

3.6. Физико-химические основы регулирования свойств буровых растворов

В отличие от гомогенных очистных агентов, подверженных лишь микробиологической и календарной (старению во времени) деструкции, гетерогенные очистные агенты являются потенциально неустойчивыми, так как стремятся разделиться на отдельные фазы, например, в случае суспензий на твердую и жидкую фазы.

Очевидно, что функциональные свойства гетерогенных очистных агентов будут проявляться только в том случае, если эти очистные агенты будут устойчивыми. В этой связи необходимо знать основные факторы, определяющие устойчивость гетерогенных очистных агентов, в частности, глинистых растворов, и причины, ведущие к ее нарушению.



Различают два вида устойчивости гетерогенных дисперсных систем (очистных агентов):

- ✓ **агрегативную;**
- ✓ **кинетическую (седиментационную).**

Под агрегативной устойчивостью понимают способность дисперсной системы противостоять слипанию частиц дисперсной фазы.

Кинетическая (седиментационная) устойчивость характеризует способность частиц дисперсной фазы противостоять действию силы тяжести, т.е. удерживаться во взвешенном состоянии равномерно распределенными по всему объему.



3.6.1. Агрегативная устойчивость

Согласно современным представлениям агрегативная устойчивость дисперсных систем обусловлена действием трех факторов:

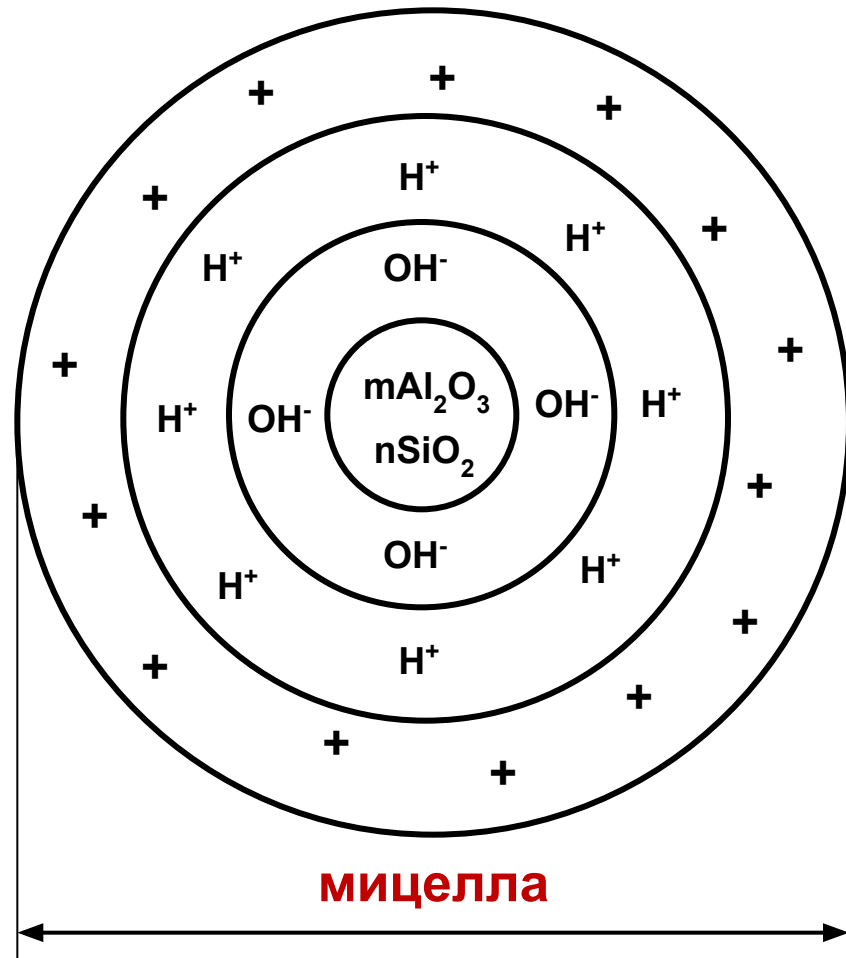
- ✓ **электростатического;**
- ✓ **адсорбционно-сольватного;**
- ✓ **структурно-механического.**



Электростатический фактор

При гидратации и диспергировании глины в воде частицы, на которые она распадается, приобретают определенное строение, называемое мицеллой.

