недра, 1972, с. 24-27.

95. К*лассен В.И., Мокроусов В.А.* Введение в теорию флотации. М.: Госгортехиздат, 1959.

96. *Дуденков С.В., Митрофанов С.И.* Основы теории и практика применения флотационных реагентов. М.: Недра, 1969. 390 с.

97. *Рябоконь С.А., Мамулов Ф.Г.* Оценка эффективности гидрофилизации флотационных баритовых концентратов конденсированными фосфатами // Буровые растворы и технология промывки скважин: Сб. науч. тр. ВНИИКРнефти Краснодар. 1977. Вып.12. С.59-64.

98. *Рябоконь С.А.и др.* Результаты применения гидрофобизованного баритового утяжелителя // Бурение. 1978. №10.

99. *Рябоконь С.А., Пеньков А.И.* Восстановление стабильности утяжеленных нефтеэмульсионных растворов, обработанных ПАВ // Бурение. 1974. № 5 С. 7-11.

100. *Рябоконь С.А.и др.* О влиянии сульфонола на гидрофобизацию баритовых утяжелителей // Техника и технология крепления скважин и буровые растворы: Сб.науч.тр.ВНИИБТ М. 1974. Вып.8. С.114-121.

101. А.с. 657053 СССР, МКИ С 09 К 7/06. Способ гидрофобизации утяжелителей для буровых растворов/ Рябоконь С.А. и др.(СССР) - № 2436650/23-03: Заявлено 05.01.77; Опубл. 15.04.79, Бюл. № 14.

102. Бурение скважин в условиях проявления сероводорода./ Э.А.Ахметшин, М.Р.Мавлютов, З.И.Юнусов и др. М.: ВНИИОЭНГ, 1983. 69 с. (Обзорная информация Сер. Бурение).

103. *Рябоконь С.А.и др.* О поглощении сероводорода известково-битумным буровым растворам // РНТС. Сер. Бурение. М.: ВНИИОЭНГ, 1983. № 5. С. 10-12.

104. *H., Mathia* W.Equation of State for Gaseous $H_2S$. Ber. Bunsen. Phys.Chem., 1982, N 86. P. 108-109.

105. А.с. 1213060 СССР, МКИ СО 9 К 7/04. Утяжелитель для обработки буровых растворов / Рябоконь С.А. и др. (СССР) - № 3618597/03; Заявлено 14.04.83; Опубл. 23.02.86, Бюл. № 7.

106. А.с. 567335 СССР, МКИ СО 9 К 7/00. Способ получения промывочных жидкостей для нейтрализации сероводорода / Рябоконь С.А. и др. (СССР). № 2097848: Заявлено 16.01.75; Опубл. 02.03.77, Бюл. № 28.

107. *Рябоконь С.А. и др.* Нейтрализатор сероводорода оксидин // Растворы и технологические требования к ним: Сб. науч. тр. ВНИИКР-нефти. Краснодар. 1986.

108. А.с. 1006468 СССР, МКИ СО 9 К 7/00. Способ приготовления утяжелителя для буровых растворов / Рябоконь С.А. и др. (СССР). № 3335933/23-03; Заявлено 31.08.81; Опубл. 23.03.83, Бюл. № 11.

109. *Рябоконь С.А., Обозин О.Н.* Утяжеляющая добавка к буровому раствору для нейтрализации и удаления сероводорода при бурении скважин // Нефтяное хозяйство. 1979. № 3.

110. Drilling fluids for high $H_2S$ and $CO_2$ content. Magcobar Technical Memorandum. 1985.

111. *Мосин В.А., Шаповалова Т.М., Рябоконь С.А.* О влиянии состава бурового раствора на скорость реакции нейтрализации сероводорода реа-

гентами на основе магнетита// РНТС. Сер. Бурение. М.: ВНИИОЭНГ, 1983. № 8. С. 7-9.

112. *Мосин В.А., Луковников В.П., Рябоконь С.А*. Влияние измельчения магнетита на показатели реологических свойств бурового раствора // РНТС. Сер. Бурение. М.:ВНИИОЭНГ, 1983. № 10. С.11.

113. А.с. 1263700 СССР, МКИ СО 9 К 7/02. Буровой раствор / Рябоконь С.А. и др. (СССР). № 3526810/03; Заявлено 20.12.82; Опубл. 15.10.86, Бюл. № 38.

