

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«УХТИНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

На правах рукописи



Каменских Сергей Владиславович

**БУРОВЫЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ЖИДКОСТИ ДЛЯ СТРОИТЕЛЬСТВА
СКВАЖИН В УСЛОВИЯХ СЕРОВОДОРОДНОЙ АГРЕССИИ НА
МЕСТОРОЖДЕНИЯХ ТИМАНО-ПЕЧОРСКОЙ
НЕФТЕГАЗОНОСНОЙ ПРОВИНЦИИ**

Специальность 2.8.2. Технология бурения и освоения скважин

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени
доктора технических наук

Научный консультант - доктор
технических наук, профессор
Быков Игорь Юрьевич

Ухта – 2023

Оглавление

Введение	5
1. Анализ результатов применения буровых технологических жидкостей в высокопроницаемых породах и условиях сероводородной агрессии	12
1.1. Характеристика отложений ТПНГП и сопутствующих осложнений	12
1.2. Действующие нормативные стандарты и регламентирующие методы исследования свойств буровых технологических жидкостей	28
1.3. Современные рецептуры буровых промывочных растворов для вскрытия сероводородсодержащих горных пород	39
1.3.1. Ферментативная деструкция технологических жидкостей	40
1.3.2. Буровые растворы для бурения в условиях сероводородной агрессии	43
1.3.3. Влияние сероводорода и технологических жидкостей на интенсивность коррозии бурильного инструмента	49
1.4. Кольматирующие составы для изоляции высокопроницаемых горных пород	51
1.5. Буферные жидкости для повышения качества цементирования	56
1.6. Тампонажные растворы и смеси	58
Выводы	63
2. Анализ и обоснование методов проведения экспериментальных исследований буровых технологических жидкостей	64
2.1. ГОСТы и регламенты	64
2.2. Приборы и оборудование	65
2.3. Экспериментальные исследования	72
2.4. Моделирование процессов и параметров технологических жидкостей	74
Выводы	76
3. Разработка высокощелочного бурового раствора с повышенными кольматирующими свойствами для бурения в агрессивных средах	77
3.1. Исследование и разработка высокощелочного бурового раствора	77
3.1.1. Процессы ферментативной деструкции буровых растворов	77
3.1.2. Обобщенная диаграмма деструкции полимерных композиций	89
3.1.3. Реологические параметры полимерных композиций	99
3.1.4. Влияние температуры и давления на показатель рН полимерных композиций и буровых растворов	111

3.1.5. Разработка состава высокощелочного бурового раствора и исследование его свойств	115
3.1.6. Влияние природного сероводорода на технологические свойства высокощелочного бурового раствора	125
3.2. Исследование кольматирующей способности высокощелочного бурового раствора	126
3.3. Оценка влияния сероводорода и высокощелочной промывочной жидкости на породоразрушающий и бурильный инструмент	130
3.4. Рецепттура и свойства высокощелочного бурового раствора с повышенными кольматирующими свойствами для бурения в агрессивных средах	133
3.5. Исследование и разработка кольматирующей смеси для профилактики дифференциальных прихватов, предупреждения и ликвидации поглощений	135
3.5.1. Исследование причин поглощений и дифференциальных прихватов	135
3.5.2. Разработка состава кольматирующей смеси	143
3.5.3. Моделирование процесса кольматации высокопроницаемых пород	155
3.5.4. Состав и свойства кольматирующей смеси для профилактики дифференциальных прихватов, предупреждения и ликвидации поглощений	160
Выводы	162
4. Разработка многофункциональной буферной жидкости для повышения качества подготовки ствола скважины к цементированию в условиях сероводородной агрессии	164
4.1. Разработка состава многофункциональной буферной жидкости	164
4.1.1. Моюще-эрозионная порция	165
4.1.2. Вытесняюще-кольматирующая порция	178
4.1.3. Адгезионно-кольматирующая порция	182
4.2. Оценка реологической совместимости многофункциональной буферной жидкости с буровым и цементным растворами	183
4.3. Рецепттура и свойства многофункциональной буферной жидкости	185
Выводы	187
5. Разработка облегченной тампонажной смеси для цементирования обсадных колонн в высокопроницаемых пластах, содержащих сероводород	188
5.1. Обоснование требований к тампонажным материалам для крепления скважин в условиях сероводородной агрессии ТПНГП	188
5.1.1. Исследование горно-геологических и технико-технологических условий крепления скважин на месторождениях Денисовской впадины ТПНГП	189
5.1.2. Коррозия цементного камня при сероводородной и углекислотной агрессии	192

5.1.3. Обоснование требований к тампонажным материалам для крепления скважин в агрессивных и высокопроницаемых средах	195
5.2. Тампонажные материалы и технологии крепления высокопроницаемых отложений, вмещающих сероводород и диоксид углерода	200
5.3. Разработка состава облегченной тампонажной смеси	210
5.4. Исследование коррозионной стойкости камня облегченной тампонажной смеси	221
5.5. Изучение физико-механических свойств коррозионностойкого цементного камня	227
5.6. Рецептура и свойства облегченной тампонажной смеси для цементирования высокопроницаемых горных пород, содержащих сероводород	238
Выводы	241
6. Комплекс буровых технологических жидкостей для повышения качества строительства скважин в условиях сероводородной агрессии и повышенных рисков поглощений и дифференциальных прихватов	242
Выводы	245
7. Промысловые испытания и промышленное внедрение комплекса буровых технологических жидкостей на месторождениях ТПНГП	246
7.1. Промысловые испытания буровых технологических жидкостей	246
7.1.1. Высокощелочной буровой раствор	246
7.1.2. Кольматирующая смесь	251
7.1.3. Многофункциональная буферная жидкость и облегченная тампонажная смесь	254
7.2. Промышленное внедрение комплекса буровых технологических жидкостей	259
Выводы	261
Заключение	262
Библиографический список	264
Приложение А	284
Приложение Б	290
Приложение В	300
Приложение Г	319

Введение

Актуальность темы исследования. В Тимано-Печорской нефтегазоносной провинции (ТПНГП) открыто более 180 нефтяных и газовых месторождений, из которых 72 (40 %) с агрессивными флюидами (H_2S до 18,5 % об.) в высокопроницаемых пластах (до 700 мД). Строительство скважин в подобных условиях сопровождается возникновением сопутствующих осложнений и аварий: поглощений различной интенсивности, дифференциальных прихватов и проявлений флюидов, содержащих H_2S . Одним из первых сероводород взаимодействует с технологическими жидкостями, в результате чего происходит деструкция высокомолекулярных соединений (ВМС), коррозионное разрушение цементного камня, стресс-коррозия бурильного инструмента. Все это требовало приготовления новых порций технологических жидкостей или их постоянных обработок специальными химическими реагентами, что приводило к росту затрат времени строительства скважин (15-20 %), удорожанию их стоимости (5-10 %) и другим негативным последствиям. Яркими примерами подобных горно-геологических явлений являются месторождения Колвинского мегавала, Денисовской и Косью-Роговской впадин ТПНГП (забойная температура до $100^{\circ}C$; градиент пластового давления 1,03-1,13 МПа на 100 м). Проведенные учеными исследования позволили разработать широкий спектр рецептов буровых растворов и тампонажных составов для бурения и крепления скважин в условиях сероводородной агрессии. Однако использование материалоемких рецептов (нейтрализаторы, ингибиторы и др.) с добавками токсичных реагентов (бактерициды) и специальных цементов повышает стоимость буровых работ, загрязняет пласты и ухудшает экологическую обстановку. Таким образом, проблема качественной проводки скважин в условиях сероводородной агрессии более многогранна и не должна ограничиваться только разработкой коррозионно-устойчивых материалов, требует комплексного решения вопросов, связанных с разработкой единой системы технологических жидкостей, обеспечивающих повышение качества строительства скважин при минимально возможной материалоемкости составов за счет использования особенностей их физико-химического взаимодействия с агрессивными флюидами. Поэтому исследование и разработка комплекса технологических жидкостей для повышения качества бурения и крепления высокопроницаемых пластов, содержащих H_2S , является **актуальной** задачей, имеющей важное значение для нефтегазовой промышленности страны и соответствующей государственной программе РФ «Развитие энергетики» (подпрограмма «Развитие нефтяной и газовой отраслей») согласно постановлению Правительства РФ от 31.03.21 № 501.

В диссертации проведены исследования сероводородной агрессии и сопутствующих осложнений (поглощения и дифференциальные прихваты) на месторождениях ТПНГП с целью

разработки промывочного, буферного и тампонажного растворов, обеспечивающих при комплексном использовании качественное строительство скважин за счет нейтрализации H_2S повышенной щелочностью соединений $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и кольматации высокопроницаемых пластов продуктами их взаимодействия; обеспечения герметичности разобщения пластов благодаря качественной подготовке ствола к цементированию и формированию коррозионностойкого цементного камня; восстановления проницаемости коллекторов путем кислотной обработки. В работе изложены новые научно обоснованные технические, технологические и иные решения, внедрение которых вносит значительный вклад в развитие страны.

Степень разработанности темы. Значительный вклад в разработку рецептур буровых технологических жидкостей и химических агентов для качественной и безаварийной проводки скважин в коррозионно-активных и высокопроницаемых средах, методов и технологий предупреждения и ликвидации поглощений и дифференциальных прихватов, исследование природы и причин их возникновения внесли отечественные и зарубежные ученые: Ф.А. Агзамов, О.К. Ангелопуло, М.О. Ашрафьян, И.И. Белей, В.Ф. Будников, А.И. Булатов, В.Д. Городнов, С.Н. Горонович, В.С. Данюшевский, К.А. Джабаров, Г.П. Зозуля, Н.Х. Каримов, А.А. Ключов, В.М. Кравцов, В.И. Крылов, Я.М. Курбанов, М.Р. Мавлютов, П.П. Макаренко, М.А. Мыслюк, Д.Ф. Новохатский, В.П. Овчинников, Д.В. Орешкин, А.А. Перейма, Ю.И. Петраков, В.М. Подгорнов, В.Н. Поляков, Л.И. Рябова, С.А. Рябоконе, Я.А. Рязанов, А.К. Самотой, Е.М. Соловьев, А.П. Тарнавский, Н.М. Уляшева, В.Г. Ясов, А. Abrams, М.А. Dick, В.А. Eaton, Т.Т. Heinz, W.E. Helmick, M. Kaeuffer, B.S. Kohil, A.K. Singh, S. Vickers, L.G. Wayne и др.

Анализ опыта строительства скважин, научных публикаций, лабораторных и промысловых экспериментов в этом направлении позволил выявить состояние проблемы, суть которой заключается в загрязнении пластов при вскрытии и повышенной материалоемкости применяемых рецептур технологических жидкостей в сероводородсодержащих высокопроницаемых отложениях, что потребовало проведения комплекса исследований и обобщения полученных результатов при практической реализации на месторождениях ТПНГП. Таким образом, проблема совершенствования и разработки технологических жидкостей для качественного строительства скважин в высокопроницаемых пластах, вмещающих H_2S , сохраняет свою актуальность.

Идея диссертационной работы заключается в использовании комплекса технологических жидкостей, обеспечивающего нейтрализацию сероводорода гидроксидом кальция с образованием сульфидных соединений, кольматирующих проницаемые пласты, содержащие H_2S ; герметичность их разобщения за счет качественной подготовки ствола к цементированию и формирования коррозионностойкого камня пониженной проницаемости; восстановление проницаемости коллекторов путем кислотной обработки.

Цель работы – разработать комплекс буровых технологических жидкостей для повышения качества строительства скважин в условиях сероводородной агрессии на месторождениях Тимано-Печорской нефтегазоносной провинции.

Задачи исследований.

1. Выполнить анализ результатов применения технологических жидкостей в высокопроницаемых пластах и условиях сероводородной агрессии.
2. Выполнить анализ и обосновать методы проведения экспериментальных исследований буровых технологических жидкостей.
3. Разработать высокощелочной буровой раствор с повышенными кольматирующими свойствами для бурения в агрессивных средах.
4. Разработать многофункциональную буферную жидкость для повышения качества подготовки ствола скважины к цементированию в высокопроницаемых отложениях и условиях сероводородной агрессии.
5. Разработать облегченную тампонажную смесь для цементирования обсадных колонн в высокопроницаемых пластах, содержащих сероводород.
6. Сформировать комплекс буровых технологических жидкостей для повышения качества строительства скважин в условиях сероводородной агрессии и повышенных рисков поглощений и дифференциальных прихватов.
7. Выполнить промысловые испытания и внедрение комплекса буровых технологических жидкостей в условиях сероводородной агрессии на месторождениях ТПНГП с оценкой технико-экономических показателей.

Научная новизна исследований.

1. Доказано, что ферментативная устойчивость бурового раствора к сероводородной агрессии обеспечивается увеличением водородного показателя до 12,0-12,5 за счет обработки высокощелочными соединениями оксида кальция в количестве 0,2-0,4 %, который повышает время деструкции высокомолекулярных соединений в 3,2 раза (с бактерицидом) и 2,3 раза (без бактерицида) в диапазоне температур 20-100°C. Установлено, что высокощелочной буровой раствор трансформируется в кольматирующую смесь, обеспечивающую изоляцию высокопроницаемых пластов, вмещающих H_2S , при добавке сшивающего агента (биоцидол 1-3 %), газоблокатора (газблок 0,4-0,6 %) и увеличении концентрации CaO (0,5-0,7 %).
2. Экспериментально установлено, что в условиях сероводородной агрессии и поглощений многофункциональная буферная жидкость, включающая моюще-эрозионную, вытесняюще-кольматирующую и адгезионно-кольматирующую порции, при турбулентном режиме течения в затрубном пространстве повышает качество подготовки ствола к цементированию за счет увеличения прочности сцепления цементного камня с сопрягаемыми поверхностями более 30 %.

3. Установлено, что в условиях сероводородной агрессии и поглощений различной интенсивности тампонажная смесь, включающая сульфатостойкий цемент ПЦТ I-G СС-1, расширяющую добавку ДР-100 (1 %), газблок (0,5 %) и пеностекло (6 %), имеет пониженную плотность (1670 кг/м³) и формирует при температурах до 100°C коррозионностойкий цементный камень ($KK_{C_{36}}=0,97$) за счет низкой проницаемости (0,81 мД), связывания гидроксида кальция и образования низкоосновных гидросиликатов кальция в зоне контакта между цементной матрицей и микросферами.

4. Доказано, что в условиях сероводородной агрессии и повышенных рисков поглощений и дифференциальных прихватов комплекс технологических жидкостей повышает качество строительства скважин за счет нейтрализации биогенного и природного сероводорода гидроксидом кальция; кольматации проницаемых пород сульфидами кальция; качественной подготовки ствола скважины к цементированию; формирования коррозионностойкого цементного камня; восстановления проницаемости пластов кислотной обработкой.

Теоретическая и практическая значимость работы.

Теоретическая значимость диссертационного исследования заключается в установлении общих закономерностей нейтрализации сероводорода в высокощелочных средах (рН=12-13) с превращением в кольматирующие сульфидные соединения, придающие тампонирующие свойства буровым технологическим жидкостям, особенно важные при вскрытии проявляющих сероводородсодержащих высокопроницаемых пластов.

Практическая значимость работы:

- разработка технологических жидкостей: безглинистый высокощелочной буровой раствор (RU №2016126737 А), биополимерная кольматирующая смесь (заявка на изобретение №2020138560 от 24.11.2020), многофункциональная буферная жидкость, облегченная тампонажная смесь (RU №2741890 С2);

- качественная и безаварийная апробация и внедрение на нефтяных скважинах ТПНГП комплекса буровых технологических жидкостей, которые обеспечили экономию материальных средств в размере 544 009,207 тысяч рублей от применения безглинистого высокощелочного бурового раствора и биополимерной кольматирующей смеси; увеличение площади и прочности сцепления цементного камня с сопрягающими поверхностями на 21-46 и 31 % соответственно от использования многофункциональной буферной жидкости и облегченной тампонажной смеси; повышение проектных дебитов на 10-20 % после восстановления проницаемости коллекторов; что подтверждается актами ОАО «Усинскгеонефть» (ранее УНГРЭ), ЗАО «Интанефть» (ранее ИНГРЭ), ООО ИК «Технологические системы», ООО СБК «Арктика», ООО ТСК «СпецЦемент», ООО «СеверСпецГрупп»;

- научное и методическое обеспечение учебного процесса ФГБОУ ВО «УГТУ» и курсов повышения квалификации специалистов ООО «Лукойл-Коми» и ПАО «Газпром» в виде трех учебных пособий, получивших гриф УМО вузов РФ по нефтегазовому образованию, и двух монографий.

Методология и методы исследования.

Методология работы основана на принципах научного исследования и разработки буровых технологических жидкостей для вскрытия и разобщения высокопроницаемых пород в условиях сероводородной агрессии.

Работа построена на системном подходе, упорядочивающем многообразие изучаемых процессов и определяющем целостность исследования, стадии его разработки и последовательность их выполнения. Используются: статистический анализ полученных в ходе экспериментов данных с применением методов регрессионного анализа; эмпирический метод исследований для сравнения результатов с известными феноменологическими данными. Описательная часть работы, детализирующая ее структурные связи, построена на монографическом методе научного познания.

Защищаемые положения.

1. Высокощелочной буровой раствор и трансформируемая из него кольматирующая смесь, которые нейтрализуют биогенный и природный сероводород повышенной щелочностью соединений гидроксида кальция и изолируют высокопроницаемые отложения сульфидами кальция, ограничивающими поступление H_2S в ствол скважины и загрязнение пластов фильтратом промывочной жидкости.

2. Многофункциональная буферная жидкость, которая при турбулентном режиме течения в затрубном пространстве смывает и удаляет фильтрационную корку с поверхности горных пород (моюще-эрозионная порция); вытесняет буровой раствор и кольматирует проницаемые отложения, содержащие H_2S , (вытесняюще-кольматирующая порция); увеличивает площадь и прочность сцепления цементного камня с сопрягающими поверхностями (адгезионно-кольматирующая порция), повышая качество подготовки ствола скважины к цементированию в условиях сероводородной агрессии и поглощений.

3. Облегченная тампонажная смесь, включающая сульфатостойкий портландцемент ПЦТ I-G СС-1; расширяющую добавку ДР-100 (1 %); газблок (0,5 %) и гранулированное пеностекло (6 %), формирует в условиях температур до $100^{\circ}C$ коррозионностойкий цементный камень ($KK_{C_{36}}=0,97$) пониженной проницаемости (0,81 мД), обеспечивая качественное цементирование обсадных колонн в условиях сероводородной агрессии и поглощений различной интенсивности.

4. Комплекс буровых технологических жидкостей повышает качество строительства скважин в условиях сероводородной агрессии и повышенных рисков поглощений и дифференциальных прихватов.

Степень достоверности и апробация результатов.

Достоверность результатов работы обеспечивалась применением широко апробированных, а также специально разработанных методов и методик, основанных на положениях действующей нормативной документации и государственных стандартов в области исследований технологических жидкостей в сероводородсодержащих высокопроницаемых средах. В работе использовались известные методы аналитического прогнозирования и классической статистики. Полученные результаты сопоставлялись с известными технологическими данными, результатами экспериментов и теоретическими расчетами. Исследования выполнялись с использованием современной измерительной техники, лабораторного оборудования и компьютерного обеспечения.

Личный вклад автора заключается в постановке цели и задач научных исследований; проведении лабораторных и промышленных экспериментов; физико-математической обработке результатов испытаний и получении зависимостей; апробации и внедрении комплекса технологических жидкостей.