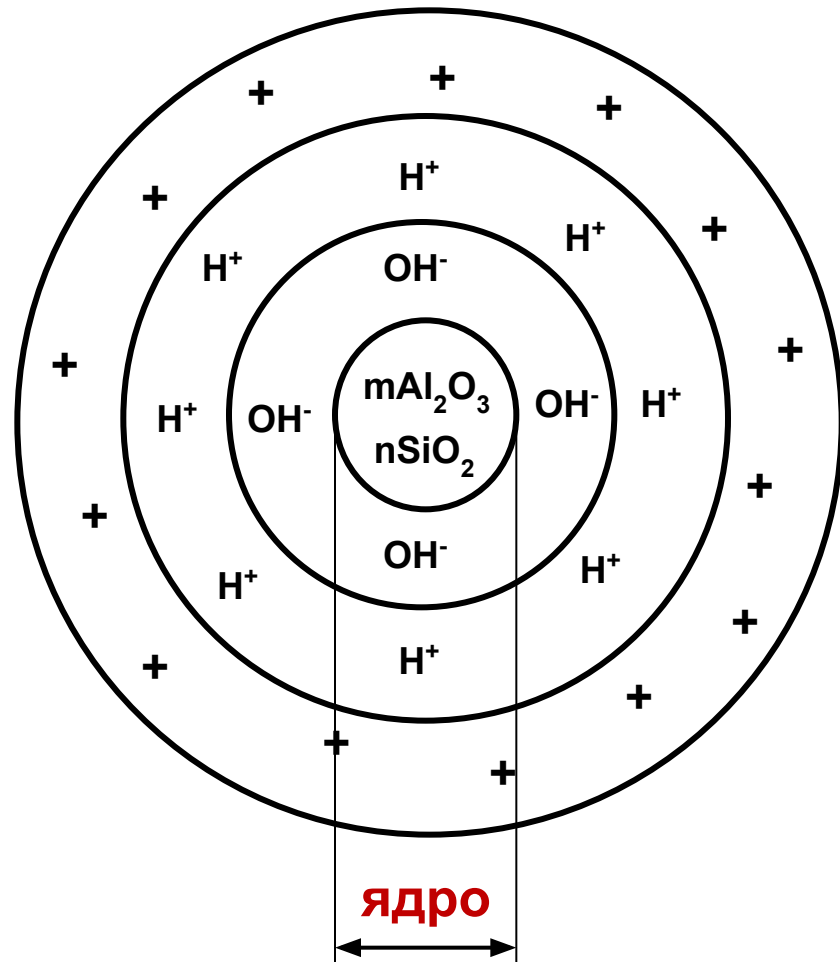
Мицелла – это наименьшее количество глинистого вещества, способного к самостоятельному существованию.



Внутренняя часть мицеллы называется **ядром**.

На поверхности ядра концентрируются гидроксил – ионы OH^- , сообщаящие ему отрицательный заряд.