114. Взаимодействие с сероводородом буровых растворов на водной основе / Т.П. Шерман, Ю.П. Христенко, В.С. Дерр, Л.А. Харламова //Технология бурения и испытаний скважин в условиях подсолевых и рифогенных отложений. М., 1982. С. 13-18.

115. О механизме нейтрализации сероводорода в буровом растворе двуокисью марганца /Р.М. Хасаев, В.И. Федоренко, О.С. Мухин и др.// Нефтяное хозяйство. 1982. № 8. С.50.

116. *Мосин В.А., Рябоконь С.А.* Нейтрализация сероводорода в известково-битумных растворах // Тез.докл. Всесоюз. совещания: Повышение эффективности бурения глубоких скважин в аномальных геологических условиях. Оренбург, 1983. С. 3.

117. *Городнов В.Д.* Физико-химические методы предупреждения осложнений в бурении. М.: Недра, 1984. С.220.

118. *Рябоконь С.А. и др*. Химические методы предупреждения и борьба с сероводородной агрессией при строительстве и ремонте скважин // Обзорн. информ. Серия: Борьба с коррозией и защита окружающей среды. М.: ВНИИОЭНГ, 1987. 48с.

119. *Асфандияров Ф.А., Кильдибеков И.Г., Низамов К.Р*. Методы борьбы с сульфатвосстанавливающими бактериями и вызываемой ими коррозией стали. М.: ВНИИОЭНГ, 1983. (Обзорная информ. Сер. Коррозия и защита в нефтегазовой промышленности).

120. *Андресон Б.А., Андресон Р.К., Огарков Э.И*. Нейтрализация сероводорода и борьба с сульфатредукцией в нефтедобывающей промышленности. М.: ВНИИОЭНГ, 1985. (Обзорная информ. Сер. Коррозия и защита в нефтегазовой промышленности).

121. *А.с. 926249* СССР, МКИ Е 21 В 43/22. Реагент для подавления роста сульфатвосстанавливающих бактерий в нефтяном пласте / А.З. Гарейшина, В.И.Гусев, Т.А. Кузнецова, В.Е. Лиманов, А.Е. Эпштейн, Т.В. Некрасова (СССР). № 2986689/22-03; Заявлено 23.09.80; Опубл. 07.05.82., Бюл. № 17.

122. *Юнусов З.И., Ахметшин Э.А., Чудновский М.С*. Способ изоляции сероводородсодержащих пластов при бурении скважин // РНТС. Сер. Бурение. М.: ВНИИОЭНГ. 1983. № 12. С.6.

123. *Левкин В.Т., Дон Н.С., Гриневский И.Н.* Возможность применения гидрофобного тампонажного материала (ГТМ-3) в скважинах с сероводородной агрессией // РНТС. Сер. Бурение. М.:ВНИИОЭНГ. 1983. № 1. С.10.

124. Очистка природного газа от сернистых соединений / Г.А.Агаев, В.С.Черномырдин, В.Г.Кочетков и др. // Газовая промышленность. 1981. № 12. С.21.

# С О Д Е Р Ж А Н И Е


Об авторе……. 1
Предисловие к третьему изданию…...……. 2

Глава I. **Жидкости глушения на водной основе** …..……..... 9

§ 1. Общие требования к жидкостям глушения для ремонта скважин…….. 9
§ 2. Пены. Пресные и пластовые воды…….. 11
§ 3. Буровые растворы…..…… 16
§ 4. Растворы минеральных солей …….……..... 20
§ 5. Полимерные системы. Кольматанты……... 27
§ 6. Прямые эмульсии……..… 42
§ 7. Очистка жидкостей глушения на водной основе……... 43
§ 8. Системы очистки рассолов…….. 49
§ 9. Блок тонкой очистки технологических жидкостей (ОАО НПО «Бурение»)…… 56

Глава II. **Жидкости глушения на углеводородной основе. УТЖ VIP**……... 60

§ 1. Обратные эмульсии…….…..... 60
§ 2. Товарная нефть…...…….…….. 62
§ 3. Обеспечение пожаровзрывобезопасности работ с товарной нефтью…… 68
§ 4. Универсальные технологические жидкости УТЖ VIP…….. 83
§ 5. Общие свойства технологических жидкостей УТЖ VIP….. 86
§ 6. Применение УТЖ VIP при перфорации и глушении скважин…….. 93
§ 7. Применение УТЖ VIP при глушении газовых и газоконденсатных скважин с высокой проницаемостью в условиях АНПД…….. 101
§ 8. Буровой раствор на основе УТЖ VIP…… 111
§ 9. Использование УТЖ VIP при ГРП…….…..... 120