Основные результаты диссертационного исследования докладывались на международных и всероссийских научно-практических и научно-технических конференциях: «Булатовские чтения» (Краснодар, 2017-2023); «Рассохинские чтения» (Ухта, 2017-2023); «SPE Russian Petroleum Technology Conference» (Москва, 2018); «Трудноизвлекаемые запасы нефти и газа» (Уфа, 2019); «Достижения, проблемы и перспективы развития нефтегазовой отрасли» (Альметьевск, 2020); «Новые идеи в геологии нефти и газа. Новая реальность» (Москва, 2021); «Интегрированное научное сопровождение нефтегазовых активов: опыт, инновации, перспективы» (Пермь, 2021); «Векторы развития ТЭК России» (Краснодар, 2021); «Ашировские чтения» (Самара, 2021); «Referatotech» (Краснодар, 2022); «Актуальные проблемы и инновации в области строительства и ремонта скважин» (Бугульма, 2022); «Технологические решения строительства скважин на месторождениях со сложными геолого-технологическими условиями их разработки» (Тюмень, 2022); «Инновационные технологии в нефтегазовой отрасли. Проблемы устойчивого развития территорий» (Ставрополь, 2022); «Нефтепромысловая химия» (Москва, 2023).

Соответствие диссертации паспорту научной специальности.

Диссертация соответствует паспорту научной специальности 2.8.2. Технология бурения и освоения скважин, в частности:

Пункт 5. Осложнения и предупреждение осложнений (сероводородная агрессия, поглощения, дифференциальные прихваты, проявления) в высокопроницаемых пластах, содержащих H_2S , при строительстве скважин.

Пункт 7. Физико-химические процессы взаимодействия $Ca(OH)_2$ с H_2S в объёме технологических жидкостей. Составы, свойства высокощелочных технологических жидкостей, химических реагентов для бурения скважин. Фильтрационные процессы в высокопроницаемых пластах, содержащих H_2S .

Пункт 8. Крепление скважин в высокопроницаемых и коррозионно-активных средах. Коррозионностойкие материалы для цементирования обсадных колонн. Многофункциональные буферные жидкости. Сульфатостойкие тампонажные цементы и составы на их основе.

Публикации.

По теме диссертации опубликовано 76 научных работ, включая 2 патента, 2 монографии, 34 статьи в изданиях, рекомендованных ВАК и рецензируемых в базе SCOPUS.

Структура и объем работы.

Диссертационная работа состоит из введения, семи глав, заключения, библиографического списка и приложений. Текст диссертации изложен на 327 страницах машинописного текста, включает 225 рисунков, 124 таблицы, библиографический список литературы содержит 253 наименования.

Благодарности.

Автор выражает признательность сотрудникам кафедры бурения ФГБОУ ВО «УГТУ». Особую благодарность автор выражает научному консультанту, д.т.н., профессору И. Ю. Быкову и к.т.н., профессору Н. М. Уляшевой.

1 Анализ результатов применения буровых технологических жидкостей в высокопроницаемых породах и условиях сероводородной агрессии

К настоящему времени разработан широкий спектр различных рецептур буровых технологических жидкостей и химических агентов, методов исследования их свойств и параметров. Накоплен значительный опыт их использования в интервалах, насыщенных агрессивными флюидами, но, к сожалению, до сих пор строительство скважин сопровождается возникновением осложнений, довольно часто переходящих в аварии. Поэтому требуется оценить эффективность применяемых буровых технологических жидкостей, действующих нормативных и регламентирующих методик и документов оценки их свойств и параметров, а также опыт использования промывочных, кольматирующих, буферных и тампонажных составов при строительстве скважин в условиях сероводородной агрессии.

1.1 Характеристика отложений ТПНГП и сопутствующих осложнений

Согласно данным Тимано-Печорского научно-исследовательского центра (ТП НИЦ) флюиды площадей и месторождений Тимано-Печорской нефтегазоносной провинции (ТПНГП), содержащие H_2S , распространены в трех карбонатных нефтегазовых комплексах (НГК): верхнеордовикско-нижнедевонском, доманико-турнейском и верхневизейско-нижнепермском.

Содержание сероводорода в **верхнеордовикско-нижнедевонском НГК** оценивается высоким уровнем и связано с богатым законсервированным органическим материалом в толщах верхней части позднеордовикской и нижнесилурийской систем. Флюиды нижнедевонских и верхнесилурийских отложений ТПНГП, как правило, не содержат сероводорода. Однако возможны локальные проявления сероводорода в северо-восточных районах ТПНГП в связи с увеличением карбонатности разреза и связаны с миграционными флюидами. Верхнеордовикско-нижнедевонский комплекс характеризуется:

- максимальным содержанием сероводорода до 7,0 % об. в нижнесилурийских отложениях (Колвинский мегавал: Центрально-Возейское, Восточно-Возейское, Верхне-Возейское месторождения; Лайский вал: Командиршорская площадь; Косью-Роговская впадина: Кочмесская, Верхне-Роговская, Ярвожская и Норийшорская площади; Денисовская впадина: месторождение имени А. Алабушина);

- локальным присутствием сероводорода в верхнеордовикских (Косью-Роговская впадина: Кочмесская площадь), верхнесилурийских (Колвинский мегавал: Усино-Кушшорская площадь) и нижнедевонских (вал Гамбурцева: Хасырейское месторождение, Ярвожская площадь) отложениях в концентрациях до 3,6; 0,1 и 0,7 % об. соответственно.

Флюиды **доманико-турнейского НГК** являются наиболее разнообразными по свойствам и содержанию сероводорода. Комплекс является одним из наиболее продуктивных в ТПНГП и имеет повсеместное распространение большой мощности. Продуктивность комплекса и присутствие сероводорода связаны в основном с рифогенными отложениями. Значительная концентрация осадочных веществ в рифах и сульфатность осадков обеспечили высокую концентрацию сероводорода в углеводородах. В тектонически активных (мобильных) областях концентрация сероводорода более высокая. Повышение происходит в восточном направлении от внешних зон барьерных рифов по направлению к зонам современного глубокого погружения, где в период формирования осадков комплекса на шельфовых отмелях в типично морском бассейне обеспечивались условия для образования единичных рифогенных построек. Агрессивность флюидов мобильных зон изменяется в широком диапазоне: от бессероводородных во внешней зоне барьерных рифов и толщах заполнения до средне- и высокоагрессивных нефтей и газоконденсатов на востоке зон. Доманико-турнейский комплекс содержит наиболее высокие концентрации сероводорода от 1,0 до 18,5 % об. в углеводородах евлано-ливенского и задонского горизонтов (Денисовская впадина и Предуральский прогиб: Баяндыское, Южно-Баяндыское, Северо-Ипатское, Восточно-Ламбейшорское, имени А. Алабушина месторождения, Амдермаельская, Верхне-Лодминская, Юрвож-Большелягская площади; Варандей-Адзвинская зона: Лабоганская, Тобойская площади; Колвинский мегавал: Харьягинское, Южно-Харьягинское, Восточно-Возейское, Верхне-Возейское месторождения).

В отложениях **верхневизейско-турнейского НГК** аккумулированы основные запасы свободных газов и самая крупная нефтяная залежь ТПНГП – Усинская. Отложения комплекса имеют повсеместное распространение, основная часть которого сосредоточена в северной части ТПНГП. Практически повсеместным в северной территории ТПНГП является сероводородное заражение углеводородных флюидов. В ранне-серпуховский период (обмеление моря) формировались сульфатно-карбонатные осадки, зона распространения которых охватывает всю центральную часть северной территории ТПНГП (Шапкино-Юрьяхинский вал, Большесынинская впадина, Варандей-Адзвинская зона, Косью-Роговская впадина). На территориях Хорейверской впадины и Колвинского мегавала, за исключением южных областей, присутствовал режим открытого моря, который обусловил накопление полидетритовых известняков с примесью глин и алевролитов. В районах мелководных шельфовых равнин (Денисовская и Большесынинская впадины, южные части Колвинского

мегавала и Хорейверской впадины) отмечено существование наиболее богатого органического мира. Верхний карбон представлен здесь известняками детритовыми, биоморфодетритовыми, биогермными, органогенно-обломочными с прослоями глинистых пород. В пермский период наблюдается обмеление бассейна. По сравнению с поздне-каменноугольным периодом область накопления органогенных известняков сместилась к востоку. В этих условиях (шельфовое мелководье) получили развитие биогермные постройки, зона распространения которых контролируется тектоническим фактором: они осложняют положительные структуры на севере вала Сорокина, Печоро-Колвинского авлакогена, Хорейверской, Большесынинской, Верхнепечорской и Косью-Роговской впадинах. Верхневизейско-турнейский НГК обособлен:

- большим содержанием сероводорода от 3,0 до 16,0 % об. в углеводородах нижнесерпуховских (Косью-Роговская впадина: Лемвинская площадь; Хорейверская впадина: Мастерельская, Ярокутовожская площади; вал Сорокина: Ярейягинская площадь) отложений;

- наличием сероводорода от 1,0 до 3,0 % об. в средне- и верхнекаменноугольных (Хорейверская впадина: Сандивейская, Веякошорская площади, Косью-Роговская впадина: Кочмеская площадь, Интинское, Кожимское и Романьельское месторождения) отложениях;

- локальным распределением сероводорода 1,0-4,0 % об. в отложениях ассельско-сакмарского яруса (Ярейюский вал: Южно-Хыльчюуское месторождение; Колвинский мегавал: Харьягинское, Южно-Харьягинское месторождения).

В результате выявлено, что сероводород формировался исключительно в карбонатных НГК. Наличие примесей терригенного материала с окислами металлов способствовало переводу серы в сульфидные формы. В целом, повышение содержания сероводорода наблюдается в восточном направлении от преимущественно континентальных осадков запада к зоне, пограничной между нормально-морскими и глубоководными условиями осадконакопления на востоке ТПНГП. По причине смены обстановок осадконакопления (трансгрессия и регрессия моря) толщи комплексов различаются по литофациальному составу и содержанию сероводорода. Наибольшей концентрацией сероводорода отличаются осадочные толщи, сформированные во внутренних морях в обстановке шельфового мелководья, потому что именно здесь обеспечивались условия для развития животных и растительных организмов при карбонатной и сульфатно-карбонатной седиментации.

Проведенные ТП НИЦ исследования позволили распределить начальные суммарные ресурсы газов (свободный и растворенный сероводород) ТПНГП по категориям. Более половины газов относятся к бессероводородным. В общих начальных сырьевых ресурсах доля прогнозных ресурсов сероводородных газов значительно выше, чем разведанных.

В карбонатных отложениях газ не всегда является агрессивным. На долю бессероводородных газов приходится примерно 26 % начальных сырьевых ресурсов свободных

газов и 15 % растворенных. При этом свободные сероводородсодержащие газы представлены низким содержанием H_2S (до 0,5 %).

Большая часть свободных сероводородсодержащих газов сосредоточена в Архангельской области Шапкина-Юрьяхинского нефтегазового района (НГР) и представлена низкосероводородным сырьем (H_2S менее 0,5 % об.). Основные ресурсы высокосероводородных свободных газов приходятся на Республику Коми (Интинско-Лемвинский, Кочмесский, Верхнепечорский НГР).

Основные запасы свободных сероводородсодержащих газов (низкосероводородных) связаны с верхневизейско-нижнепермским НГК и сосредоточены в Шапкина-Юрьяхинском, Интинско-Лемвинском и Лайско-Лодминском НГР (прогнозные). Основные ресурсы (учтенные) сероводородсодержащего растворенного газа приходятся на доманиково-турнейский НГК, представлены, в основном, высокосероводородными газами, сосредоточенными в Харьго-Усинском и Лайско-Лодминском НГР.

Проведенный анализ горно-геологических условий ТПНГП позволил выявить основные закономерности распределения сероводорода в высокопроницаемых отложениях.

1. Наибольшая концентрация сероводорода в свободном газе (16 % об. H_2S) установлена в серпуховских отложениях (верхневизейско-нижнепермский НГК) Лемвинской площади (Косью-Роговская впадина).

2. Наибольшее содержание растворенного в нефти сероводорода (до 18,5 % об. H_2S) установлено в задонском горизонте верхнего девона (доманико-турнейский НГК) группы месторождений Денисовской впадины (им. А. Алабушина, Баяндыское, Южно-Баяндыское).

3. Доманико-турнейский НГК представлен высокопроницаемыми (рифогенными) отложениями, поэтому кроме сероводородной агрессии строительство скважин в подобных условиях сопровождается возникновением сопутствующих осложнений: поглощений различной интенсивности и дифференциальных прихватов.

4. Значительное влияние (как ускоряющее, так и замедляющее) на интенсивность физико-химического взаимодействия технологических жидкостей с агрессивными пластовыми флюидами оказывают термобарические характеристики разреза, которые следует учитывать при разработке (проектировании) рецептур.

В итоге, требуется исследование сероводородной агрессии и сопутствующих осложнений (поглощения и дифференциальные прихваты), характерных для термобарических условий отложений ТПНГП, вмещающих H_2S , для разработки буровых технологических жидкостей, обеспечивающих качественную и безаварийную проводку скважин.

Сероводород (H_2S) является самым агрессивным и токсичным природным газом и может привести к отравлению членов буровой бригады, взрывам и пожарам на буровых,

загустеванию бурового раствора и ухудшению его свойств, интенсивной коррозии бурового оборудования, бурильного инструмента и цементного камня. Согласно [203] на Астраханском ГКМ (АГКМ) потери времени на борьбу с осложнениями при бурении в пластах, содержащих H_2S , достигали 35-70 % от общего календарного времени строительства скважин.

Сероводород растворяется в воде при показателе $pH < 7$, образуя сероводородную кислоту H_2S , при величине $pH > 7$ – гидросульфид-ионы HS^- и некоторое количество S^{2-} , при значении $pH > 11$ – сульфид-ионы. Соотношение форм производных сероводородной кислоты при различном значении pH воды представлено в таблице 1.1 [63].

Таблица 1.1 – Соотношение форм производных сероводородной кислоты

pH воды	Форма H_2S		
	H_2S , %	HS^- , %	S^{2-} , %
1	2	3	4
4	99,90	0,10	–
5	99,10	0,90	–
6	91,66	8,34	–
7	52,35	47,65	–
8	8,81	91,19	–
9	1,09	98,91	–
10	0,11	99,89	0,002

При попадании в буровой раствор на водной основе сероводород вызывает снижение его водородного показателя до 5-6, в результате чего наблюдается коагуляция промывочной жидкости, деструкция химических реагентов и т. п. Снижение величины pH объясняется тем, что сероводород при растворении в воде диссоциирует и образует слабую кислоту:



В зависимости от величины pH в растворе могут присутствовать как молекулярный сероводород, так и HS^- и S^{2-} . Молекулярный сероводород существует в кислотной среде ($pH < 7$), а при росте величины pH сернистый водород переходит в бисульфидное состояние. При дальнейшем увеличении водородного показателя ($pH \geq 9,5$) бисульфид превращается в растворимый сульфид и становится относительно безвредным.

Сероводород поступает в буровой раствор из разбуриваемых пород или в результате постепенного разложения высокомолекулярных соединений (ВМС) различными бактериями под действием высоких температур.

Благодаря своей химической активности и агрессивности, сероводород при физико-химическом взаимодействии с буровыми растворами вызывает:

- снижение величины pH и показателя тиксотропных свойств;
- увеличение реологических и фильтрационных характеристик;
- изменение цвета раствора (раствор темнеет или приобретает темно-зеленую окраску);
- почернение бурильных труб, которое легко отмывается дизтопливом.

Сероводород вызывает интенсивную коррозию цементного камня, бурильного инструмента и бурового оборудования, вызывая их преждевременный износ.

В последнее время резко увеличилось число месторождений углеводородов, содержащих сероводород. По данным А. А. Перейма [177] в РФ (2009 г.) открыто 162 месторождения с содержанием H_2S в газе. В таблице 1.2 представлено содержание H_2S и CO_2 в природном газе на отдельных месторождениях РФ и странах ближнего зарубежья согласно [24, 63].

Таблица 1.2 – Содержание H_2S и CO_2 в природном газе различных месторождений

Месторождение (площадь)	Содержание H_2S и CO_2 в природном газе (в % по объему)	
	H_2S	CO_2
1	2	3
Саратовское	6,3	–
Исимовское	6,4	–
Оренбургское	4,7-5,5	<3
Астраханское	18-25	14
Ишимбайское	5-10	1,5-3,0
Тенгиз	25	3
Дезинкул	25	3
Уртабулак	5,5	4,8

Значительное содержание H_2S отмечено на площадях и месторождениях ТПНГП. В работе [17] (1983 г.) предлагается всю территорию ТПНГП разделить на три группы.

1. Площади с содержанием H_2S в пластовых флюидах более 5 % объемных: Лемвинская, Усть-Лемвинская и Северо-Усть-Лемвинская, расположенные на юго-востоке Косью-Роговской впадины. Также к этой группе можно добавить Юрвожскую структуру.

2. Площади с содержанием H_2S в пластовых флюидах от 5 до 1 % объемных: Кочмеская, Интинская, Берганты-Мыльская и Ярвожская (Косью-Роговская впадина).

3. Площади с содержанием H_2S в пластовых флюидах менее 1 % объемных: Кожимская (южная часть Косью-Роговской впадины), Возейская, Харьягинская, Северо-Харьягинская, Южно-Харьягинская (южная часть Колвинского мегавала). Такая же сероводородность характерна для площадей Шапкино-Юрьяхинского вала и примыкающей к нему западной окраине Денисовской впадины, гряды Сорокина, Хорейверской и Верхне-Печорской впадины.

В работе [157] приведены результаты исследований концентрации H_2S в добываемой продукции ТПНГП, выполненные Управлением «Экология» ОАО НК «Коми ТЭК». Отбор проб осуществлялся аттестованной лабораторией ООО «Наука» (г. Усинск) на 11 месторождениях (16 залежей) ТПНГП. Содержание сероводорода в добываемой продукции, транспортируемой по нефтепроводу «Харьяга-Головные сооружения «Уса», представлено в таблице 1.3.

Наибольшее количество сероводорода обнаружено в фазе нефть Усинского (до 71,4 мг/л) и Веякошорского (до 53,6 мг/л) месторождений. На Головные сооружения «Уса» поступает нефтегазоводяная смесь (НГВС), содержащая H_2S в количестве 99,16 г/м³, в том числе в фазах:

- газ – 3,52 г/м³;
- нефть – 26,48 мг/л;
- вода – 69,16 мг/л.

Таблица 1.3 – Структура и характеристика потока нефтегазоводяных смесей, перекачиваемых по нефтепроводу «Харьяга-Головные сооружения «Уса» (1998 г.)

Наименование месторождения	Содержание в потоке					
	Воды, %	Парафинов, %	Газов, м ³ /т	Сероводорода в фазах, мг/л		
				Газ	Нефть	Вода
1	2	3	4	5	6	7
Ардалинское	отс.	17,0	до 1,6	0,056	отс.	отс.
Харьягинское	19,7	17,0	8,147	0,02	отс.	нет данных
Смесь Сев. Возейского, Усинского, Сандивейского, Салюкинского, Вежшорского, Баганского, Юж. Баганского, Рогозинского	5,0	17,0	3,17	2,20	8,60	нет данных
Верхне-Возейское	4,9	4,0	0,8	4,45	17,62	151,40
Возейское:						
- уфимская залежь	70,0	5,0	1,3	9,81	13,60	68,86
- западная залежь	45,9	9,0	7,5	1,48	нет данных	17,21
- смесь нефтей уфимской и западной залежей	1,6	6,0	2,835	1,49	13,74	28,97
- пермо-карбоновая залежь	4,7	3,3	5,05	4,63	4,25	68,86
- среднедевонская южная залежь	1,9	нет данных	6,288	0,43	19,82	10,45
Вход на УПН	8,0	11,6	10,0	3,52	26,48	69,16

Представленные в работе [157] результаты не дают полного представления о концентрации H₂S в пластовых флюидах ТПНГП, т. к. исследования выполнены только для месторождений, добываемая продукция которых транспортировалась по нефтепроводу «Харьяга-Головные сооружения «Уса» в 1998 г. Остальные же площади и месторождения ТПНГП, содержащие в своих недрах сероводород, не были затронуты исследованиями.