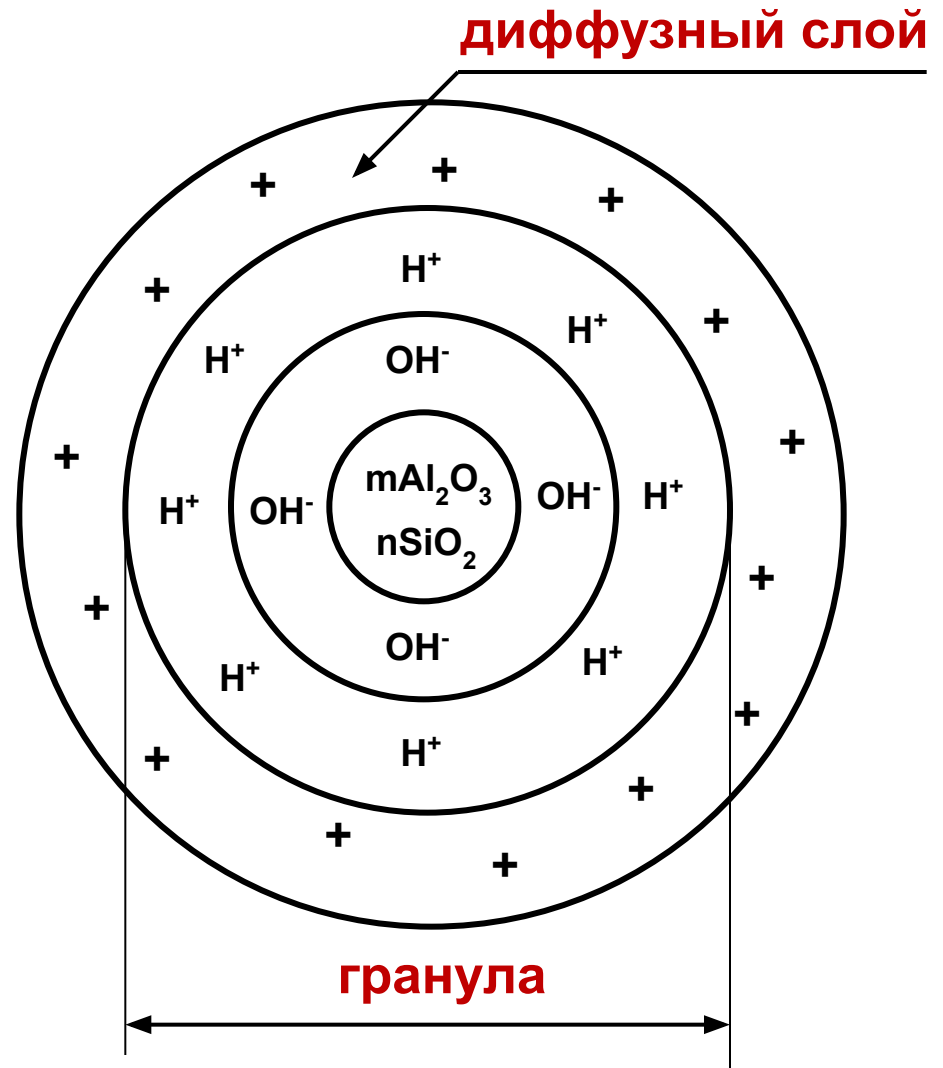
Эти ионы прочно связаны с ядром и образуют внутреннюю обкладку **двойного электрического слоя (ДЭС)**. Вокруг нее располагается слой также прочно притянутых к ядру, но положительно заряженных ионов H^+ .



Часть мицеллы, включающая в себя ядро с двумя слоями неподвижных ионов, называется **гранулой**.