**Глава III. Тяжелые рассолы (бромиды)** …….. 123

§ 1. Буровые растворы на основе бромидов…….. 123
§ 2. Состав тяжелых рассолов. Регулирование плотности……... 127

§ 3. Кристаллизация рассолов и ее механизм…… 132
§ 4. Химический анализ рассолов……... 139
§ 5. Коррозия……. 143
§ 6. Свойства рассолов на основе бромида кальция ……... 150
§ 7. Применение бромида кальция при перфорации скважин…. 158
§ 8. Установка внутрискважинного оборудования с использованием жидкости на основе бромидов…… 162

**Глава IV. Солевая композиция на основе нитратов кальция – аммонизированный раствор нитрата кальция (АРНК)**……..……. 168

§ 1. Технико-физические свойства аммонизированного раствора нитрата кальция (АРНК)…… 168
§ 2. Промышленное применение АРНК…… 177

**Глава V. Комплекс солей на основе нитрата кальция для приготовления тяжелых жидкостей глушения** 180

§ 1. Зависимость физико- химических характеристик рассолов от соотношения и свойств компонентов, входящих в солевой состав комплекса тяжелых солей (КТЖ)…… …… 181
§ 2. Регулирование вязкостных и фильтрационных свойств КТЖ…… 187
…
§ 3. Об использовании жидкостей на основе КТЖ при установке внутрискважинного оборудования…… 189
§ 4. Характеристика комплекса тяжелых солей КАТЭЖ (КТЖ-1600+)…… 193
§ 5. Пример промыслового испытания комплекса тяжелых солей КАТЭЖ(КТЖ-1600+) на месторождении ЯНАО для приготовления раствора плотностью 1,8 г/см$^3$…… 199

**Глава VI. Выбор способа восстановления производительности скважин**…… 208

**Глава VII. Жидкости для гидроразрыва пластов. Расклинивающие материалы**…… 223

§ 1. Характеристика жидкостей-песконосителей на водной основе…… 225

§ 2. Загущающие и сшивающие агенты для водных систем….. 227
§ 3. Деструкторы для водных систем……..…… 235
§ 4. Функциональные добавки…….. 238
§ 5. Жидкости-песконосители на углеводородной основе……. 244
§ 6. Эмульсии, мицеллярные растворы…… 247
§ 7. Пенные системы…….…… 251
§ 8. Свойства пенных систем…… 253
§ 9. Планирование пенного гидроразрыва……... 257
§ 10. Выбор жидкости-песконосителя…… 258
§ 11. Расклинивающие материалы ……..... 264
§ 12. Разработка отечественных жидкостей для ГРП……..….. 273
§ 13. Методы исследования жидкостей…….. 278

**Глава VIII. Материалы для приготовления буровых растворов……** 280

§ 1. Глинопорошки……. 280
§ 2. Утяжелители……. 286
§ 3. Флотационные баритовые утяжелители…… 290
§ 4. Аэрация буровых растворов при использовании флотационных баритовых утяжелителей……..... 299
§ 5. Модифицированный баритовый утяжелитель…….. 302
§ 6. Гидрофобизованный баритовый утяжелитель…….. 310
§ 7. Производство гидрофобизованного баритового утяжелителя…… 317
§ 8. Гравитационный баритовый утяжелитель…… 321
§ 9. Барито-магнетитовый утяжелитель……... 326
§ 10. Сидеритовый утяжелитель……. 331

**Глава IX. Химические методы предупреждения и борьбы с сероводородной агрессией**…… 337

§ 1. Нейтрализация сероводорода в буровых растворах и жидкостях глушения…….. 338
§ 2. Влияние компонентов бурового раствора на скорость нейтрализации в нем сероводорода…….. 341
§ 3. Буровые растворы для сероводородсодержащих пластов 348
§ 4. Ингибирование сероводородной коррозии оборудования.. 356
§ 5. Селективная изоляция сероводородсодержащих пластов химическими веществами…….. 363

§ 6. Охрана окружающей среды от вредных выбросов, связанных с присутствием сероводорода…….…. 366
Список литературы……. 370