Представленная в работе [17] классификация по содержанию H₂S в пластовых флюидах ТПНГП уже устарела (1983 г.), т. к. благодаря разбурированию новых площадей провинции выявлен ряд перспективных залежей пластовых флюидов, вмещающих H₂S.

По данным лабораторных исследований физико-химических параметров добываемых флюидов на 01.01.2021 (ТПП «ЛУКОЙЛ-Усинскнефтегаз») сероводород присутствует в нефти следующих месторождений:

- им. А. Алабушина (растворенный 17,1 %, газообразный 15,9 % об.);

- Восточно-Ламбейшорское (растворенный 9,1 %, газообразный 9,2 % об.);
- Баяндыское (растворенный 4,4-12,9 %, газообразный 1,2-3,9 % об.);
- Верхне-Ипатское (растворенный 4,93 %, газообразный 1,82 % об.);
- Верхне-Возейское (растворенный 5,1-5,8 %, газообразный 0,1-2,1 % об.);
- Южно-Баяндыское (растворенный 7,0 %, газообразный 0,1 % об.);
- Усинское (газообразный 0,13 % об.).

В результате выявлено повышенное содержание H_2S в добываемой продукции ТПНПП и его негативное влияние на технологические жидкости. Несмотря на актуальность вопроса о влиянии H_2S на свойства и характеристики буровых и тампонажных растворов, оборудования и инструмента, объем информации об исследованиях в этой области сравнительно невелик.

Поглощение буровых и тампонажных растворов является одним из наиболее часто встречающихся видов осложнений и не зависит от наличия или отсутствия сероводорода. Согласно данным Н. И. Рябова поглощения бурового раствора могут составлять до 80 % общих затрат времени на ликвидацию осложнений, которые в общем балансе строительства скважин за период 1986-1989 г.г. («Нефтяная промышленность СССР») составляли 4,0-12,9 % при эксплуатационном и 3,7-16,4 % при разведочном бурении (таблица 1.4).

Таблица 1.4 – Затраты времени на ликвидацию осложнений в общем балансе времени строительства скважин (1986-1989 г.г.)

Объединения	Эксплуатация	Разведка
1	2	3
«Куйбышевнефть»	5,6-8,5 %	7,9-11,2 %
«Оренбургнефть»	4,1-6,3 %	9,3-16,4 %
«Коминнефть»	4,0-4,8 %	3,7-10,8 %
«Татнефть»	12,1-12,9 %	7,9-11,2 %
«Башнефть»	9,0-9,7 %	7,1-8,2 %
«Нижеволжскнефть»	5,3-5,4 %	4,3-6,5 %
«Саратовнефтегаз»	4,2-10,5 %	7,5-14,5 %
«Пермьнефть»	5,0-6,2 %	6,0-6,8 %

По данным С. Н. Гороневича [61] на Оренбургском и Карачаганакском месторождениях ежегодные затраты календарного времени на ликвидацию поглощений (2001-2005 г.г.) составляли от 792 до 2376 часов (таблица 1.5). М. Ф. Ахметов указывает, что вероятность возникновения поглощений на месторождениях ОАО «Оренбургнефть» (2006-2009 г.г.) составляла 89 %, а при бурении боковых стволов – 53 %. Средний объем поглощений находился в диапазоне 270-290 м³/скв., а уже в 2010 г. потери выросли до 400 м³/скв.

Исследования А. В. Липатова [127] (2012-2014 г.г.) на Кулешовском месторождении (Самарская область) позволили установить, что среднее время ликвидации поглощений на одной скважине составляло 75 суток, максимальное – 120 (скв. № 1119) и занимало до 1/3 календарного времени строительства скважин.

Таблица 1.5 – Динамика затрат календарного времени на ликвидацию поглощений по Оренбургскому УБР (ООО «ОБК») за 2001-2005 г.г.

Наименование	Годы				
	2001	2002	2003	2004	2005
1	2	3	4	5	6
Проходка, м	44007	53109	110211	90808	63270
Календарное время бурения, ст.-мес.	90,6	89,8	153,7	116,5	88,4
Число зон поглощений	3	4	17	15	13
Число зон полных поглощений	3	2	13	7	2
Затраты календарного времени на ликвидацию поглощений, ст.-мес.	3,3	2,8	2,9	1,1	0,4

Анализ бурения скважин на 57 месторождениях Камско-Кинельской системы прогибов в Самарской области показал, что полные поглощения зафиксированы на 28 (49 %) месторождениях в рифогенных (органогенных) отложениях девонского (50 %) и турнейского (25 %) возрастов. Для предупреждения и ликвидации поглощений применялся целый комплекс технологических мероприятий и жидкостей [221]:

- снижение эквивалентной плотности раствора в процессе бурения;
- использование разнофракционных кольматантов по циклу;
- прокачка вязкоупругих смесей (ВУС) с кольматантами;
- установка цементно-бентонитовых пачек и цементных мостов;
- установка оборудования для локального крепления скважин (ОЛКС).

Согласно исследованиям В. Н. Полякова, В. Н. Сониной, Р. Ю. Кузнецова на месторождениях Восточной Сибири ежегодные затраты на борьбу с поглощениями составляли 8-16 % календарного времени бурения и 5-10 % финансовых затрат.

По промысловым данным на Харьягинском и Южно-Харьягинском месторождениях ТПНГП затрачивалось 10-14 % календарного времени строительства скважины на ликвидацию поглощений в рифогенных отложениях, вмещающих сероводород до 1-2 % об. Наибольшее распространение при ликвидации поглощений получили технологические жидкости (тампоны типа «мягких пробок») [115, 157]:

- смеси бурового раствора с кольматантами;
- бентонито-битумные пасты;
- тампоны на углеводородной основе, включающие нефтебентонитовые (НБС) и соляробентонитовые (СБС) смеси с добавками ПАВ;
- замазки и латексы.

Использование указанных технологических жидкостей для изоляции поглощающих пластов не всегда приводило к желаемому результату, потому что поглощения на данных месторождениях приурочены к карбонатным коллекторам, которые характеризуются крайне неоднородной гидропроводностью. Поэтому технологическая жидкость, попав в такой пласт,

движется в нем не сплошным и равномерным потоком, а преимущественно по наиболее дренированным каналам наибольшей раскрытости. Растекаясь далеко вглубь от приствольной зоны, она стремится под действием гравитационных сил занимать в пласте «донное» положение. В результате наиболее раскрытые каналы, будучи на короткое время заполнены тампонирующим материалом, в последующем «оголяются», т. к. силы сопротивления в канале не достаточны, чтобы зафиксировать в нем раствор.

С целью повышения эффективности изоляции поглощающих пластов на Харьягинском и Южно-Харьягинском месторождениях испытаны модифицированные стабильные пены (МСП), которые образуются при контакте пластовой воды с воздушной струей, обработанной бентонитовым раствором с высоким содержанием пенообразующего ПАВ (гильсонит). В ходе испытаний были установлены следующие преимущества МСП:

- образование на стенках скважины тонкой непроницаемой корки;
- обеспечение качественной очистки поверхности долота и забоя скважины от шлама при скорости восходящего потока воздуха в затрубном пространстве 0,2-0,8 м/с.

Аналогичные полные (катастрофические) поглощения отмечались на Усинском месторождении ТПНГП. При бурении в интервале 1100-1160 м (рифогенные отложения) наблюдалась полная потеря раствора на углеводородной основе плотностью 900 кг/м³ с одновременными осыпями глинистых пород. Бурение осуществлялось с отбором керна при его выносе 10-30 %. Поглощение ликвидировано спуском профильного перекрывателя [28] в интервал 1100-1160 м. При дальнейшем углублении скважины в интервале 1192-1205 м – потеря 600 м³ раствора (бурение без выхода циркуляции).

Интервал 1205-1480 м Усинского месторождения ТПНГП представлен карбонатным продуктивным коллектором, вмещающим H₂S до 1 % об., с коэффициентом аномальности 0,5-0,6 и проницаемостью 2-6 Д. Бурение интервала осуществлялось буровым раствором на основе афронов плотностью 860-880 кг/м³ и сопровождалось частичными поглощениями (1-2 м³ в сутки). На глубине 1274 м вскрыты карстовые рифогенные отложения с неопределенной проницаемостью, в результате чего потери раствора увеличились до 4-10 м³ в сутки. Одновременно осуществлялся отбор керна с его выносом до 90 %. Афроны устойчивы к воздействию: минерализованных пластовых вод, сероводорода, карбонат/гидрокарбонат ионов, гипса/цемента. Несмотря на высокую эффективность, применение афронов предопределяет значительные материальные затраты по причине их достаточно большой стоимости.

В итоге, применение «стандартных» методов предупреждения и ликвидации поглощений на месторождениях Самарской области и ТПНГП не всегда приводило к их качественной изоляции в высокопроницаемых (рифогенных) отложениях как при наличии, так и отсутствии сероводорода. Аналогичные выводы сделаны В. В. Фокиным, В. Н. Поляковым и другими

учеными, которые указывают, что эффективность «традиционных» методов ликвидации поглощений на месторождениях Восточной Сибири составляет всего около 30 %. Поэтому требуется разработка буровых технологических жидкостей для качественной и надежной изоляции поглощающих горизонтов. Анализ опыта предупреждения и ликвидации поглощений на Харьягинском, Южно-Харьягинском и Усинском месторождениях ТПНГП показал, что использование МСП и афронов позволило частично решить проблему полных и катастрофических поглощений, в том числе при наличии сероводорода. Однако указанные способы являются достаточно затратными, что требует разработки не только эффективных, но и доступных по стоимости технологических жидкостей, которые должны обладать коррозионной устойчивостью (стабильностью) к агрессивным пластовым флюидам.

Большой вклад в разработку методов и технологий борьбы с поглощениями внесли отечественные и зарубежные ученые: О.К. Ангелопуло, А.И. Булатов, А.А. Гайворонский, С.Н. Горонович, Л.М. Ивачев, М.А. Котяхов, В.И. Крылов, М.В. Курочкин, М.Р. Мавлютов, В.В. Мищевич, В.Н. Поляков, В.Ф. Роджерс, Н.А. Сидоров, В.Д. Шевцов, В.Г. Ясов, А. Abrams, М.А. Dick, В.А. Eaton, Т.Т. Heinz, М. Kaeuffer, S. Vickers и др. В работах этих ученых показана природа и причины осложнения, разработаны способы исследования скважин и предложены расчетные модели параметров зон поглощения, методы и технологии ликвидации.

Поглощение буровых и тампонажных растворов обусловлено наличием проницаемых пластов и движущей силы от действия перепада давления, который определяется как разница между суммой гидростатического и гидродинамического давлений в скважине и величиной пластового давления.

Федеральные нормы и правила [210] рекомендуют величины превышения гидростатического давления над пластовым за счет коэффициента аномальности при глубинах до 1200 м включительно и более. Исследователи [61, 201, 218 и др.] указывают на завышенность этих величин и предлагают формулу для определения минимальной плотности бурового раствора исходя из условия, что давление в скважине при подъеме инструмента не должно быть ниже пластового. Формула не учитывает ряд факторов, в том числе параметры поглощающего пласта, и не нашла широкого применения в практике ведения буровых работ.

Кроме гидростатического на зону поглощения воздействуют гидродинамические давления, связанные с выполнением различных технологических операций, которые могут привести к возникновению серьезных осложнений в скважине. В результате знание величины гидродинамического давления и его минимизация позволяет проектировать рациональные конструкции скважин, компоновки бурильного инструмента, допустимые скорости СПО. Однако полученные при этом количественные зависимости не учитывают ряд факторов, в частности, влияние характеристик проницаемой зоны на изменение гидродинамического

давления в стволе скважины. Для решения этих вопросов институт «Гипрвостокнефть» измерял гидродинамические давления в скважине при выполнении различных технологических операций. Проведенные исследования позволили установить корреляционную зависимость гидродинамического давления от скорости спуска инструмента в скважину, которая использовалась при формировании отдельных положений регламента [187] и его корректировки для минимизации репрессии в интервалах поглощений на площадях ОАО «Самаранефтегаз».

По данным М. Ф. Ахметова на месторождениях ОАО «Оренбургнефть» (2006-09 г.г.) с помощью скважинных манометров было установлено, что 44 % поглощений произошло по геологическим причинам и 56 % – при выполнении технологических операций. Результаты исследований позволили заключить, что наибольшие скачки давления возникают во время спуска долота в призабойной зоне пласта при циркулирующем растворе. Запуск насосов, спуск колонны труб (при отсутствии циркуляции), по данным М. Ф. Ахметова, оказывают меньшее влияние на риск возникновения поглощения, чем считалось ранее.

Опыт бурения в поглощающих интервалах показывает, что процессы, сопровождающие поглощение, не отражают истинной структуры и характеристики пласта. Например, при бурении встречаются зоны со значительными «провалами» бурильного инструмента (1-2 м) с потерей циркуляции, однако, при дальнейшем углублении скважины с применением комплекса профилактических мероприятий зона постепенно кольматируется и циркуляция восстанавливается. Встречаются случаи, когда при бурении зона с незначительным «провалом» инструмента (0,3-0,5 м) также сопровождается потерей циркуляции, но не поддается кольматации с применением комплекса изоляционных методов. Эти полярные примеры свидетельствуют о сложной тектонической структуре зоны поглощения, причем, с индивидуальной вариацией в стволе каждой скважины. Поэтому при выборе метода ликвидации поглощения следует подходить с обязательным учетом конкретных горно-геологических условий и характеристик поглощающего пласта.

Дифференциальные прихваты являются одним из наиболее часто встречающихся и трудоемких видов аварий. Исследованию аварийности в бурении посвящены работы С.С. Айвазова, М.А. Галимова, И.П. Пустовойтенко, А.К. Самогоя, В.Г. Ясова и др. Проведенные исследования позволили классифицировать аварии по видам и причинам их возникновения, систематизировать методы и технологии предупреждения и ликвидации.

По данным В. Г. Абатурова (1976-1985 г.г.) прихваты бурильных и обсадных колонн являются наиболее распространенным видом аварий в Тюменской области (таблица 1.6).

Согласно данным К. А. Шиповского [220] на месторождениях Самарской области с 2008 по 2011 год число прихватов увеличилось с 2 до 34, которые по причинам возникновения распределяются следующим образом:

- дифференциальные – 32 %;
- некачественная очистка ствола скважины – 32 %;
- желобообразование – 18 %;
- неустойчивость стенок скважины – 12 %;
- сальникообразование – 6 %.

Таблица 1.6 – Аварийность в Тюменской области при эксплуатационном бурении

№ п/п	Виды аварий	Количество аварий / процент	
		1976-1980 г.г.	1981-1985 г.г.
1	2	3	4
1	Прихваты бурильных и обсадных колонн	184 / 35,1	286 / 45,0
2	Аварии с обсадными колоннами	160 / 30,5	167 / 26,3
3	Аварии с элементами бурильной колонны	78 / 14,9	57 / 9,0
4	Прочие аварии	54 / 10,3	48 / 7,6
5	Аварии с забойными двигателями	33 / 6,3	35 / 5,5
6	Аварии с долотами	13 / 2,5	17 / 2,7
7	Аварии из-за неудачного цементирования	–	13 / 2,0
8	Падение в скважину посторонних предметов	2 / 0,4	12 / 1,9
	Всего аварий	524 / 100	635 / 100

По данным Ф. А. Абубакирова основными видами аварий на объектах ООО «Башнефть-Добыча» в 2011 г. являлись:

- прихваты бурильного инструмента – 47 %;
- оставление шарошек долота на забое – 30 %;
- слом (отворот) бурильного инструмента и элементов КНБК – 23 %.

Согласно анализу аварийности на месторождениях ТПНГП [85, 98, 115] установлено, что аварии за период с 1971 по 2013 г.г. в среднем распределяются следующим образом (таблица 1.7):

- аварии с бурильной колонной – 40 %;
- прихваты бурильного инструмента – 32 %;
- аварии с обсадными колоннами и при цементировании – 11 %;
- аварии с долотами – 7 %;
- прочие аварии и падение посторонних предметов в скважину – 6 %;
- аварии с забойными двигателями – 4 %.

Абсолютное большинство аварий на площадях и месторождениях ТПНГП (таблица 1.7) связано с бурильной колонной (40 %) и прихватами бурильного инструмента (32 %), что подтверждает исследования И. П. Пустовойтенко [181] и А. К. Самотоя [198].

В итоге, установлено, что прихваты занимают от 32 до 47 % (ТПНГП, Тюмень, Башкортостан) общего баланса аварийного времени и требуют значительных временных и материальных затрат на их ликвидацию. Например, в 2010 г. ООО «Интегра-Бурение» потратило на ликвидацию осложнений и аварий на месторождениях ТПНГП около 177 млн. рублей и большая часть этой суммы ушла на ликвидацию прихватов.

Таблица 1.7 – Виды аварий по периодам на площадях и месторождениях ТПНГП

Виды аварий	Средние показатели аварийности в % по периодам в годах								
	1971-1975	1976-1980	1981-1985	1986-1990	1991-1995	1996-2000	2001-2005	2006-2010	2011-2013
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Аварии с бурильной колонной	42	42	40	40	44	41	43	40	32
Прихваты	28	35	35	33	27	29	36	32	34
Аварии с обсадными колоннами и при цементировании	12	10	11	10	11	12	3	12	17
Аварии с долотами	4	5	6	7	9	12	8	8	8
Аварии с забойными двигателями	5	5	3	5	5	0	5	3	1
Падение посторонних предметов в скважину и прочие аварии	9	3	5	5	4	6	5	5	8

На основании опыта бурения и ряда исследований [56, 78, 98, 181, 198, 224, 227 и др.] прихваты по причинам возникновения можно классифицировать следующим образом:

- прихваты под действием перепада давления (дифференциальные);
- прихваты в желобных выработках;
- прихваты из-за заклинивания посторонними предметами;
- прихваты при заклинивании в суженной части ствола скважины;
- прихваты осыпавшимися и обвалившимися неустойчивыми породами;
- прихваты из-за ползучести пластичных пород и текучести солей;
- прихваты из-за сальникообразования;
- прихваты в результате седиментационного осаждения твердой фазы;
- прихваты при цементировании и разбурировании цементного камня;
- прихват («прижег») алмазных долот при высокооборотном бурении;
- прихват жестких обсадных колонн из-за их заклинивания в «извилистом» стволе скважины с уступами и желобами;
- прихват сгустками высокой липкости при обильном поступлении H_2S в глинистый раствор при показателе рН, примерно равном или меньше 7.

Для высокопроницаемых отложений наиболее характерны дифференциальные прихваты, которые и будут исследованы в диссертационной работе.

Определяющее влияние перепада давления на возникновение прихватов впервые было замечено А. И. Малышевым в 1944 г., а затем эта идея была дополнена рядом отечественных [56, 181, 198, 227 и др.] и зарубежных [231, 236, 240, 243, 244 и др.] ученых, которые пришли к выводу о пропорциональности силы прихвата действующему перепаду давления.