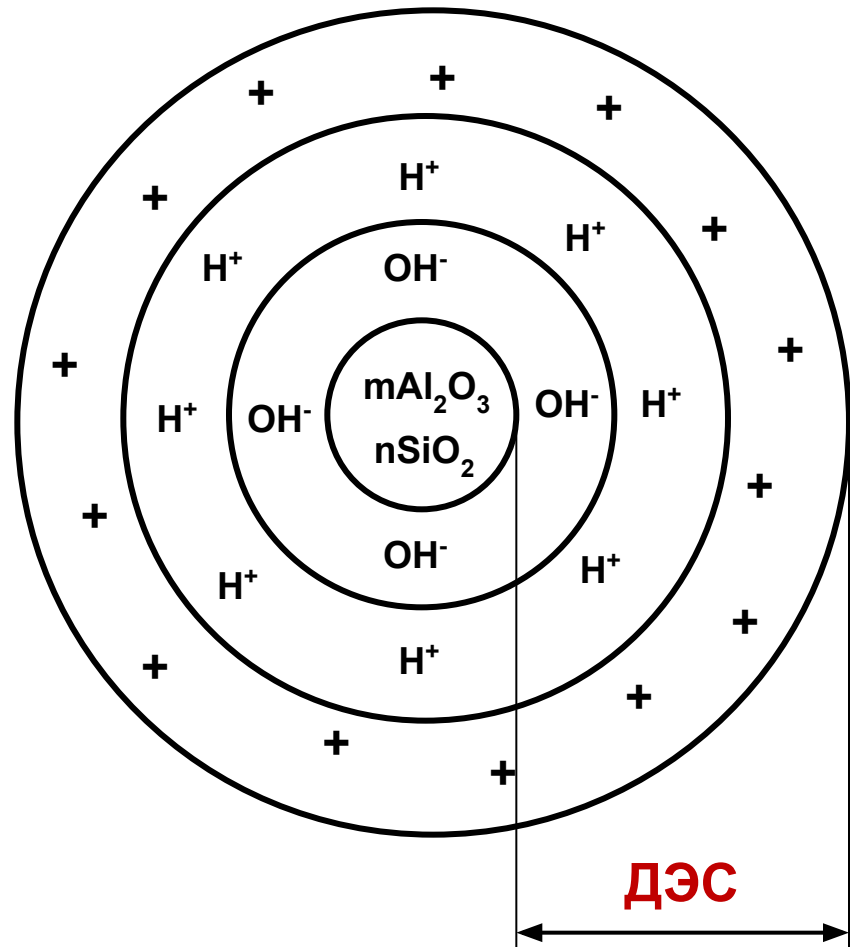
Вокруг гранулы располагается третий слой также положительно заряженных ионов, но имеющих очень слабую связь с ядром.

Слой подвижных ионов называется **диффузным**.



Слой отрицательно заряженных ионов и слой положительно заряженных ионов образуют **двойной электрический слой (ДЭС)**.

Между диффузным и неподвижным слоями катионов существует динамическое равновесие: одни катионы переходят из неподвижного слоя в диффузный, другие – возвращаются из диффузного в неподвижный.



Если разбавленную глинистую суспензию поместить в электрическое поле, то будет происходить **явление электрофореза**.

Суть этого явления заключается в том, что под влиянием электрического поля гранулы перемещаются к катоду, а катионы диффузного слоя – к аноду, т.е. происходит разрыв ДЭС.

Потенциал, возникающий на плоскости скольжения при отрыве диффузного слоя, называется **электрокинетическим потенциалом** или **ξ (дзета) – потенциалом** и может быть измерен различными способами.

Величина ξ - потенциала прямо пропорциональна толщине диффузного слоя.



На величину ξ - потенциала (толщину диффузного слоя) влияют следующие факторы:

- ✓ **валентность ионов диффузного слоя** (чем выше валентность, тем сильнее электрическое притяжение между ионами диффузного слоя и ионами ядра, тем сильнее диффузный слой прижат к поверхности ядра, тем меньше его толщина и величина ξ - потенциала);
- ✓ **температура** (с повышением температуры ξ - потенциал увеличивается, поскольку увеличивается тепловое движение катионов и толщина ДЭС);
- ✓ **концентрация в растворе электролитов** (при увеличении в растворе концентрации электролита катионы диффузного слоя переходят в слой неподвижных катионов, происходит сжатие диффузного слоя и уменьшение величины ξ - потенциала).



При определенной концентрации электролита все катионы диффузного слоя переходят в слой неподвижных катионов и ξ -потенциал становится равным нулю.

Мицеллы при этом становятся электронейтральными и теряют свою агрегативную устойчивость, т.е. слипаются и выпадают в осадок с полным расслоением гетерогенной дисперсной системы на твердую и жидкую фазы.