А. К. Самотой [198] указывает, что изменение силы прихвата во времени имеет параболический характер, причем интенсивность прихватообразования характерна для первых минут контакта. Поэтому профилактика прихватов в этот период наиболее результативна и эффективна. На возникновение прихватов существенное влияние оказывает время формирования фильтрационной корки и перепад давления, при котором происходит этот процесс. Как правило, при увеличении времени формирования корки снижается опасность прихватообразования из-за уменьшения ее проницаемости и пьезопроводности.

Процесс прихватообразования зависит от температуры среды, увеличение которой от 20 до 80°C и от 20 до 140°C приводит к увеличению силы прихвата соответственно на 22 и 45 % за счет усиления диффузионных процессов в зоне контакта, интенсификации отделения фильтрата и коркообразования, уменьшения толщины адсорбционных слоев [198].

Силы взаимодействия на границе «металл-корка» имеют сложную природу и могут быть разделены на силы механического трения (50-60 %) и адгезионного сцепления (40-50 %) [198]. По мнению В. Д. Городнова [58] и А. К. Самотоя [198] высокое содержание твердой фазы в буровом растворе, недостаток в нем смазочных добавок, солевая и термосолевая агрессия среды, приводящая к деструкции высокомолекулярных соединений, увеличивают адгезионную составляющую силы прихвата, пренебрегать которой не следует.

Коллоидальность бурового раствора определяет гидропроводность корки, а, следовательно, влияет на прихватоопасность. М. А. Галимов и А. К. Самотой [56] установили, что при коллоидальности раствора менее 5 % прихватоопасность значительно выше, чем при 6 %, а при коллоидальности 6-10 % силы прихвата практически не изменяются. Поэтому для профилактики прихватов нецелесообразно повышать коллоидальность более 6 %.

Значительное влияние на вероятность прихватов оказывает степень очистки бурового раствора от шлама. При прочих равных условиях растворы с высокой концентрацией шлама имеют меньше коллоидной фазы и больше абразивных частиц, формируют толстые и проницаемые корки, следовательно, более прихватоопасные. Практика бурения в ряде районов страны, где уделяется должное внимание очистке и обработке буровых растворов, показала, что дифференциальные прихваты стали редким явлением.

В работе [198] установлено, что обработка бурового раствора полимерами-стабилизаторами замедляет взаимодействие между трубой и коркой на 60 % по сравнению с гуматами за счет повышения вязкости фильтрата. Аналогичные выводы следуют из исследований «ВНИИКРнефть», согласно которым обработка раствора акрилатами снижает силу прихвата на 20-40 % по сравнению с гуматами.

Неотъемлемой частью бурового раствора являются смазочные вещества, которые снижают фазовую проницаемость фильтрата через корку и проницаемость приствольного

участка, а, следовательно, уменьшаются коэффициент сопротивления страгиванию бурильной колонны и фрикционное взаимодействие трущихся пар. В настоящее время известно свыше 100 различных видов материалов для улучшения смазочных свойств буровых растворов [21, 22, 32, 68, 77, 81, 119, 131, 143, 152, 162, 172, 179, 194, 198, 202, 216, 225, 226 и др.].

В качестве смазочных добавок широко применяли нефть и нефтепродукты (дизельное топливо, пиролизная и бензольная смолы, СМАД-1, нефтяные шламы, отходы контактной очистки масел, гудрон соапстока и др.), но в связи с жесткими требованиями к охране окружающей среды эти агенты в настоящее время имеют ограниченное использование или вообще исключены из применения. Поэтому более целесообразно применение альтернативных по действию, но экономически выгодных и экологически чистых смазочных добавок. В настоящее время известен целый ряд смазочных добавок на основе продуктов растительного и животного происхождения, прошедших промышленные испытания [22, 81, 119, 131, 143, 152, 162, 173, 202, 216, 225, 226 и др.].

Для улучшения смазочных свойств буровых растворов и снижения прихватоопасности возможно использование поверхностно-активных веществ (ПАВ), которые, адсорбируясь на твердых поверхностях, создают ориентированные молекулярные слои, обладают определенной механической прочностью и изменяют энергетические характеристики этих поверхностей. В качестве смазочных добавок применяют анионоактивные (сульфонол, СНС, КЧНР) и неионогенные (ОП-10, шкопау, превоцел) ПАВ [119, 179, 194, 202].

Для уменьшения вероятности прихвата предлагается использовать микросферы [19], снижающие коэффициент трения за счет образования миниатюрных подшипников в зоне трущихся поверхностей. Применение микросфер снижает сопротивление вращению и осевому перемещению бурильной колонны, но вызывает абразивный износ поверхностей трения и приводит к снижению долговечности бурильного инструмента и долот.

В работе [136] С. В. Любимовой на основании обобщения опыта лабораторных и промышленных исследований отечественных и зарубежных ученых предложена классификация методов снижения коэффициента трения бурильной колонны о стенки скважины.

Для снижения вероятности прихватов ученые и практические работники рекомендуют специальные технические средства: противоприхватные переводники, УБТ с профильным поперечным сечением, ударные механизмы и др.

В результате основными причинами дифференциальных прихватов являются: проницаемость горных пород, перепад давления в системе «скважина-пласт», площадь и время контакта инструмента с фильтрационной коркой, параметры буровых растворов, температура в пласте, силы механического трения и адгезионного взаимодействия на границе «металл-корка». Установлено, что полимеры и акрилаты уменьшают силу страгивания по сравнению с

гуматами, но в технической литературе отсутствуют исследования о влиянии современных рецептур буровых растворов на вероятность возникновения прихватов, что предопределяет необходимость проведения серии экспериментов. Основные мероприятия по предупреждению прихватов направлены на снижение перепада давления и проницаемости горных пород с помощью кольматации, регулирования параметров буровых растворов, уменьшения площади контакта труб со стенками скважины, включения в КНБК ударных механизмов.

На основании проведенного в разделе анализа можно заключить, что строительство скважин в условиях сероводородной агрессии на месторождениях ТПНГП сопровождается негативным влиянием H_2S и возникновением поглощений и дифференциальных прихватов. Дополнительное влияние как ускоряющее, так и замедляющее оказывают термобарические характеристики осложненных интервалов, которые следует исследовать и учитывать при разработке буровых технологических жидкостей с целью качественной проводки скважин.

1.2 Действующие нормативные стандарты и регламентирующие методы исследования свойств буровых технологических жидкостей

Буровые технологические жидкости при выполнении своих функций практически постоянно контактируют со вскрываемыми горными породами и агрессивными пластовыми флюидами, в результате чего вследствие физико-химического взаимодействия наблюдается обоюдное изменение их параметров и характеристик, которые не всегда приемлемы для дальнейшей безаварийной проводки скважин. Поэтому качественная и достоверная оценка свойств буровых технологических жидкостей является важной и значимой задачей.

Разработка буровых технологических жидкостей для качественного вскрытия и крепления скважин в условиях сероводородной агрессии предполагает необходимость проведения анализа действующих нормативных методов, стандартов и инструкций для достоверной оценки их параметров.

Исследования по определению основных свойств буровых промысловых жидкостей требуется проводить в соответствии с действующими нормативными стандартами:

- ГОСТ 33213-2014 (ISO 10414-1:2008) «Контроль параметров буровых растворов в промысловых условиях. Растворы на водной основе»;
- ГОСТ 33697-2015 (ISO 10414-2:2011) «Контроль параметров в промысловых условиях. Растворы буровые на углеводородной основе»;
- ГОСТ 33696-2015 (ISO 10416:2008) «Растворы буровые. Лабораторные испытания»;
- РД-39-00147001-773-2004 «Методика контроля параметров буровых растворов».

Указанные нормативные методы устанавливают стандартные процедуры по определению основных свойств и параметров буровых промывочных жидкостей: плотность (удельный вес); вязкость и прочность геля (предельное статическое напряжение сдвига); показатель фильтрации; величина рН.

Плотность бурового раствора как на водной (ГОСТ 33213-2014), так и углеводородной (ГОСТ 33697-2015) основе определяется гравиметрическим методом с помощью рычажных весов, пикнометра или ареометра и выражается в г/см³ или кг/м³.

Условная вязкость измеряется с помощью вискозиметра Марша (ГОСТ 33213-2014, ГОСТ 33697-2015), вискозиметра для бурового раствора (ГОСТ 33213-2014, приложение ДА) или вискозиметра ВВ-1 (РД-39-00147001-773-2004) в секундах.

Предельное статическое и динамическое напряжения сдвига, эффективная и пластическая вязкость (реологические параметры) бурового раствора определяются согласно ГОСТ 33213-2014, ГОСТ 33697-2015, РД-39-00147001-773-2004 с использованием ротационных вискозиметров фирм «OFITE» и «FANN». Процедура измерения реологических параметров заключается в измерении угла поворота внутреннего цилиндра при вращении его в буровом растворе со скоростями 600, 300 и 3 мин⁻¹. Динамическое напряжение сдвига (ДНС), эффективная и пластическая вязкость вычисляются по формулам:

$$\eta_{пл} = R_{600} - R_{300}, \quad (1.2)$$

$$\eta_{эф} = \frac{R_{600}}{2}, \quad (1.3)$$

$$\tau = 0,48 \cdot (R_{300} - \eta_{пл}), \quad (1.4)$$

где R_{600} , R_{300} – показания шкалы вискозиметра при 600 и 300 мин⁻¹; $\eta_{пл}$ – пластическая вязкость, сП; $\eta_{эф}$ – эффективная вязкость, сП; τ – динамическое напряжение сдвига, Па.

Для перевода сантипуаз (сП) в Па•с используется следующее соотношение:

$$1 \text{ сП} = 1 \text{ мПа} \cdot \text{с} = 0,001 \text{ Па} \cdot \text{с}. \quad (1.5)$$

Показатель фильтрации (водоотдачи) и толщина фильтрационной корки оцениваются с помощью фильтр-пресса фирмы «OFITE» (ГОСТ 33213-2014, ГОСТ 33697-2015), фильтр-пресса ФЛР-1 или прибора ВМ-6 (РД-39-00147001-773-2004). Методика оценки фильтрации (ГОСТ 33213-2014, ГОСТ 33697-2015, РД-39-00147001-773-2004) заключается в создании давления величиной 0,7 МПа в герметичной емкости с фильтром в течение 30 минут и определении объема фильтрата в мл (см³) и толщины фильтрационной корки в мм.

Водородный показатель (рН) определяется с помощью индикаторной бумаги или рН-метра согласно ГОСТ 33213-2014 и РД-39-00147001-773-2004.

Оценка вероятности возникновения дифференциальных прихватов при использовании конкретного типа бурового раствора и агентов для его обработки выполняется согласно РД-

39-00147001-773-2004 (приложение 11) с помощью прихватомера, определяющего момент страгивания (коэффициент потенциального прихвата) на границе «корка-металл», который рассчитывается по формуле:

$$M_c = \frac{0,001 \cdot Q \cdot P}{477,5}, \quad (1.6)$$

где M_c – момент страгивания (коэффициент потенциального прихвата), фунто-дюйм; Q – показания ключа-динамометра, фунто-дюйм; P – давление при проведении эксперимента, фунт/дюйм²; 477,5 – давление при стандартном режиме испытания, фунт/дюйм².

Для перевода фунто-дюйм в систему СИ (Н•м) необходимо полученную в ходе эксперимента величину момента страгивания умножить на 0,113.

Коэффициент трения (показатель липкости) фильтрационной корки, характеризующий прихватоопасность конкретного типа бурового раствора и эффективность его обработки реагентами, определяется согласно ГОСТ 33213-2014 (приложение ДБ) прибором КТК-2.

Оценка коррозионного воздействия буровых растворов на бурильный инструмент осуществляется согласно ГОСТ 33213-2014 (приложение Е) с использованием контрольного кольца. Скорость коррозии (q_A) выражается в [кг/м² • год] и вычисляется по формуле:

$$q_A = \left(\frac{\Delta m}{1 \cdot 10^6} \right) \cdot \left(\frac{1 \cdot 10^4}{A_A} \right) \cdot \left(\frac{8760}{t} \right) = 87,6 \cdot \left(\frac{\Delta m}{A_A \cdot t} \right), \quad (1.7)$$

где Δm – потеря массы, мг; A_A – площадь, см²; t – время пребывания кольца в колонне, ч.

Скорость коррозии (V_k) в [мм/год] определяется по формуле:

$$V_k = 0,127 \cdot q_A. \quad (1.8)$$

Основной недостаток метода – отсутствие возможности оценки воздействия агрессивных сред. В результате полная картина коррозии бурильного инструмента отсутствует.

Кольматирующая способность буровых технологических жидкостей оценивается помощью тестера проницаемости согласно ГОСТ 33213-2014 (приложение J), ГОСТ 33696-2015 и ГОСТ 33697-2015 (приложение L) с использованием керамических фильтров и/или образцов керн.

Исследования и оценку свойств тампонажных цементов необходимо проводить в соответствии с действующими нормативными документами:

- ГОСТ 1581-96 «Портландцементы тампонажные. Технические условия».
- ГОСТ 26798.1-96 «Цементы тампонажные. Методы испытаний».
- ГОСТ 26798.2-96 «Цементы тампонажные типов I-G и I-H. Методы испытаний».
- ГОСТ 30515-97 «Цементы. Общие технические условия».
- ГОСТ 310.3 «Цементы. Методы определения нормальной плотности, сроков схватывания и равномерности изменения объема».

- ГОСТ 310.4 «Цементы. Методы определения предела прочности при изгибе и сжатии».
- ISO 10426-1:2000 «Промышленность нефтяная и газовая. Цементы и материалы для цементирования скважин. Часть 1. Технические условия».
- ISO 10426-2:2003 «Промышленность нефтяная и газовая. Цементы и материалы для цементирования скважин. Часть 2. Испытание цемента для скважин».

В соответствии с указанными стандартами устанавливаются методы испытаний для определения свойств и параметров цементного теста и камня: растекаемость; плотность; время загустевания; водоотделение; сроки схватывания; прочность.

Растекаемость определяется согласно ГОСТ 26798.1-96 путем измерения диаметра расплыва цементного теста из формы-конуса стандартного размера с помощью линейки или штангенциркуля в двух взаимно перпендикулярных направлениях с округлением до 1 мм.

Плотность цементного теста согласно ГОСТ 26798.1-96 оценивается с помощью пикнометра и вычисляется по формуле:

$$\rho = \frac{m_2 - m_1}{V}, \quad (1.9)$$

где m_1 – масса пустого пикнометра, г; m_2 – масса пикнометра с цементным тестом, г; V – вместимость пикнометра, см³.

Время загустевания цемента для низких, нормальных и умеренных температур определяется согласно ГОСТ 26798.1-96 с помощью консисометра, работающего при атмосферном давлении. При оценке времени загустевания цемента для повышенных температур требуется применять консисометр, работающий при повышенном давлении. Временем загустевания всех типов цемента (за исключением типов I-G и I-H) при выбранном режиме испытания (таблица 1.8) считают время от начала затворения цемента водой до момента достижения цементным тестом консистенции 30 Вс.

Таблица 1.8 – Требования к режиму испытания для определения времени загустевания и твердения при оценке прочности при изгибе и сжатии

Температура применения цемента, °С	Температура, °С				Режимное давление, МПа		Время достижения режима, мин.	
	предварительного прогрева		режимная					
	номин.	пред. откл.	номин.	пред. откл.	номин.	пред. откл.	номин.	пред. откл.
1	2	3	4	5	6	7	8	9
Низкая и нормальная	22	±2	22	±2	атмосферное		–	–
Умеренная	30	±3	75	±3	атмосферное		22	±3
Повышенная	75	±3	120	±5	40	±6	25	±3

Время загустевания и консистенцию цементов I-G и I-H определяют согласно ГОСТ 26798.2-96 с помощью консисометра, работающего при повышенном давлении. Испытание проводят по режиму в соответствии с таблицами 1.9 и 1.10. Через 15-30 минут режима

испытания по показанию прибора определяют консистенцию цементного теста, значение которой должно соответствовать требованию таблицы 1.11. Временем загустевания цементов I-G и I-H считают время от начала режима испытания до момента достижения цементным тестом консистенции 100 Вс, которое должно соответствовать требованию таблицы 1.11.

Таблица 1.9 – Требования к режиму испытания для определения консистенции и времени загустевания цементов типов I-G и I-H

Предварительный прогрев		Режим испытания			
Давление, МПа	Температура, °С	Условия выхода на режим испытания	Время достижения режимных параметров, мин.	Режимные параметры	
				Давление, МПа	Температура, °С
1	2	3	4	5	6
6,9±0,7	27±1	Таблица 1.11	28±1	35,6±0,7	52±1

Таблица 1.10 – Условия выхода на режим испытания цементов типов I-G и I-H

Время, мин.	Давление (±0,7), МПа	Температура (±1), °С
1	2	3
0	6,9	27
2	9,0	28
4	11,1	30
6	13,1	32
8	15,2	34
10	17,3	36
12	19,3	37
14	21,4	39
16	23,4	41
18	25,5	43
20	27,6	44
22	29,6	46
24	31,7	48
26	33,8	50
28	35,6	52

Таблица 1.11 – Требования к физико-механическим показателям цементов типов I-G и I-H

Наименование показателя	Значение для цементов I-G и I-H	
	не менее	не более
1	2	3
Прочность на сжатие, МПа, через 8 ч твердения при температуре:		
38°С	2,1	–
60°С	10,3	–
Водоотделение, мл	–	3,5
Консистенция теста через 15-30 мин. режима испытания, Вс	–	30
Время загустевания до консистенции 100 Вс, мин.	90	120

Водоотделение характеризует седиментационную устойчивость тампонажных растворов и определяется согласно ГОСТ 26798.1-96. Водоотделение цементов типов I-G и I-H определяется согласно ГОСТ 26798.2-96.

Сроки схватывания (начало и конец) определяют согласно ГОСТ 310.3 с помощью прибора игла Вика в ч.-мин. Приготовленное цементное тесто заливают в стандартное кольцо, установленное на металлической пластинке. Иглу погружают в тесто через каждые 10 минут. Началом схватывания цементного теста считают время, прошедшее от начала затворения до того момента, когда игла не доходит до пластинки на 2-4 мм. Концом схватывания считают время от начала затворения до момента, когда игла опускается в тесто не более чем на 1-2 мм.

Прочность цементного камня при изгибе и на сжатие определяется согласно ГОСТ 26798.1-96 и ГОСТ 310.4. Для проведения испытаний при атмосферном давлении приготовленное цементное тесто заливают в специальные формы стандартного размера 40x40x160 мм. Формы с образцами для низких и нормальных температур помещают в шкаф воздушно-влажного хранения, для умеренных температур – в термостат, температура воды в котором соответствует таблице 1.9. Через 24 ± 1 ч. образцы вынимают, расформовывают и маркируют. Образцы из цемента, для которых нормативным документом установлен срок испытаний 1 сут., охлаждают в ванне с водой при температуре $20 \pm 2^\circ\text{C}$ в течение 1 ч. 30 мин. Образцы из цемента, для которых установлен срок испытаний 2 сут., после расформовки снова помещают в термостат до проведения испытаний. Перед испытанием образцы извлекают и охлаждают в ванне с водой при температуре $20 \pm 2^\circ\text{C}$ в течение 1 ч. 30 мин. В обоих случаях по истечении срока охлаждения образцы вынимают из воды и не позднее чем через 30 мин. испытывают на прочность при изгибе и на сжатие. Прочность цементного камня при изгибе измеряют с помощью прибора для испытания на растяжение при изгибе. За прочность при изгибе принимают среднеарифметическое значение результатов испытаний всех образцов с округлением до 0,1 МПа. Полученные после испытания половинки образцов-балочек испытывают на сжатие с помощью пресса. За прочность на сжатие принимают среднеарифметическое значение результатов испытаний всех половинок образцов-балочек.

Прочность цементного камня на сжатие цементов I-G и I-H определяется согласно ГОСТ 26798.2-96. Для проведения испытания форму размером 50x50x50 мм наполняют цементным тестом и помещают на 7 ч. 15 мин. в термостат, прогретый до режимной температуры испытаний (38 или 60°C). Формы с образцами извлекают, расформовывают, маркируют и помещают в воду на 45 ± 5 мин. Образцы должны быть испытаны через 8 ч. ± 15 мин. с момента загрузки их в термостат. За прочность на сжатие принимают среднеарифметическое значение результатов испытаний всех образцов с округлением до 0,1 МПа.

Для испытания образцов из цемента при повышенных температурах необходимо согласно ГОСТ 26798.1-96 использование автоклава, обеспечивающего:

- максимальный диапазон давлений и температур (не менее значений в таблице 1.10);
- подъем температуры в автоклаве со скоростью не менее $2^\circ\text{C}/\text{мин.}$;

- погрешность поддержания заданной температуры не более $\pm 5^{\circ}\text{C}$;
- равномерный подъем давления в процессе выхода на режим испытаний;
- погрешность поддержания заданного давления не более $\pm 15\%$.

Анализ действующих нормативных методов исследования свойств буровых технологических жидкостей позволил оценить их эффективность и выбрать наиболее приемлемые для качественного проведения экспериментов в диссертационной работе. Однако, выбранные нормативные методы (государственные стандарты) не позволяют в полной мере оценить процессы физико-химического взаимодействия буровых технологических жидкостей с агрессивными пластовыми флюидами. Поэтому необходимо проанализировать существующие регламентирующие и методические документы, а при отсутствии таковых усовершенствовать «старые» (известные) с целью разработки буровых технологических жидкостей для качественного и безаварийного бурения и крепления сероводородсодержащих горных пород.

Процесс ферментативной деструкции («старения») буровых растворов заключается в потере стабильности (микробиологическом разрушении) отдельных реагентов (высокомолекулярных соединений) с течением времени [88, 147, 235, 247, 250, 253 и др.]. Одним из основных и оперативных показателей микробиологической деструкции буровых растворов (полимерных композиций) является изменение (снижение) показателя pH промывочной жидкости [113, 147 и др.], измерение которого следует проводить с помощью pH-метра согласно ГОСТ 33213-2014. При увеличении температуры интенсивность ферментативной деструкции буровых растворов повышается. Поэтому для оценки влияния температуры на скорость деструкции следует использовать вальцовую печь с ячейками «старения», которые позволяют моделировать скважинные условия (температура и давление).

Для оценки *адгезионных характеристик технологических жидкостей* следует использовать методику, разработанную на кафедре бурения «УИИ» Р. Г. Ахмадеевым и И. В. Куваевым (RU 1772699), в основу которой легли результаты исследований в области гетерокоагуляционного структурообразования в дисперсных системах при их контакте с твердой поверхностью. Методика основана на соотношении напряжений сдвига на границах измерительных цилиндров реометров с гофрированной и гладкой поверхностями.

Формирование структуры технологической жидкости, как и формирование структуры пристенных слоев при контакте их с твердой поверхностью, есть явления одной природы – коагуляционное или гетерокоагуляционное структурообразование. Эти взаимодействия осуществляются через адсорбционно-сольватные прослойки дисперсной среды и зависят как от свойств технологической жидкости, так и от параметров контактирующей с ней твердой поверхностью, ее физико-химических и энергетических характеристик. В связи с этим структурно-механические характеристики раствора в пристенной области будут отличаться от

структурно-механических характеристик системы в объеме. Это указывает на то, что под действием поверхностных сил проходят процессы адгезионно-коагуляционного структурообразования, сопровождающиеся загущением или разжижением структуры раствора в пристенной области. Для оценки глубины таких изменений вводится понятие толщины пристенного слоя (Δr), которое определяется как отношение предельных сдвиговых напряжений в пристенной коагуляционной структуре (A) к предельным сдвиговым напряжениям в объеме (θ). Если сдвиговые напряжения раствора в пристенной области меньше сдвиговых напряжений системы в объеме, то толщина пристенного слоя получается отрицательной, т. е. происходит разупрочнение структуры. Чем интенсивнее и глубже проходят эти процессы, тем меньшей адгезией обладает данный раствор к поверхностям. Поэтому при выборе смазочных добавок для обработки раствора следует добиваться отрицательных значений толщины пристенного слоя с тенденцией его разупрочнения. Данный процесс оценивается скоростью адгезионного разжижения или загущения (V_a). Прочность пристенного слоя может быть понижена введением смазочных добавок.

Для оценки адгезионных характеристик приготовленную технологическую жидкость заливают в зазор между цилиндрами на приборе СНС-2 (с гофрированным цилиндром). После выдерживания жидкости в покое в течение 1 и 10 минут измеряют максимальные углы закручивания нити $\varphi_{1/10}$ и определяют предельные статические напряжения сдвига ($\theta_{1/10}$):

$$\theta_{1/10} = k \cdot \varphi_{1/10}, \quad (1.10)$$

где $\theta_{1/10}$ – предельное статическое напряжение сдвига за 1 и 10 мин., Па; k – константа прибора, Па/град.; $\varphi_{1/10}$ – угол закручивания нити на гофрированном цилиндре за 1 и 10 мин., град.

После выдерживания жидкости в покое в течение 1 и 10 минут, используя цилиндр с гладкой поверхностью, измеряют максимальные углы закручивания нити $\varphi_{1/10}^I$ и определяют предельные адгезионные напряжения сдвига (A):

$$A_{1/10} = k \cdot \varphi_{1/10}^I, \quad (1.11)$$

где $A_{1/10}$ – предельное адгезионное напряжение сдвига за 1 и 10 минут, Па; $\varphi_{1/10}^I$ – углы закручивания нити на гладком цилиндре за 1 и 10 минут, град.

После оценки основных показателей рассчитывают толщину пристенного слоя (Δr):

$$\Delta r_{1/10} = r \cdot \left(\sqrt{\frac{A_{1/10}}{\theta_{1/10}}} - 1 \right), \quad (1.12)$$

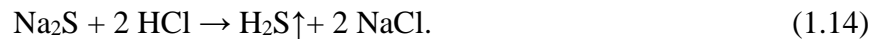
где $\Delta r_{1/10}$ – толщина пристенного слоя за 1 и 10 минут, мм; r – радиус внутреннего измерительного цилиндра ($r = 20$ мм), мм.

Рассчитав толщину пристенного слоя, оценивают направление и интенсивность процесса упрочнения (разупрочнения) пристенного адгезионного слоя в статическом состоянии:

$$V_a = \frac{\Delta r_{10} - \Delta r_1}{10}, \quad (1.13)$$

где V_a – скорость упрочнения (разупрочнения), мм/мин.

Для оценки влияния технологических жидкостей или флюидов, насыщенных H_2S , на интенсивность коррозии образцов труб, свойства буровых растворов и параметры цементного камня следует использовать герметичную установку (емкость). Сероводород образуется в результате реакции сульфида натрия (Na_2S) с соляной кислотой (HCl) по схеме:



Для определения скорости коррозии используют образцы труб различной прочности, которые помещают в герметичную емкость с технологической жидкостью или флюидом, насыщенным H_2S . После длительного взаимодействия определяют скорость коррозии по формулам (1.7) и (1.8). При оценке коррозионной стойкости цементный камень помещается в герметичную установку с нефтью, которая после герметизации насыщается H_2S на период испытания. Для оценки влияния H_2S на свойства буровых растворов герметичная емкость заполняется тестируемой жидкостью с замером основных параметров. Затем раствор насыщается расчетной концентрацией H_2S с последующим замером параметров жидкости. На основании анализа изменений параметров жидкости или их отсутствии можно судить о возможности использования тестируемого раствора в условиях сероводородной агрессии.

Отсутствие нормативной методики по выбору состава буферных жидкостей и оценке эффективности их использования привело к использованию буровыми предприятиями при цементировании «однотипных» буферных составов. Отдельные предприятия для оценки моющих и эрозионных свойств буферных жидкостей применяют различные лабораторные установки, которые по потере массы или толщины фильтрационной корки позволяют судить об эффективности буферного состава. Например, методика фирмы «Schlumberger» основывается на определении изменения массы корки после воздействия буферной жидкости в динамических условиях. По мнению авторов [132-134 и др.] известные установки не моделируют насыщение буферной жидкости глиной, поэтому полученные при таких испытаниях результаты малоэффективны. В работах [206, 207] предлагается оценивать моющую способность буферных жидкостей с помощью ротационных вискозиметров. Моющая способность буферной жидкости по отношению к поверхности металлического ротора вискозиметра оценивается по формуле:

$$MC = \left(\frac{W_2 - W_3}{W_2 - W_1} \right) \cdot 100\%, \quad (1.15)$$

где MC – моющая способность буферной жидкости, %; W_1 – масса чистого цилиндрического ротора вискозиметра, г; W_2 – масса ротора вискозиметра с глинистой коркой, г; W_3 – масса ротора вискозиметра после обработки буферной жидкостью, г.

Учитывая недостатки известных методик, предлагается оценивать отмывающую способность буферных составов по разрушению структуры фильтрационной корки и изменению ее массы до и после воздействия буферной жидкости при различных скоростях течения с помощью фильтр-пресса, весов и лабораторной мешалки с регулируемой частотой вращения. Разрушение структуры фильтрационных корок оценивалось косвенно по изменению объема отфильтровавшейся буферной жидкости через сформированные корки [49, 53, 142].

В действующих нормативных документах РФ отсутствует *один из важнейших параметров тампонажного раствора – фильтрация (водоотдача)*. Способность тампонажного раствора удерживать воду при наличии проницаемой среды и перепаде давления характеризуется скоростью водоотдачи, которая в статических условиях определяется прибором ВМ-6 согласно РД-39-00147001-773-2004 по формуле:

$$Q_{30} = Q \cdot \sqrt{\frac{30}{t}}, \quad (1.16)$$

где Q_{30} – величина фильтрации цементного раствора, $\text{см}^3/30$ мин.; Q – количество жидкости, отфильтровавшейся из цементного раствора за время t , см^3 ; t – время от начала опыта, мин.

Качественная изоляция вскрытых бурением пластов является конечным результатом любых тампонажных работ в скважине, но в нормативных документах за исключением прочности отсутствуют какие-либо требования к свойствам цементного камня и утвержденные методики по их определению. Поэтому требуется разработка новых и совершенствование известных методик по оценке параметров цементного камня, которые влияют на безаварийный и межремонтный период эксплуатации скважины. К наиболее важным параметрам цементного камня следует отнести его коррозионную стойкость и физико-механические свойства.

В нормативной документации (ГОСТ, ТУ и др.) отсутствуют требования к *коррозионной стойкости цементного камня*. В. С. Данюшевский предложил использовать коэффициент коррозионной стойкости (ККС), представляющий собой отношение предела прочности образцов в виде цилиндров размером 18x18 мм, твердевших в агрессивной среде, к пределу прочности одновременно испытанных контрольных образцов [64]. Все образцы хранятся при одинаковой температуре. Предел прочности на сжатие и раскалывание определяется через 3, 6, 12 месяцев хранения. Цемент признается стойким к агрессии при величине $\text{ККС} \geq 0,85$.

Качественное сцепление цементного камня с сопрягающимися поверхностями определяет герметичность заколонного пространства. Норм и требований к этому параметру ГОСТ и ТУ не установлено, т. к. процессы взаимодействия цемента с породой и металлом достаточно сложны и определяются *физико-механическими свойствами камня*, который при формировании подвержен суффозионному разрушению под действием фильтрационных потоков флюидов. Поэтому для обеспечения надежной изоляции пластов структура

тампонажного раствора-камня должна оказывать достаточное сопротивление проникновению флюида из пласта, т. е. обладать низкой проницаемостью и высокой суффозионной устойчивостью (показателем тампонирующей способности), определяемой согласно [10].

Для оценки пористости и проницаемости цементного камня А. И. Булатов [30] предлагает использовать стандартную методику исследования керна с помощью анализатора (ТУ 4317-002-64359939-2012). Методика исследования керна позволяет дополнительно определить время прохождения ультразвуковых импульсов через образцы согласно ГОСТ 21153.7-75 и удельное электрическое сопротивление (УЭС) согласно ГОСТ 25494-82.

Используя зависимости [211], возможно рассчитать физико-механические параметры цементного камня: продольные и поперечные скорости распространения упругих волн, коэффициенты Пуассона, сжимаемости, модули Юнга, сдвига и всестороннего сжатия.

Средняя скорость распространения волн в образцах определяется по данным измерений пробега упругой ультразвуковой волны:

$$V_{\text{пр(п)}} = \frac{L}{t}, \quad (1.17)$$

где $V_{\text{пр(п)}}$ – скорости распространения продольных и поперечных волн в образце, м/с; L – длина образца, м; t – время движения волны в образце, с.

Отношение скоростей продольных ($V_{\text{пр}}$) и поперечных ($V_{\text{п}}$) волн является функцией коэффициента Пуассона, характеризующего интенсивность поперечной деформации при приложении к образцу усилий, и выражается в виде:

$$\frac{V_{\text{пр}}}{V_{\text{п}}} = \sqrt{\frac{2 \cdot (1 - \mu)}{1 - 2 \cdot \mu}}, \quad (1.18)$$

где μ – коэффициента Пуассона.

Определение коэффициента Пуассона позволяет рассчитать модуль Юнга:

$$E = 2 \cdot V_{\text{п}} \cdot \rho \cdot (1 + \mu), \quad (1.19)$$

где E – модуль Юнга; ρ – плотность образца, кг/м³.

По известным величинам E и μ можно определить сжимаемость, модули сдвига и всестороннего сжатия:

$$G = \frac{E}{2 \cdot (1 + \mu)} = V_{\text{п}}^2 \cdot \rho, \quad (1.20)$$

$$\beta = \frac{3 \cdot (1 - 2 \cdot \mu)}{E}, \quad (1.21)$$

$$K = \frac{E}{3 \cdot (1 - 2 \cdot \mu)}, \quad (1.22)$$

где G – модуль сдвига; β – сжимаемость; K – модуль всестороннего сжатия.

Установление количественных зависимостей между УЭС, скоростями упругих акустических волн и параметрами цементного камня (пористость, проницаемость, прочность) позволит контролировать и прогнозировать его текущее состояние в затрубном зацементированном пространстве по данным электрического и акустического каротажа.

Одним из важных результатов цементирования является прочность адгезионного сцепления цементного камня с обсадной колонной, которую предлагается оценивать методом выдавливания цилиндрического образца (втулки) из стальной обоймы. Тампонажный раствор заливается между внутренней втулкой и внешним кольцом. После затвердевания камня внутренняя втулка выдавливается прессом. Сдвиговое напряжение (выдавливающая сила) принимается за прочность контакта (адгезионного сцепления) цементного камня с ограничивающими поверхностями [126, 206] и определяется по формуле:

$$\sigma = \frac{P}{S}, \quad (1.23)$$

где P – прочность при которой внутренняя втулка выдавливается из цементного кольца, МПа;
 S – контактирующая площадь камня с внутренней втулкой, см².

В итоге, проанализированы и усовершенствованы регламентирующие и методические документы по оценке ферментативной деструкции буровых растворов; адгезионных характеристик технологических жидкостей; скорости коррозии стали в агрессивных средах; моющей способности буферных составов; фильтрации и тампонирующей способности цементных растворов; коррозионной стойкости, физико-механических свойств тампонажного камня и прочности его адгезионного сцепления с ограничивающими поверхностями. Методики позволяют исследовать эти процессы и разработать буровые технологические жидкости для качественного бурения и крепления скважин в условиях сероводородной агрессии.

1.3 Современные рецептуры буровых промывочных растворов для вскрытия сероводородсодержащих горных пород

Длительное время, начиная с прошлого столетия, отечественные и зарубежные ученые разрабатывали и совершенствовали рецептуры буровых промывочных жидкостей и химических агентов для различных горно-геологических условий. Однако до настоящего времени бурение и крепление сопровождается возникновением различных видов осложнений и аварий, которые могут занимать до 16 % общего баланса времени строительства скважин [85, 98], что указывает на недостаточную эффективность применяемых буровых растворов.

1.3.1 Ферментативная деструкция технологических жидкостей

При вскрытии сероводородсодержащих горных пород опасен не только природный сероводород, но и биогенный, обусловленный ферментативной деструкцией высокомолекулярных соединений (полисахаридов, акрилатов, целлюлозы и др.), широко используемых в современных рецептурах буровых растворов. Экономический ущерб от бактериальной и сероводородной агрессии выражается в повышенном расходе материалов и химических реагентов, резком удорожании стоимости буровых работ и увеличении непроизводительного времени вследствие возникновения осложнений и аварийных ситуаций.

Согласно ряду исследований [16, 27, 88, 106, 144, 147, 188, 193, 235, 247, 250, 253 и др.] установлено, что при бурении скважин и заводнении нефтяных коллекторов происходит внесение в пласт микроорганизмов различных физиологических групп, содержащихся в буровых растворах и закачиваемой воде. При этом в продуктивном пласте формируется биоценоз, в состав которого входят различные виды микроорганизмов, в том числе сульфатвосстанавливающие бактерии (СВБ), продуцирующие в результате своей деятельности биогенный H_2S . Это в свою очередь приводит к интенсивной коррозии оборудования и инструмента, ухудшению фильтрационных характеристик пород и уменьшению нефтеотдачи продуктивных пластов за счет кольматации коллектора скоплениями живых и мертвых бактериальных клеток и продуктов их жизнедеятельности. Основной причиной загрязнения флюидов сероводородом являются СВБ, ответственные за восстановление сульфатов до H_2S .

Например, в «Грознефти» на вновь забуриваемых скважинах и старых месторождениях, где эксплуатацию осуществляли при помощи законтурной закачки воды в продуктивный пласт, отмечалось наличие в нефти H_2S (до 6 %), где ранее он не содержался. Аналогичная картина наблюдается на Усинском нефтяном месторождении ТПНГП, где содержание H_2S в добываемой нефти после 25-30 лет эксплуатации составляло 71,4 мг/л [157]. При этом первоначально H_2S в нефти не содержался. Все это обусловлено тем, что вода с бактериями и микроорганизмами поступала в продуктивные пласты при закачке для поддержания пластового давления (ППД), где происходило их размножение и появление биогенного сероводорода.

Наиболее благоприятными условиями для сульфатредукции в нефтяных пластах являются температура 35-40°C, присутствие углеводородокисляющих бактерий и наличие достаточного количества сульфатов. С увеличением обводненности, количества CO_2 и СВБ создаются все условия для роста аварийности трубопроводов систем нефтесбора и ППД [79].

Процессы активной жизнедеятельности СВБ катализируются ионами железа, поэтому наиболее благоприятные условия для образования адгезионных форм бактерий формируются в

системе подготовки нефти и утилизации сточных вод. Кроме резкого увеличения скорости коррозии, под биоценозом неизбежно происходит активный процесс наводороживания металла, что приводит к его хрупкости и еще быстрее выводит из строя стенку трубы или емкости [83]. Например, в стерильной среде, содержащей до 500 мг/л сероводорода, скорость коррозии низка из-за пассивации поверхности (образуется пленка сульфида железа), а при заражении СВБ защитная пленка разрыхляется, и скорость коррозии резко возрастает [82]. Это обусловлено образованием на поверхности металла колоний микроорганизмов, которые выделяют концентрированный сероводород, усиливают электрохимическую коррозию и изолируют поверхность металла от воздействия обычных ингибиторов коррозии.