Этот процесс называется **гидрофобной коагуляцией** (при гидрофильной агрегатированные частицы образуют сплошную структуру, именуемую гелем).

Электролиты, снижающие величину ξ - потенциала, называются **коагулянтами**. Концентрация электролита, вызывающая начало коагуляции, называется **порогом коагуляции**.



При введении в раствор некоторых коагулянтов, например, щелочей - NaOH, KOH, Na_2CO_3 в количествах, меньших порога коагуляции, происходит дробление агрегатов частиц дисперсной фазы на более мелкие.

Этот процесс, обратный коагуляции, называется **пептизацией**, а вещества, его вызывающие – **пептизаторами**.

Пептизаторы вызывают создание на поверхности глинистых частиц мощных диффузных слоев, что вызывает их **химическое диспергирование** и повышение агрегативной устойчивости дисперсной системы.

Таким образом, одно и то же вещество в зависимости от концентрации может быть коагулянтом и пептизатором.



Наличие одинаково заряженных ДЭС на поверхности глинистых частиц препятствует их слипанию в результате **электростатического отталкивания**.

Электростатическое отталкивание мицелл проявляется только при достаточном их сближении, когда происходит перекрытие диффузных слоев, при этом чем больше они перекрыты, тем выше энергия отталкивания.

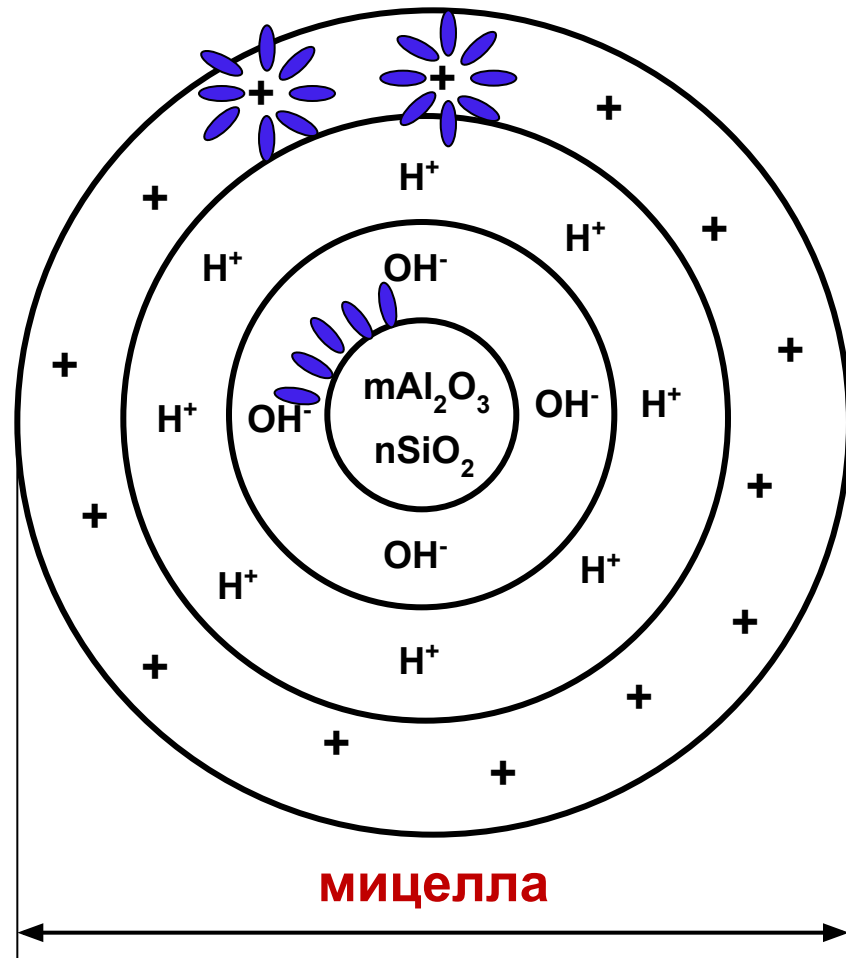
Таким образом, электростатический фактор будет препятствовать агрегатированию частиц тем мощнее, чем больше будет величина ξ - потенциала (толщина диффузного слоя).