Исследования, проведенные на месторождениях ООО «Лукойл-Коми» [222], позволили установить скорости коррозии стали при бактериальном воздействии, которые составляют в системе поддержания пластового давления (ППД) до 3,5 мм/год, а в скважине до 25-30 мм/год.

В процессе эксплуатации скважин, даже при отсутствии сероводорода в пластовых флюидах, в зараженных микрофлорой коллекторах неизбежно увеличивается концентрация H_2S , что приводит к скрытой коррозии цементного камня и обсадных труб, а при нарушении их герметичности – межпластовым и заколонным перетокам. Все это необходимо учитывать при выборе цемента и обсадных труб при строительстве скважин, но известен и другой способ решения этой проблемы – подбор химического состава и стерилизация технологических жидкостей специальными реагентами, называемыми бактерицидами.

В зарубежной практике уже в 60-х годах прошлого столетия для предотвращения заражения пласта микроорганизмами стали применяться химические реагенты, обладающие бактерицидным действием: пиримидины, фенолы, нитропарафины.

В РФ работы по изучению и обнаружению пластов, зараженных СВБ, закономерностей протекания микробиологических процессов, поиску новых эффективных бактерицидов и проведению опытно-промысловых испытаний начались в 70-80-х годах прошлого столетия.

Несмотря на широкий круг соединений для защиты от биоповреждений в различных отраслях, в нефтяной промышленности ассортимент применяемых бактерицидов ограничен. Из отечественных бактерицидов широкое применение в нефтедобыче нашли реагенты серий СНПХ и ЛПЭ, которые позволили повысить добычу нефти, снизить обводненность и концентрацию H_2S в добываемой продукции, подавить жизнедеятельность бактерий в продуктивных пластах, снизить аварийность в трубопроводах и системах ППД в объединениях: «Татнефть», «Башнефть», «Коминнефть», «Нижневартовскнефтегаз» и др. [83, 186, 213 и др.].

Исследования, проведенные в «БашНИПИнефть» [76], показали, что обработка бурового раствора бактерицидом серии ЛПЭ приводит к подавлению сульфатовосстанавливающих и целлюлозоразлагающих бактерий, снижению концентрации H_2S , улучшению смазочных и

триботехнических свойств, повышению структурно-реологических показателей промывочной жидкости. Поэтому бактерицид ЛПЭ был рекомендован как нейтрализатор сероводорода.

Сравнительные испытания, проведенные в ОАО «АЗГП» (Альметьевский завод глинопорошка) [84] показали, что обработка глинистого и биополимерного буровых растворов бактерицидом ЛПЭ в количестве 0,05 % позволяет стабилизировать параметры промывочных жидкостей во времени и увеличить время ферментативной деструкции с 14 до 30 суток. Аналогичные исследования с другими бактерицидами (катамин и СНПХ) не позволили обеспечить эффективного стабилизирующего действия на параметры буровых растворов. В процессе проведения исследований установлено снижение величины рН бурового раствора с 8,2-7,3 до 6,9-6,0, что препятствует применению бактерицида ЛПЭ в щелочных средах.

В работах [118, 158, 217] предлагается в качестве бактерицидов использовать широкий класс органических и неорганических соединений или их смеси. Использование четвертичных аммонийных солей (ЧАС) [167, 168] и их синтезированных смесей [9, 144, 166, 174] обеспечивает не только подавление роста и «уничтожение» бактерий и микроорганизмов, но и эффективную защиту оборудования от сероводородной коррозии. Значительную эффективность проявляют бактерициды, в структуру которых входят атомы серы [8, 11, 116, 164, 165, 185, 223]. Имеются данные об использовании в качестве бактерицидов нефтепродуктов или отходов переработки нефти, содержащих ароматические углеводороды [6, 7, 14, 163, 175], в том числе H_2S , выделенный из попутных газов, для синтеза биоцида [25, 26].

На основании проведенного анализа можно заключить, что буровой раствор следует обрабатывать бактерицидом с целью нейтрализации бактерий и повышения ферментативной устойчивости высокомолекулярных соединений (ВМС) к деструкции. В настоящее время отечественными учеными разработано большое количество эффективных бактерицидов, испытанных в лабораторных и промысловых условиях, пригодных для нефтегазодобычи. Однако, бактерициды, которые можно было бы применять при бурении в высокощелочных буровых растворах для предупреждения их деструкции, отечественной промышленностью выпускаются в ограниченных количествах по причине отсутствия эффективных разработок в этой области.

Из зарубежных бактерицидов можно отметить: Aldacide G, Vacban III, Biocide, M-I Cide, Petro Cide и другие, которые предназначены для борьбы с ростом бактерий и предупреждения ферментативной деструкции ВМС. Однако, данные о влиянии бактерицидов на устойчивость ВМС к микробиологической деструкции (эффективности применения) в технической литературе отсутствуют, что требует проведения серии экспериментов и позволит предупредить образование биогенного сероводорода, негативно влияющего как на технологические жидкости, так и на бурильный инструмент и оборудование.

В качестве бактерицидов обычно используют хлорную известь, хлористые и хлорированные соединения, формалин, формальдегид, фенол, катапин (катамин), фунгициды (гербициды), диалкиламины, растворители и другие токсичные вещества, а также их производные, которыми непосредственно обрабатываются технологические жидкости (буровые растворы). Основными недостатками применяемых бактерицидов являются:

- низкая активность и избирательность в отношении определенных бактерий и микроорганизмов, а также их привыкание к определенному составу, что, естественно, требует либо увеличения концентрации реагента, либо разработку новых видов и типов бактерицидов (в обоих случаях происходит удорожание буровых работ);

- непродолжительное действие бактерицидов, что снижает технологические свойства бурового раствора и требует дополнительных обработок, способствуя увеличению затрат на строительство скважин;

- многие бактерицидные добавки для эффективного подавления роста бактерий в буровых растворах требуют высоких концентраций, что приводит к росту материальных затрат;

- абсолютное большинство бактерицидов относятся к токсическим веществам, что требует применения специальных методов утилизации промывочных жидкостей, которые повышают общую стоимость буровых работ.

В итоге, применение бактерицидов экономически и экологически не всегда оправдано и эффективно. Поэтому требуется исследовать и оценить целесообразность (необходимость) использования бактерицидов в рецептурах буровых растворов.

1.3.2 Буровые растворы для бурения в условиях сероводородной агрессии

Достаточно распространенным способом нейтрализации сероводорода является поддержание высокой щелочности бурового раствора [36, 194 и др.]. При высокой концентрации гидроксида натрия сероводород нейтрализуется по схеме:



На рисунке 1.1 показано соотношение между содержанием сероводорода, гидросульфид-иона и сульфид-иона в буровом растворе в зависимости от величины pH. При $\text{pH} \geq 9,5$ будут преобладать ионы HS^- и S^{2-} , которые содержатся в жидкости в виде растворимых солей, имеющих низкую токсичность. Однако нет никаких гарантий, что щелочность бурового раствора, особенно в зоне поступления газа, будет достаточной для нейтрализации всего поступающего сероводорода.

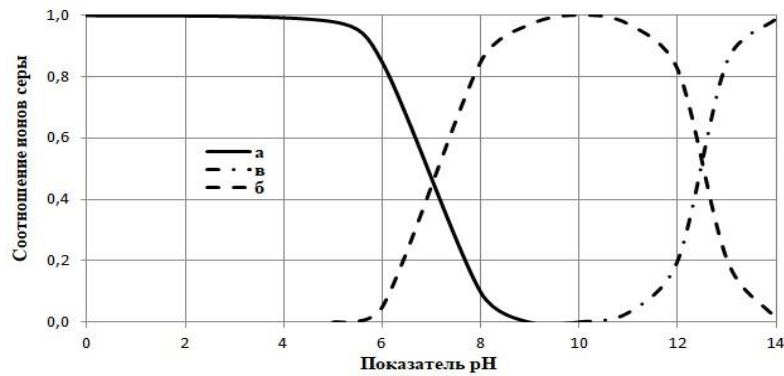


Рисунок 1.1 – Зависимость соотношения ионов серы в буровом растворе от величины pH (а – H_2S ; б – HS^- ; в – S^{2-})

В настоящее время для условий сероводородной агрессии известны различные рецептуры буровых растворов, в том числе высокощелочных, в которых в качестве регулятора показателя pH используется NaOH. Одной из первых отечественных промывочных жидкостей для условий Астраханского ГКМ (АГКМ), содержащего H_2S , является лигносульфонатный буровой раствор (глинопорошок, КССБ, хромпик, NaOH, Т-66, магнетит). Сейчас на АГКМ применяют поликатионный буровой раствор (Каттбур) и меловой сероводородстойкий буровой раствор с нейтрализаторами H_2S (ЖС-7 или MnO_2 , ZnO_2 , Т-92, сидерит) и бактерицидом (ИКБАК). Объединение «Краснодарнефтегаз» предлагает для бурения в условиях сероводородной агрессии применять минерализованные буровые растворы (NaCl, окзил, КМЦ-85/500, хромпик, NaOH, барит и магнетит). С. А. Рябоконь [193] указывает на перспективность вскрытия пластов, содержащих H_2S , гидрогелевым буровым раствором с конденсированной твердой фазой. А. И. Пеньков предлагает высокощелочной безглинистый ингибирующий хлоркалийевый буровой раствор (ХВ-Полимер, Na_2CO_3 , NaOH, KCl, ЭКОПАК-R, ЭКОПАК-SL, ИКДЕФОМ, ИКЛИГ-2, ИКМАК, ЖС-7, барит, ИККОР-S, ИКЛУБ). Основным недостатком данных промывочных растворов является многокомпонентность, в том числе использование бактерицидов, ингибиторов и нейтрализаторов H_2S , что, естественно, ведет к увеличению стоимости буровых работ. Кроме этого, вызывает сомнение возможность эффективного использования этих буровых растворов в сероводородсодержащих высокопроницаемых пластах, характерных для ТПНГП, даже с использованием кольматантов.

Согласно исследованиям [208] вскрытие интервалов высокопроницаемых отложений с возникновением полных поглощений необходимо рассматривать как высокочемкостные и перспективные флюидонасыщенные объекты. Автор [208] приводит множество примеров, когда при возникновении полных поглощений в высокопроницаемых пластах, в дальнейшем при проведении определенных технологических операций (СПО, несвоевременный долив скважины и др.) были отмечены проявления и скважины были переведены в эксплуатацию. Действительно, флюидонасыщенный пласт представляет собой горные породы, способные

вмещать в себя различные флюиды и отдавать их в процессе разработки месторождения. Согласно исследованиям [138, 160 и др.] барьерная рифовая система прослеживается через всю территорию ТПНГП, поэтому необходимо при вскрытии высокопроницаемых (рифогенных) отложений исключить необратимое загрязнение потенциально продуктивных горизонтов при профилактике дифференциальных прихватов, предупреждении и ликвидации поглощений.

На Узеньском месторождении в интервале 60-130 м, сложенным трещиноватыми известняками, наблюдались поглощения бурового раствора с падением уровня и выделением сероводорода на устье скважины. Уфимский нефтяной институт и Узеньское УБР предложили и опробовали интересную технологию, которая заключалась в следующем. Бурение поглощающего интервала осуществлялось без выхода циркуляции на поверхность с использованием технической воды с добавлением 0,1-0,2 % хлорного железа. Дополнительно с устья кольцевое пространство орошалось технической водой с содержанием 0,2-0,4 % хлорного железа. В целом, это позволило одновременно исключить поступление сероводорода в скважину и закольматировать поглощающий пласт продуктами реакции H_2S и хлорного железа. Основной недостаток технологии – применение хлорида железа, который можно использовать только при бурении с использованием технической воды из-за его коагулирующего действия на глинистые буровые растворы, но идея самого метода, позволяющего одновременно нейтрализовать H_2S и кольматировать проницаемые отложения продуктами реакции сероводорода и химического агента, заслуживает внимания и дальнейшего исследования.

В работе [193] указывается, что направление и скорость реакции сероводорода и химических реагентов в значительной степени зависит от природы дисперсионной среды. Поэтому автор работы [193] считает, что в условиях сероводородной агрессии наиболее приемлемым является известково-битумный раствор (ИБР). Т. П. Шерман, Ю. П. Христенко, В. С. Дерр и Л. А. Харламова считают, что в ИБР сероводород и углекислый газ связывает гидроксид кальция (гашеная известь). Несмотря на эффективность применения ИБР, применение растворов на углеводородной основе в настоящее время по ряду причин ограничено, но стоит отметить эффективность нейтрализации сероводорода гашеной известью.

Наряду с использованием буровых растворов с высоким показателем рН большое распространение в условиях сероводородной агрессии получили реагенты-нейтрализаторы H_2S , добавляемые непосредственно в промывочную жидкость. Несмотря на значительное число исследований в этой области, проблема интенсификации процесса связывания сероводорода в буровых растворах продолжает оставаться актуальной.

Согласно [32] нейтрализаторы H_2S распределяются на следующие группы:

1. Карбонаты тяжелых металлов.
2. Оксиды железа.

3. Водорастворимые соли тяжелых металлов.
4. Реагенты окислители.
5. Органические реагенты.

Карбонаты тяжелых металлов как нейтрализаторы H_2S начали использовать еще с середины прошлого столетия. По комплексу нейтрализующих сероводород факторов наиболее целесообразными оказались карбонаты меди, цинка (Mil-Gart, Baracor) и железа (сидерит). Карбонат меди не нашел широкого применения в практике ведения буровых работ по причине интенсификации коррозии стали продуктами реакции с сероводородом. Карбонат цинка эффективен при удалении небольших количеств сульфидов из буровых растворов с высоким показателем pH и не увеличивает скорость коррозии стали, но оказывает коагулирующее воздействие на промывочные жидкости. Сидерит (карбонат железа) [13, 121 и др.] при взаимодействии с H_2S сохраняет приемлемые для практики бурения структурно-механические свойства бурового раствора, практически не обладает ферромагнитными свойствами, имеет невысокую стоимость и недефицитен. Основной недостаток – малая поглощательная способность, но, благодаря комплексному действию сидерита (нейтрализатор и утяжелитель), при бурении поддерживается постоянная готовность раствора к возможному проявлению H_2S .

Оксиды железа (гидраты железа) используются для нейтрализации сероводорода уже более 100 лет. К этой группе относятся реагенты на базе гематита и магнетита (ЖС-7, Ironite Sponge, СНУД, пористый магнетит, ЖРК, Икимсо-ТМ и др.). Реагент ЖС-7 (железный сурик), разработанный «ВолгоградНИПИнефть», имеет высокую поглощательную способность H_2S , но оказывает коагулирующее воздействие на глинистые буровые растворы, особенно неингибированные. Ironite Sponge (губчатое железо), разработанный в США, в кислой среде (pH < 7) более эффективен, чем другие оксиды железа (ЖС-7, СНУД, сидерит, гематит), но при увеличении показателя pH раствора с 4 до 9 поглощательная способность реагента снижается в 20 раз. Сероводород нейтрализующая утяжеляющая добавка (СНУД) [203], разработанная во «ВНИИКРнефть», как нейтрализатор сероводорода уступает ЖС-7, Ironite Sponge, ВНИИТЬ-1, но вторая функция реагента (утяжеление раствора) позволяет не только повысить плотность до 2000-2200 кг/м³, но и увеличить поглощательную способность бурового раствора. Основной недостаток СНУД – снижение нейтрализующей H_2S способности в 5 раз при увеличении показателя pH с 4 до 7. Пористый магнетит [203] имеет довольно высокую поглощательную способность и уступает лишь Ironite Sponge и ВНИИТЬ-1, но обладает низкой скоростью нейтрализации H_2S , которая продолжает замедляться с ростом величины водородного показателя. Железородный титаномангнетитовый концентрат (ЖРК) обладает высокой кислоторастворимостью, но оказывает негативное влияние на реологические свойства промывочных суспензий (сильное загущение раствора). Икимсо-ТМ отличается от ЖРК

наличием апатита, который в оптимальной концентрации исключает загущение раствора, но с увеличением величины рН среды поглотительная способность реагента резко уменьшается.

Водорастворимые соли тяжелых металлов (хлориды железа, цинка и др.) имеют узкую область применения из-за их коагулирующего действия на буровые растворы, невозможностью получения достаточно высокой концентрации этих солей и обратимостью реакции с H_2S . Поэтому соли тяжелых металлов рекомендуют использовать только при бурении с использованием технической воды.

Реагенты-окислители как нейтрализаторы H_2S применяются достаточно давно. К наиболее эффективным нейтрализаторам этой группы относятся: перекись водорода, хроматы цинка, техническая двуокись марганца (ВНИИТЬ-1). Основным недостатком – деструкция органических реагентов, особенно при высокой температуре, в результате чего повышается показатель фильтрации и снижается величина рН буровых растворов.

Органические реагенты-нейтрализаторы (Т-66, Т-80, пириновые огарки, сульфидан и др.) используются как нейтрализаторы сероводорода с конца прошлого столетия и отличаются относительно низкой поглотительной способностью. Реагент Т-66 (Т-80), разработанный в Уфимском нефтяном институте, нейтрализует сероводород, улучшает смазывающие свойства технической воды, является эффективным пеногасителем и ингибитором коррозии после взаимодействия с H_2S , особенно при увеличении температуры в кислой среде. Основными недостатками реагента Т-66 (Т-80) являются малая поглотительная активность, которая протекает только в кислой среде (рН=3-5). Однако, учитывая полифункциональность Т-66 (Т-80), он может использоваться как вспомогательный нейтрализатор H_2S . Пириновые огарки (ПО) [182] наиболее эффективны в кислой среде (рН < 7), обладают малой поглотительной способностью, уступая Ironite Sponge, ВНИИТЬ-1 и ЖС-7. Сульфидан (ТУ 113-04-04-188-83) [151], разработанный в «БашНИПИнефть», обладает нейтрализующими и бактерицидными свойствами, обеспечивая стабильность фильтрационной и вязкостной характеристик промывочной жидкости в течение 28 суток.

В АО «ВНИИГРИ» проведены исследования по изучению степени связывания H_2S различными нейтрализаторами. В результате установлено, что реакционная способность большинства поглотителей H_2S зависит от величины рН раствора, при повышении которой от 4 до 11 наблюдается снижение поглотительной способности нейтрализаторов H_2S в следующей последовательности (по убыванию): ВНИИТЬ-1 > ПО > ЖС-7 > Ironite Sponge > магнетит. Обработка бурового раствора глиной в количестве 10 % способствует еще большему снижению нейтрализующей способности [192]. По данным [193] присутствие в буровом растворе карбоксиметилцеллюлозы (КМЦ), хлорида натрия (NaCl) и глины снижает скорость реакции H_2S с магнетитом в среднем на 45 %, с Ironite Sponge – на 58,5 %, в результате чего требуется

увеличивать концентрацию нейтрализаторов. В итоге, в настоящее время довольно затруднительно выбрать какой-либо один «идеальный» поглотитель H_2S , позволяющий эффективно нейтрализовывать сероводород, особенно в щелочных средах.

Эффективность отдельных нейтрализаторов сероводорода в зависимости от величины рН бурового раствора представлена в таблице 1.12 [194].

Таблица 1.12 – Эффективность нейтрализаторов H_2S в зависимости от величины рН

Наименование нейтрализатора	Поглотительная способность нейтрализатора (мг/г) при рН			
	4,0	7,0	8,0	9,0
1	2	3	4	5
Ironite Sponge	661	90	–	31
Гематит	–	–	–	29
ЖС-7	287	140	–	55
Оксид цинка	128	35	29	46
ВНИИТЬ-1	523	–	–	313

Многообразие разработанных реагентов-нейтрализаторов в РФ и за рубежом указывает, с одной стороны, на значительную потребность в надежных реагентах при ведении буровых работ, а с другой – на недостаточное соответствие существующих реагентов современным требованиям технологии бурения в условиях сероводородной агрессии. Практически ни один из известных в настоящее время нейтрализаторов не удовлетворяет в полной мере всем требованиям, предъявляемым к ним технологий и экономикой бурения. Поэтому многие исследователи рекомендуют комбинировать различные реагенты-нейтрализаторы, которые эффективны при разных показателях рН бурового раствора. Например, в зарубежной практике ведения буровых работ [233] широко используется комбинация основного карбоната цинка (щелочная среда) и Ironite Sponge (кислая среда). С. А. Рябоконт [193] рекомендует вместо дорогостоящего реагента Ironite Sponge использовать утяжелитель на основе оксида железа (магнетит). При величине рН бурового раствора меньше 7 нейтрализующую H_2S функцию выполняет магнетит, а при больше 7 – карбонат цинка. В целом, применение двух нейтрализаторов безопаснее в условиях сероводородной агрессии, но увеличивает материалоемкость промывочной жидкости, а, следовательно, стоимость буровых работ. Поэтому не решает в полной мере проблему эффективной нейтрализации сероводорода.

Проведенный анализ позволил установить, что разработка новых реагентов с высокой химической активностью по отношению к сероводороду и хорошей совместимостью с буровыми растворами, образующих стабильные продукты при взаимодействии с H_2S , имеющих достаточно широкую сырьевую базу и недорогостоящих, на ближайший период, по-видимому, не является реальной задачей. Поэтому основное внимание должно быть сосредоточено на более рациональном использовании имеющихся реагентов и разработке рецептур эффективных буровых растворов для бурения скважин в условиях сероводородной агрессии.

В итоге, в настоящее время выбор состава бурового раствора в условиях сероводородной агрессии сводится к обработке подходящей по свойствам промывочной жидкости бактерицидом, нейтрализатором сероводорода, ингибитором коррозии, а также кольматантами, смазочными добавками и другими технологическими реагентами в случае необходимости, чего явно недостаточно для качественной проводки скважин в сероводородсодержащих высокопроницаемых горных породах, характерных для ТПНПП. Во-первых, повышается многокомпонентность раствора и стоимость строительства скважин. Во-вторых, в настоящее время отсутствует эффективный реагент-поглотитель H_2S , способный полностью и в короткие сроки нейтрализовывать сероводород.

1.3.3 Влияние сероводорода и технологических жидкостей на интенсивность коррозии бурильного инструмента

Бурение и эксплуатация скважин в условиях сероводородной агрессии сопровождается интенсивной коррозией бурильного инструмента и бурового оборудования.

Немаловажное влияние на интенсивность коррозии в условиях сероводородной агрессии оказывает температура среды, но мнения ученых в решении этого вопроса неоднозначны. Например, исследования, проведенные в США фирмой «Shell Oil», показали, что присутствие H_2S в буровом растворе при температуре 65-90°C не вызывает коррозии и не приводит к охрупчиванию металла. В работах [148, 242, 248], наоборот, указывается, что процесс коррозии стали в присутствии сероводорода ускоряется при изменении температуры от 23 до 82°C, а с превышением 82°C уменьшаются скорость проникновения атомов водорода в металл оборудования и действие реакций.

Для безопасной работы бурильного инструмента в сероводородных средах предприятия разрабатывают коррозионностойкие марки сталей. Например, фирма «Mannetsman» (ФРГ) разработала легированную сталь AF-22, включающую добавки хрома, никеля и молибдена [54]. Благодаря легирующим добавкам и микроструктуре аустенито-ферритная сталь AF-22 обладает высокой устойчивостью к коррозионному растрескиванию под действием H_2S . Аналогичную двойную структуру имеет сталь, выплавленная дуплекс-процессом, SAF 2205 фирмы «Сандвик». В работах [63, 230] представлен широкий ряд типовых нержавеющей коррозионностойких сталей, приемлемых для прямого контакта с сернистой средой.

На основании многочисленных исследований [36, 120, 125, 195 и др.] и практического опыта установлено, что в условиях сероводородной агрессии необходимо применять мягкие и

пластичные стали. Например, на Тенгизском месторождении применяли коррозионностойкие обсадные трубы SM-90 SSU, в продуктивном пласте – перфорированные нержавеющие трубы SM-2035-110U [24], а при освоении и добыче – колонну НКТ из стали марки SM-90SS с резьбовыми соединениями VAM [63]. При креплении скважин на Баяндыском месторождении ТПНПП ООО «Лукойл-Коми» использует обсадные трубы из стали марок C90 или 90SS.

Присутствие сероводорода в буровом растворе предъявляет особые требования к противовыбросовому оборудованию (ПВО), которое в зависимости от параметров и коррозионной активности скважинной среды изготавливается коррозионностойким [210].

В условиях сероводородной агрессии многие исследователи [41, 57, 70, 139, 146, 196] рекомендуют применять защитные покрытия, повышающие устойчивость сталей к коррозионно-активным средам. Однако в процессе строительства скважин при выполнении различных технологических операций бурильный инструмент подвержен воздействию растягивающих, сжимающих и крутильных нагрузок и ударов, которые могут существенно нарушить целостность защитного покрытия. Поэтому использование защитных покрытий в бурении не нашло широкого применения.

Потери от коррозии металлов в настоящее время чрезвычайно велики [140]. Широкое применение в отечественной практике в сероводородсодержащих средах получили ингибиторы коррозии: АНПО, АНП-2, Север-1, И-1-А, И-1-В, в зарубежной – ИККОР, BARAFILM, BARASCAV и др. Промысловый опыт использования ингибиторов свидетельствует о снижении интенсивности коррозии бурильного инструмента, но повышает стоимость буровых работ.

Кислотная среда создает благоприятные условия для растрескивания металла, нейтральная и щелочная среды затрудняют образование трещин, указывая на эффективность использования щелочных технологических жидкостей. Поэтому наиболее простым методом борьбы с коррозией является применение щелочных технологических жидкостей (pH=9-11), благодаря чему во многих скважинах коррозия сохраняется на приемлемом уровне.

В результате в условиях сероводородной агрессии следует применять специальное коррозионностойкое оборудование и инструмент из мягких и пластичных сталей, а также поддерживать щелочную среду в применяемых технологических жидкостях.

В целом, проведенный анализ позволил установить, что применяемые в настоящее время методы борьбы с сероводородной агрессией, в частности: буровые растворы (высокощелочные, лигносульфонатные, минерализованные, гидрогелевые, ингибирующие, известково-битумные и др.), химические агенты для их обработки (бактерициды, нейтрализаторы, ингибиторы), оборудование и инструмент («мягкие» стали, защитные покрытия) не обеспечивают в полной мере качественную и безопасную проводку скважин. Разработка новых рецептур буровых растворов и реагентов с высокой нейтрализующей способностью в настоящее время

маловероятно. Поэтому необходимо более рациональное использование имеющихся реагентов с разработкой рецептуры бурового раствора для строительства скважин в условиях сероводородной агрессии. Значительное влияние на обратимость и скорость реакции сероводорода и компонентов бурового раствора оказывает химическая природа дисперсионной среды, направленная на необходимость увеличения щелочности промывочной жидкости на водной основе с использованием гидроксида кальция (гашеная известь), который одновременно нейтрализует H_2S и кольтматирует проницаемые отложения продуктами реакции с сероводородом в пласте. Все это требует проведения серии активных экспериментов, а именно:

1. Исследование процесса ферментативной деструкции высокомолекулярных соединений и оценка целесообразности использования бактерицидов в буровых растворах.
2. Разработка высокощелочного бурового раствора, обладающего кольтматирующими свойствами, и исследование его свойств.
3. Оценка влияния высокощелочного бурового раствора на интенсивность коррозии бурильного инструмента.

1.4 Кольтматирующие составы для изоляции высокопроницаемых горных пород

Широкое распространение в промысловой практике предупреждения поглощений и дифференциальных прихватов получила кольтматация, эффективность которой зависит от соотношения раскрытости трещин и фракционного состава кольтматанта, а также величины репрессии на проницаемый пласт. Несмотря на значительный объем исследований влияния твердой фазы буровых растворов на проницаемость пород, мнения ученых противоречивы.

Исследования Ф. И. Котяхова, проведенные на образцах прессованного песка проницаемостью сотен и тысяч миллидарси, позволили установить, что глинистые частицы проникают в поровые каналы смоделированного коллектора на глубину 45 см. Эксперименты В. Ф. Роджерса [190] показывают, что при проницаемости до 200 мД и малых перепадах давления (0,7 МПа) возможно проникновение глинистых частиц на глубину 2-3 см.

В работе [61] указывается на возможность ликвидации малоинтенсивных поглощений (до $5 \text{ м}^3/\text{ч}$) с помощью гидродинамической (струйной) кольтматации, формирующей низкопроницаемый кольтматационный экран, который позволил повысить индексы поглощения на 0,002-0,003 МПа/м на Оренбургском НГКМ. Для повышения эффективности струйной кольтматации в буровой раствор рекомендуется добавлять кольтматант в количестве 0,5-1,5 % при содержании твердой фазы в промывочной жидкости менее 20 % [61, 191, 205 и др.]. В

качестве кольматанта предлагается использовать наполнитель из набухающего материала [61, 150] или частицы шлама различного фракционного состава [190].

В итоге, в подавляющем большинстве случаев оптимальные результаты процесса кольматации при углублении скважины могут быть получены при использовании гетерогенных смесей, включающих кольматанты различных размеров, форм и свойств. С практической точки зрения выбор закупоривающих материалов и их фракционного состава ограничивается материалами, которые при добавлении к буровому раствору могут прокачиваться буровыми насосами через бурильные трубы, забойный двигатель и промывочные отверстия долота.

В работе [61] показано эффективное применение химической кольматации карбонатных коллекторов (пористость – 10,4-18,6 %, проницаемость – $0,91-41,6 \cdot 10^6 \text{ м}^2$) мощностью 5-38 м на Оренбургском НГКМ. В качестве кольматирующей жидкости использовался раствор кислых солей объемом 1,5-2,8 м³, способный при взаимодействии с карбонатной породой скелета коллектора (карбонат кальция) образовывать осадки, закупоривающие поровое пространство. Кольматацию карбонатных газоносных коллекторов осуществляли в течение 6-8 часов при избыточном давлении на устье от 10,5 до 12,5 МПа. После кольматации бурение осуществлялось при депрессии на пласт от 0,6 до 6,6 МПа с газопоказаниями от 0,3 до 1,5 %.

Для кольматации терригенных коллекторов в работе [61] предлагается двухрастворный метод химической кольматации, который основан на реакции взаимодействия закачиваемых растворов электролитов с пластовыми водами, содержащими соли двухвалентных металлов. В качестве первого раствора используется раствор жидкого стекла, второго – серноокислый алюминий. При промысловой апробации химической кольматации терригенных коллекторов декольматация водоносного пласта не была достигнута при создании депрессии до 25 МПа.

В работе [72] предлагается использовать механическую кольматацию с помощью шламowego калибратора, разработанного в ОАО «СевКавНИПИГаз», который в процессе бурения затирает частицы шлама в пустоты породы на глубину 10-15 мм, снижая ее проницаемость. Промысловые испытания (ПО «Кавказтрансгаз», «Приполярбурггаз») подтвердили эффективность калибратора, который устанавливается непосредственно над долотом, но при современном уровне развития буровых работ возникает ограничение по его использованию в отдельных типах компоновок (набор угла, РУС и др.).

Достаточно распространенным методом ликвидации поглощений является намыв наполнителей (кольматантов). По данным М. В. Курочкина закупорка каналов наполнителями используется в 90 % случаев при ликвидации поглощений буровых растворов как в РФ, так и за рубежом. Способ заключается в закупоривании поровых каналов и трещин материалами, доставляемыми в зону поглощения различными технологическими жидкостями. В зависимости от размера пор и трещин подбирают соответствующий наполнитель. Однако определение

размеров пор и трещин представляет собой значительные трудности, поэтому выбор размера и вида наполнителей на практике носит субъективный характер.

В России разработаны и применяются различные наполнители [15, 21, 80, 87, 115, 124, 157, 201, 227 и др.], при добавлении которых к технологическим жидкостям возрастает их закупоривающая способность, что способствует уменьшению расхода раствора и материалов для их приготовления, а также сокращению затрат времени на изоляционные работы. В качестве наполнителей в РФ используют отходы промышленного производства.

За рубежом около 60 фирм изготавливают более 500 наименований наполнителей различных типов и фракционных составов. При этом большинство наполнителей представляют собой композиции различных материалов под фирменными названиями (Kwik-Seal, EZ-Plug и др.) [228, 232, 237, 252 и др.]. Композиции наполнителей, по мнению большинства ученых и практических работников, более эффективно кольматируют зону поглощения.

Достоинствами способа намыва наполнителей является его простота, возможность использования недефицитных материалов. К существенным недостаткам способа относятся:

- большие затраты времени и трудоемкость процесса;
- низкое содержание наполнителей в тампонажных смесях (6-15 %);
- вследствие неоднородности получаемых тампонажных смесей, невозможности контроля и регулирования содержания наполнителей в процессе намыва создаются пробки в местах сужения, что снижает эффективность работ, приводит к непроизводительным затратам и отрицательным результатам;

- ограниченность применения крупных наполнителей (более 20 мм) в зависимости от применяемых технических средств (цементировочных агрегатов и буровых насосов).

В последние годы достаточно широкое применение в технологии кольматации проницаемых горных пород нашли кольматирующие вязкоупругие полимерные составы, которые затвердевают в порах и трещинах осложненного интервала скважины.

А. В. Липатов, Д. С. Алябьев, В. В. Живаева (ФГБОУ ВО «СГТУ») [127, 128] разработали вязкоупругий состав (ВУС) с отвердителем для повышения качества кольматации трещин в скважине. В состав ВУС входили водные растворы полиакриламида (ПАА) и карбоксилметилцеллюлозы (КМЦ), а в качестве отвердителя использовался технический раствор ацетата хрома и технический формалин. Для усиления кольматирующей способности ВУС приготавливался на базе биополимерного бурового раствора на основе ксантановой смолы с добавкой кольматанта (CaCO_3). В качестве отвердителя применялся раствор хлорида хрома.

На предприятии ОАО «Гипровостокнефть» разработаны весьма эффективные смеси на основе полимеров (например, ПАА) и сшивателей (типа хромокалиевых квасцов). Подобную смесь на основе гидрофобной буферной жидкости и сшивателя, при добавлении которого

раствор становится резиноподобным через 2-3 часа, успешно применяло ООО БСК «Ринако» при ликвидации частичных поглощений на Усинском месторождении (ТПНГП) [42]. Однако при ликвидации полных поглощений на Усинском и Ярегском месторождениях ТПНГП положительного эффекта достичь не удалось. В состав смеси входили: буферно-полимерная смесь (БПС), фибра базальтовая, хромкалиевые квасцы (сшиватель) и ПАВ.

Ю. В. Фефелов, О. В. Гаршина, Н. В. Шахарова и др. (ПермьНИПИнефть) разработали способ бурения скважин, в том числе горизонтальных, в условиях поглощающих горизонтов (РФ № 2421592) [173] с использованием гелеобразующего комплекса (гуаровая камедь (полимер), реоксан Г, диэтиленгликоль, тиатанат триэтанолamina (сшиватель), кальций хлористый технический, магний хлористый кристаллический, техническая вода). Указанный способ позволяет кольматировать как неосложненные, так и осложненные поглощением интервалы бурения буровым раствором (техническая вода, безглинистый или глинистый буровой раствор) на водной основе с добавлением в него гелеобразующего комплекса.

Вязкоупругие составы [42, 127, 128, 173] позволяют эффективно кольматировать проницаемые горные породы, но отсутствие коррозионной устойчивости (стабильности) по отношению к H_2S затрудняет их использование в условиях сероводородной агрессии.

Постоянные поиски эффективных способов изоляции поглощающих пластов в различных геолого-технических условиях проводки скважин привели к разработке большого числа тампонажных смесей и паст [55, 115, 124, 137, 153, 154, 157, 176, 227 и др.].

В условиях поглощений довольно часто используют быстросхватывающие смеси (БСС) на основе различных цементов с добавкой ускорителя сроков схватывания и наполнителей. Получаемые БСС обладают достаточно высокой закупоривающей способностью [80, 124, 227].

Эффективным материалом для изоляции зон поглощений является гипс и его производные. Основным положительным качеством этих вяжущих является высокая скорость нарастания прочности камня, недостатком – разрушение гипсового кольца в относительно короткие сроки, что связано с большой проницаемостью получаемого камня. Низкую проницаемость и достаточную прочность имеет гипсоцементный камень, получаемый из раствора равных весовых частей цемента и гипса с добавлением замедлителя.

Одним из способов изоляции поглощающих горизонтов является применение сухих тампонажных составов, которые опускают в скважину в водонепроницаемых контейнерах (мешочках) диаметром, близким к диаметру колонковой трубы, и затворяют пластовой водой или промывочной жидкостью в процессе их разрушения буровым снарядом. Использование сухих тампонажных составов получило в практике название способа «сухого тампониования».

Для ликвидации поглощений в условиях большого раскрытия трещин рекомендуют использовать битумы в чистом виде или в смесях с другими веществами (парафин, цемент,

песок, глина и др.). Добавление наполнителей в битум уменьшает растекаемость смеси по поглощающим каналам, сокращает расход, улучшает разбуживаемость битумной пробки.

Для изоляции каналов высокоинтенсивных поглощений в настоящее время применяют специальные смеси и пасты: глинолатексную, цементно-глинистую, соляро-бentonитовую, метасоцементную, гипаноцементную, полимерцементную и др. [61, 115, 124, 157 и др.], но многообразие горно-геологических условий и фильтрационно-емкостных характеристик пластов затрудняет их повсеместное использование.

При изоляции поглощений используют смеси с относительно высокими структурно-механическими свойствами (СМС), такие как метасоцементная и гидролизованная полиакриламидцементная пасты, которые получают путем впрыскивания раствора метаса или полиакриламида (ПАА) в цементную суспензию и закачивают по буровым трубам или по стволу скважины под давлением. Основные недостатки паст связаны с низкой степенью перемешивания в потоке, высокой плотностью, низкой кольматирующей способностью, широкой вариацией пластической прочности (1,5-5,5 кПа), не обеспечивающей заданные СМС.

Разработаны рецептуры и технология получения гелевых систем, как без использования наполнителей, так и с ними. Последние могут быть получены и доставлены в трубы с помощью автобетонокомплекса (АБК), что, естественно, потребует дополнительные временные и материальные затраты. Несмотря на ограниченность использования АБК, его применение для приготовления и закачки в буровые трубы высокоструктурированных тампонажных смесей с высоким содержанием наполнителей позволило повысить эффективность изоляционных работ [183]. В 1988-1990 г.г. в ОАО «Самаранефтегаз» из 33-х зон поглощений положительный результат был получен в 20 (60 %).

Ряд исследователей рекомендует использовать совместно цементные растворы с буферными тампонами, которые апробированы при ликвидации поглощений на Оренбургском НГКМ и Царичанской площади [59, 60, 171]. Выбор буферного тампона определяется типом поглощающего коллектора, что затрудняет их повсеместное использование.

Использование тампонажных растворов, смесей и паст способствовало в ряде случаев ликвидации полных поглощений, но имеет ряд существенных недостатков.