Адсорбционно-сольватный фактор

Молекулы воды, попадая в электрическое поле, создаваемое глинистой частицей, принимают ориентированное положение.

Они группируются главным образом вокруг ионов диффузного слоя и, кроме этого, притягиваются непосредственно ядром.



В результате вокруг глинистой частицы образуется **гидратная оболочка** (в общем случае - **сольватная**). По мере удаления от поверхности глинистой частицы силы, вызывающие ориентацию молекул воды, постепенно ослабевают. На некотором расстоянии от поверхности частицы действие их прекращается и молекулы воды получают свободу перемещения, независимо от глинистой частицы.

Внешние границы гидратной оболочки и диффузного слоя примерно совпадают. Таким образом, о степени гидратации глинистых частиц можно судить по величине ξ - потенциала.

Мицеллы **Na - бентонита** могут ориентировать до **40** слоев молекул воды, при этом **толщина гидратной оболочки** превышает **10 нм**. Гидратная оболочка **Ca - бентонита** имеет толщину не более **1,5 нм**.



Гидратные оболочки (связанная вода) обладают аномальной вязкостью, плотностью, упругостью и высокой механической прочностью.

Согласно данным различных исследователей плотность связанной воды колеблется в пределах 1300...2400 кг/м³, ее растворяющая способность стремится к нулю, а вязкость в 100 раз больше, чем у свободной воды. Модуль сдвига прочносвязанной воды всего в 300 раз меньше модуля сдвига свинца.

При сближении частиц дисперсной фазы в соприкосновение в первую очередь приходят их гидратные оболочки, которые, благодаря своей упругости, препятствуют сближению частиц на расстояние, где начинают преобладать силы межмолекулярного притяжения.



Структурно-механический фактор (действует только при химической обработке бурового раствора).

Молекулы растворенных в воде органических веществ, особенно высокомолекулярных соединений (полимеров), которые характеризуются достаточно большими размерами молекул, имеют собственные гидратные оболочки. Покрывая поверхность частиц дисперсной фазы, они создают **адсорбционно - гидратные слои**, обладающие еще большей упругостью и механической прочностью, чем гидратные оболочки.

Образование таких адсорбционно - гидратных твердообразных поверхностных слоев академик П.А. Ребиндер назвал структурно-механическим фактором стабилизации дисперсных систем.



Вещества, образующие на поверхности частиц адсорбционно - гидратные слои, препятствующие агрегатированию частиц, принято называть **стабилизаторами** или **защитными коллоидами**.

Частицы дисперсной фазы (глинистые частицы) имеют более или менее развитый диффузный слой катионов, гидратную оболочку и при обработке химическими реагентами на их поверхности образуются слои из молекул реагента.

В результате действия всех этих факторов глинистые растворы могут сохранять свою агрегативную устойчивость в течение длительного времени (суспензии некоторых бентонитов **7...10** % - й концентрации могут без видимых изменений свойств храниться многие годы).



3.6.2. Кинетическая (седиментационная) устойчивость

При небольшой концентрации дисперсной фазы гетерогенные системы сохраняют свою кинетическую устойчивость благодаря **броуновскому движению** - беспорядочному, хаотичному движению коллоидных частиц (мицелл), связанному с тепловым движением молекул дисперсионной среды.

Кроме броуновского движения, другими факторами, влияющими на кинетическую устойчивость разбавленных суспензий, являются:

- ✓ **степень дисперсности частиц твердой фазы;**
- ✓ **вязкость дисперсионной среды;**
- ✓ **различие плотностей дисперсной фазы и дисперсионной среды.**



Кинетическая устойчивость гетерогенных систем при относительно высоком содержании частиц дисперсной фазы обеспечивается прочностью образующейся в результате сцепления этих частиц пространственной структуры, именуемой **гелем.**



4. Типы очистных агентов и их возможности

4.1. Гомогенные (однофазные) очистные агенты

4.1.1. Техническая вода

Техническая вода является наиболее доступным и дешевым очистным агентом, в связи с чем достаточно широко используется при бурении устойчивых пород в случае отсутствия флюидопроявлений.

Кроме того, техническая вода служит основой, т. е. дисперсионной средой, для получения абсолютного большинства других типов очистных агентов (буровых растворов на водной основе).



Качество технической воды для целей бурения принято характеризовать:

- ✓ **степенью минерализации;**
- ✓ **составом минерализации;**
- ✓ **жесткостью.**

По степени минерализации, оцениваемой количеством растворенных солей в 1 литре воды, природные воды делятся на 4 группы:

- ✓ **пресные** – до 1 г/л;
- ✓ **соленоватые** – 1...10 г/л;
- ✓ **соленые** – 10...50 г/л;
- ✓ **рассолы** > 50 г/л.



По составу минерализации, оцениваемому количественным соотношением анионов и катионов, природные воды делятся на 49 классов: **гидрокарбонатные, сульфатные, хлоридные и т.д.**

По жесткости, оцениваемой в мг·экв/л, природные воды делятся на 5 групп:

- ✓ **очень мягкие** (< 1,5);
- ✓ **мягкие** (1,5...3);
- ✓ **умеренно-жесткие** (3...6);
- ✓ **жесткие** (6...9);
- ✓ **очень жесткие** (> 9).

1 мг·экв жесткости соответствует содержанию в 1 литре воды **20,04 мг Ca²⁺** или **12,16 мг Mg²⁺**.



С точки зрения использования технической воды в качестве самостоятельного очистного агента наиболее важным показателем её качества является состав минерализации.

Состав минерализации определяет агрессивность вод по отношению к металлу и тампонажному (цементному) камню, проявляющуюся в разрушении металла и растворении компонентов цементного камня.

Сернокислые воды обладают сильной агрессивностью по отношению к металлу, а **магнезиальные** – к цементному камню. В качестве очистного агента эти воды применять нельзя.



С точки зрения использования технической воды как основы для приготовления буровых растворов наиболее важными показателями её качества являются жесткость и степень минерализации.

Для приготовления качественных буровых растворов **целесообразно использовать воду с общей жесткостью ($\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$) не более 3...4 мг·эquiv/л.**

Для смягчения жесткой воды ее обрабатывают NaOH , Na_2CO_3 и $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$.

Степень минерализации воды оказывает существенное влияние на эффективность действия (расход) химических реагентов и степень гидратации глин.



Кроме своей доступности и дешевизны вода, как очистной агент, обладает целым рядом и других преимуществ:

- ✓ малой вязкостью (**1** мПа·с при $t = 20,5$ °С);
- ✓ низкой плотностью (**1000** кг/м³);
- ✓ высокой охлаждающей способностью.

Совокупность этих свойств воды обеспечивает эффективную работу породоразрушающего инструмента (высокую механическую скорость бурения и проходку на долото), гидравлических забойных двигателей и буровых насосов.



Однако вода, как очистной агент, имеет и ряд недостатков:

- ✓ **вызывает** интенсивную гидратацию, **набухание** и диспергирование **глинистых пород**;
- ✓ **легко поглощается** и **размывает керн** при бурении в трещиноватых, пористых и рыхлых породах;
- ✓ **растворяет соли**;
- ✓ **замерзает** при отрицательной температуре;
- ✓ **плохо удерживает частицы выбуренных пород** при прекращении циркуляции.



Вывод:

Применение воды в качестве очистного агента целесообразно и эффективно лишь при бурении в устойчивых (не размываемых, не растворяемых и не набухающих) породах при отсутствии зон поглощений и флюидопроявлений.

Вода может успешно применяться для вскрытия водоносных горизонтов.