1. Используемые тампонажные смеси и пасты проникают в первую очередь в высокопроницаемые каналы поглощающего пласта, а низкопроницаемые поры и трещины остаются не изолированными, по которым в дальнейшем возможно поглощение.

2. Под действием сил гравитации тампонажные смеси и пасты в период затвердевания занимают «донное» (нижнее) положение в трещинах и порах пласта, в результате чего полной изоляции поглощающего пласта не наблюдается.

3. Значительные затраты времени (приготовление смеси, ее закачка, ОЗЦ и др.).

4. Отсутствие ферментативной стабильности в условиях сероводородной агрессии.

5. Возможность изменения параметров тампонажных смесей и паст при их смешении с буровым раствором и пластовыми водами.

В целом, установлено, что наиболее эффективными кольматирующими свойствами обладают полимерные вязкоупругие составы (ВУС). Основным недостатком ВУС является отсутствие коррозионной устойчивости компонентов к сероводородной агрессии. Поэтому необходимо разработать вязкоупругую кольматирующую смесь, включающую известные, доступные и малотоксичные химические агенты и отвечающую ряду требований, в частности:

1. Смесь должна обладать достаточной подвижностью при транспортировке к высокопроницаемой зоне, принимать форму (сечение) проницаемого пространства кольматируемого пласта и переходить в гелеобразное состояние (затвердевать) в покое.

2. Состав должен обеспечивать качественную изоляцию высокопроницаемых отложений и обладать коррозионной устойчивостью (стабильностью) по отношению к сероводороду.

1.5 Буферные жидкости для повышения качества цементирования

Одной из основных причин низкого качества цементирования обсадных колонн является недостаточная герметичность зацементированного кольцевого пространства. Для улучшения качества цементирования необходимо использовать буферные жидкости, которые выполняют ряд важных функций, в частности:

- предупреждение загрязнения бурового и тампонажного растворов на их границе раздела, а также недопущение образования вязких труднопрокачиваемых смесей;
- очистка застойных зон скважины от остатков бурового раствора;
- кольматация проницаемых отложений;
- смывание, разрушение и удаление фильтрационной корки со стенок скважины и бурового раствора, оставшегося на внешней поверхности обсадных труб, для улучшения адгезионного сцепления цементного камня с породой и обсадной колонной.

Исследованию буферных жидкостей при цементировании скважин посвящены работы Ф.А. Агзамова, М.О. Ашрафьяна, А.И. Булатова, И.В. Грязнова, А.М. Лихущина, Г.Н. Лышко и др., которыми разработан целый ряд различных типов буферных жидкостей.

Техническая вода является самой дешевой и доступной буферной жидкостью, предотвращает коагуляцию бурового раствора и снижает его вязкость [18, 30, 32 и др.]. Эффективность отмывания корки возрастает с увеличением длительности воздействия потока

воды и ее обработки ПАВ [3]. Основным недостатком воды является возможность использования только в устойчивых породах, которые не набухают и не растворяются в ней.

Вязкоупругие составы (ВУС) – это водные растворы высокомолекулярных соединений, которые обеспечивают эффективное вытеснение бурового раствора из различных сужений и каверн ствола скважины [4, 18, 23, 34, 170, 180 и др.].

Эрозионная буферная жидкость применяется при цементировании скважин, стволы которых имеют большие каверны и стенки сложены глинистыми породами [18, 132, 133 и др.].

Утяжеленные буферные жидкости применяют для разделения буровых и тампонажных растворов повышенной плотности и при опасности возникновения ГНВП или осыпей и обвалов стенок скважины в процессе цементирования [18, 30, 32, 129, 206, 207, 249 и др.].

Кислотные и щелочные растворы предназначены для удаления фильтрационной корки и гелеобразного бурового раствора из застойных зон и с целью улучшения контакта цементного камня с породой и обсадной колонной [18, 129 и др.]. Обычно используются водные растворы соляной кислоты (10-15 %), каустической или кальцинированной соды (5 %), сульфата алюминия (3-10 %) и др. Основной недостаток – агрессивность по отношению к обсадной колонне и оборудованию, поэтому требуется применение ингибитора.

Нефть и нефтепродукты используют в основном для вытеснения буровых растворов на углеводородной основе [18, 129 и др.].

Солевые растворы способствуют качественному вытеснению бурового раствора из ствола скважины и допускают возможность использования в больших объемах без риска опасного уменьшения гидростатического давления [18, 30, 32, 34, 129, 134, 141 и др.].

Комбинированные системы состоят из двух или трех буферных жидкостей (пачек) различного действия [18, 30, 32 и др.]. Например, при креплении скважин на месторождениях ТПНГП в качестве первой буферной жидкости используют отмывающий состав (НТФ) для удаления глинистой корки, второй пачки – высоковязкий состав (КМЦ) для вытеснения бурового раствора из ствола скважины, третьей – тампонажную смесь при повышенном водоцементном отношении для обеспечения лучшего контакта с цементом [142]. В работе [126] предлагается использовать многофункциональную буферную жидкость (Пат. 2102581 РФ), включающую две порции: высокоструктурированную вязкопластичную для замещения бурового раствора в скважине и низковязкую кислого или щелочного характера для вымывания (смывания) остатков бурового раствора с поверхности горных пород.

Использование различных типов буферных жидкостей не всегда приводит к желаемому результату, особенно в сложных горно-геологических условиях. Тем не менее, буферные жидкости до настоящего времени остаются наиболее распространенным и действенным методом качественной подготовки ствола скважины к цементированию.

Общеизвестно, что состав фильтрационной корки зависит от типа бурового раствора и содержания коллоидного компонента. Наиболее тонкая и прочная фильтрационная корка формируется при использовании без- и малоглинистых полимерных растворов, которую проблематично разрушить механическим способом и вязкоупругими смесями, что приводит к пониженному адгезионному сцеплению камня со стенками скважины. Обработка бурового раствора химическими реагентами акрилового (полиакриламида, полиакрилонитрола) или полисахаридного (биополимеры, целлюлоза и др.) ряда приводит к аналогичным результатам.

Анализ опыта крепления показывает, что фильтрация буферной жидкости через закольматированную зону приводит к изменению ее структуры за счет гидрофобизации твердой глинистой фазы и изменения свойств химических реагентов, входящих в состав бурового раствора. Поэтому практически все буферные жидкости в той или иной степени оказывают положительное воздействие на призабойную зону пласта (ПЗП).

Анализ вопроса качественного заполнения заколонного пространства тампонажным составом показывает, что повышение коэффициента вытеснения бурового раствора тампонажным достигается при турбулентном режиме течения [18, 126 и др.]. Поэтому в промысловой практике в большинстве случаев стремятся достичь турбулентного режима путем увеличения скорости восходящего потока в затрубье.

Промысловый опыт крепления показывает, что в рамках одной буровой компании применяют, как правило, один и тот же способ подготовки ствола скважины к цементированию (буферная жидкость неизменна) без учета характера химической обработки промывочной жидкости и состава тампонажного раствора. В итоге, использование одной буферной жидкости может оказаться малоэффективно. Поэтому требуется разработать multifunctionальную буферную жидкость с использованием доступных реагентов, способную смывать и удалять со стенок скважины фильтрационную корку, вытеснять и замещать буровой раствор в стволе скважины, кольматировать высокопроницаемые пласты, содержащие сероводород, и повышать прочность адгезионного сцепления цементного камня с горными породами и обсадной колонной.

1.6 Тампонажные растворы и смеси

Анализ промысловых данных и ряда научных исследований [1, 24, 29, 31, 33, 64, 67, 86, 123, 155, 177 и др.] показывает, что тампонажный камень в условиях сероводородной агрессии подвергается интенсивной коррозии. Дело в том, что сероводородная кислота нейтрализует

гидроксильные группы, которые являются носителями вяжущих свойств цементного камня, взаимодействует с ионами кальция с образованием сульфидов кальция (CaS или $\text{Ca}(\text{HS})_2$), из которых последний хорошо растворим в воде и может вымываться из пор камня при контакте с пластовыми водами, способными его растворять. Весьма энергично H_2S реагирует с ионами железа, образуя малорастворимый в воде сульфид железа (FeS), который кристаллизуется с увеличением объема, что с течением времени приводит к расслоению и разрушению тампонажного камня. Реагирует сероводород и с соединениями алюминия с образованием склонного к гидролизу сульфида алюминия.

Исследования, проведенные МИНГ им. И.М. Губкина, показали, что обычные тампонажные цементы в пластовых условиях Оренбургского ГКМ при концентрации H_2S до 2 % об. полностью разрушались в течение 3 месяцев. Увеличение концентрации сероводорода до 7 % об. (Жаназольское, Карачаганское месторождения и др.) и до 25 % об. (Астраханское, Тенгизское месторождения и др.) исключает применение традиционных тампонажных материалов в условиях сероводородной агрессии.

Значительный вклад в исследование процессов коррозии цементного камня в условиях сероводородной агрессии внесли ученые: Ф.А. Агзамов, Е.О. Барбакадзе, Г.А. Белоусов, В.Ф. Будников, А.И. Булатов, Р.А. Гасумов, О.И. Грачева, В.С. Данюшевский, К.А. Джабаров, Н.Х. Каримов, В.М. Кравцов, Я.М. Курбанов, М.Р. Мавлютов, П.П. Макаренко, Д.Ф. Новохатский, В.П. Овчинников, Д.В. Орешкин, А.А. Перейма, А.П. Тарнавский и многие другие, которые исследовали основные фазы и фазовые новообразования различных тампонажных цементов и смесей. Полученные учеными результаты представляют высокую ценность и значимость, но они не позволяют дать точный и однозначный ответ на вопрос об эффективности применения того или иного тампонажного цемента в конкретных горно-геологических условиях.

О. И. Грачева и Е. О. Барбакадзе исследовали влияние агрегатного состояния и смесей H_2S на портландцементы различного состава. Исследования показали, что насыщенные сероводородом водные растворы менее агрессивны, чем влажный газообразный H_2S . При этом наиболее агрессивными оказались смеси сероводорода и углеводородов, что впоследствии подтверждено специалистами Уфимского нефтяного института (В. М. Кравцов и др.).

В работе [29] приведены результаты исследований о поведении отдельных клинкерных минералов и портландцемента в среде газообразного сероводорода. Результаты исследований показали низкую стойкость всех клинкерных минералов и портландцемента в среде газообразного сероводорода, что было подтверждено в Уфимском нефтяном институте (М. Р. Мавлютов и др.). Также заметно корродировали образцы из портландцементов различного состава (39-68 % алита, 10-38 % белита, 3-14 % трехкальциевого алюмината и 7-15 % четырехкальциевого алюмоферрита) и в водных растворах сероводорода.

В работе [123] исследовалась стойкость трех образцов вяжущих: портландцемента, гранулированных шлаков и известково-кремнеземистой смеси (ИКС). В результате установлено, что портландцемент значительно устойчивее в водных растворах сероводорода, чем шлаковые вяжущие и ИКС, стойкость которых приблизительно одинакова.

Ученые «БашНИПИнефть» исследовали образцы портландцемента с добавками и без них, глиноземистого цемента, смесей портландцемента с глиноземистым цементом и смолоцемента в пластовой воде, содержащей H_2S . В результате установлено, что наибольшей устойчивостью к сероводороду обладают смолоцементы и портландцементы без добавок.

А. Я. Липовецкий указывал, что для повышения коррозионной стойкости цементного камня в пластовых водах, содержащих H_2S , необходимо добавлять в цемент до 50 % бентонита. Естественно, эта рекомендация вызывает сомнение, т. к. добавка бентонита снижает прочность камня по сравнению с камнем, полученным из «чистого» цемента, что подтверждается рядом ученых. Например, Р. М. Клявин показал, что добавка в цемент бентонита свыше 15 % вызывает интенсивное разрушение камня в пластовой сульфатно-сульфидной воде.

В работе [177] в условиях сероводородной агрессии предлагается использовать цемент марки ПЦТ-I-100 с добавками ЦПУ (циклонная пыль-унос) и сидеритовой руды. Смесь рекомендуется использовать при концентрациях H_2S до 5 % об. и температурах 75-150°C.

В работе [69] предлагается использовать сульфатостойкий портландцемент марки ПЦТ II-СС-100 с добавками к жидкости затворения (воде) 0,5 % КМЦ и 5 % РДН-У. Реагент-пластификатор РДН-У (реагент для добычи нефти универсальный) представляет собой водный раствор натриевых солей моно- и дикарбоновых кислот, вступающих в реакцию обмена с ионами кальция и другими компонентами цементного раствора с образованием органоминеральных соединений, заполняющих поровое пространство тампонажного камня. Согласно ряду исследований прочность сульфатостойких цементов в сероводородной среде недостаточна и коррозионные процессы в цементном камне лишь замедляются, но не прекращаются полностью. По-видимому, применение сульфатостойких портландцементов оправдано и возможно в пластах с малым содержанием H_2S . Например, ООО «Лукойл-Коми» на месторождениях ТПНГП применяет сульфатостойкий цемент марки ПЦТ I-G СС-1 для крепления скважин в коррозионно-активных средах (H_2S до 18,5 % об.).

«ВолгоградНИПИнефть» рекомендует в условиях сероводородной агрессии применять органоминеральные тампонажные растворы (ОМТР). В качестве органической составляющей применяется реагент Т-66, а минеральной – портландцемент.

В работе [24] представлены результаты применения на Тенгизском месторождении цемента марки ШПЦС-120, который затворялся эмульсией, включающей воду, ПАВ (сульфонол), флотореагент Т-66 и регулятор сроков загустевания [12]. Плотность тампонажной

смеси регулировалась добавками барита при пониженном водосмесевом отношении (0,35-0,40). Добавление Т-66 и ПАВ в жидкость затворения повышает коррозионную стойкость камня за счет заполнения его межзерновых пор эмульсией после гидратации цемента [24]. На Тенгизском месторождении также использовались цементы ЦТУК-120-1 и ЦТУК-120-2.

Утяжеленный коррозионностойкий тампонажный цемент ЦТУК-120 разработан во «ВНИИКРнефть», предназначен для цементирования скважин с АВПД в условиях сероводородной агрессии ($T = 80-150^{\circ}\text{C}$) и представляет собой смесь барита, кварца и шлака. Исследования [29] показали, что камень из цемента ЦТУК-120 по коррозионной стойкости в 3 раза превышает ближайший аналог – цемент марки УШЦ-120. В условиях сероводородной агрессии с АНПД «ВНИИКРнефть» разработал облегченные цементы ОШЦ и ЦТОК.

В работе [29] указывается, что в условиях сероводородной агрессии необходимо применять низкоосновные тампонажные материалы. Наибольший интерес с этой точки зрения представляют вяжущие «ВНИИКРнефть»: ШПЦС-200, УШЦ-200, ЦТУК-200. Высокой стойкостью в подобных условиях обладает также глиноземистый цемент.

В. С. Данюшевский и А. П. Тарнавский [67] оценивали коррозионную стойкость различных тампонажных материалов под воздействием газообразного сероводорода. В результате проведенных исследований авторы рекомендуют в условиях сероводородной агрессии использовать цементы, которые обеспечивают получение продуктов гидратации, не содержащих свободного гидроксида кальция – глиноземистый цемент, жидкое стекло и шлакопесчаные смеси. К аналогичным выводам пришли Н. А. Иванова, Д. Ф. Новохатский и другие ученые, которые рекомендуют применять шлакопесчаные и цементно-шлакопесчаные смеси, а также А. М. Кузнецов – глиноземистый цемент.

Пригодность шлаков для цементирования скважин достаточно подробно рассмотрена в работе Д. Ф. Новохатского [149]. Выявлено, что камень на шлаковой основе при атмосферном давлении в диапазоне температур $75^{\circ}-150^{\circ}\text{C}$ медленно набирает незначительную прочность и проницаемость $1,85 \cdot 10^{-13} \text{ м}^2$. При температурах более 150°C процессы твердения шлаков интенсифицируются с образованием в составе продуктов твердения камня низкоосновных гидросиликатов кальция, обеспечивающих его физико-механические характеристики.

А. А. Перейма и Ю. И. Петраков [155, 177] разработали составы тампонажных растворов (НКИ, НП), которые рекомендованы для условий Астраханского ГКМ и состоят из смеси высокожелезистого никелевого шлака (86,3 %), известняка (5,1 %) и портландцемента (8,6 %). Повышенные сроки твердения и использование инертного наполнителя (известняк) вряд ли обеспечат коррозионную стойкость цементного камня в агрессивной среде. Согласно [24, 29] цементы, изготовленные из шлаков никелевых заводов, с добавками портландцемента и без них имели меньшую прочность камня, чем образцы ШПЦС-120.

Сероводород разрушает не только тампонажный камень, но и металл обсадных колонн. Поэтому многие исследователи предлагают при наличии агрессивных сред добавлять в тампонажный раствор ингибиторы. А. А. Перейма и Ю. И. Петраков предложили использовать в качестве ингибиторов азотосодержащие органические соединения: катапин, уротропин, формальдегид, АНП-2, Dodigen и Dodilube [155, 177]. Согласно исследованиям Ш. М. Рахимбаева органические соединения, содержащие аминогруппы, не оказывают положительного влияния на параметры цементного камня, а такие добавки, как этаноламины, тормозят гидратацию силикатов кальция и снижают коррозионную стойкость камня. Поэтому в большинстве случаев эти добавки вряд ли могут повысить коррозионную стойкость камня в условиях сероводородной агрессии. По-видимому, критерием практической пригодности ингибиторов может служить прежде всего защитный эффект по отношению к стали и отсутствие их негативного влияния на технологические свойства тампонажного раствора и камня. В результате А. А. Перейма и Ю. И. Петраков [155, 177] рекомендовали использовать в качестве ингибиторов реагенты ДС-1 и ВФПМ, представляющие собой катионно-активные водорастворимые полиэлектролиты. Установлено, что добавка ингибитора в количестве 3 % от массы цемента повышает коррозионную стойкость портландцемента, ШПЦС-120 и ШПЦС-200 в среде сероводорода. Положительное влияние ингибитора на стойкость цементного камня обусловлено высокой дозировкой и повышенной вязкостью добавки, благодаря чему она тормозила внутридиффузионные процессы переноса агрессивной среды в порах камня [29].

Проведенный анализ позволил установить, что из тампонажных цементов, устойчивых к сероводородной агрессии, можно выделить: бездобавочный портландцемент, глиноземистый цемент, коррозионностойкие материалы облегченные (ЦТОК) и утяжеленные (ЦТУК), шлакопесчаные смеси совместного помола (ШПЦС, УШЦ, ОШЦ). Возможно использование сульфатостойкого портландцемента ПЦТ I-G (I-H) СС-1. В результате проектируемая рецептура тампонажной смеси должна обеспечивать формирование устойчивых фазовых новообразований, обладающих коррозионной стойкостью к H_2S , и иметь минимально возможную плотность для снижения гидродинамической составляющей на высокопроницаемые пласты с целью качественного цементирования в условиях сероводородной агрессии ТПНПП.

В итоге, установлено, что применяемые в условиях сероводородной агрессии буровые технологические жидкости недостаточно эффективны, т. к. не обеспечивают качественного бурения и крепления сероводородсодержащих высокопроницаемых горных пород. В результате требуется разработка комплекса технологических жидкостей (буровой, буферной и тампонажные растворы), обладающих ферментативной устойчивостью (стабильностью) к H_2S и повышенными кольматирующими свойствами, для повышения качества проводки скважин в условиях сероводородной агрессии [38].

Выводы

1. Строительство скважин в высокопроницаемых отложениях, вмещающих сероводород, сопровождается негативным влиянием H_2S и возникновением сопутствующих осложнений: поглощений и дифференциальных прихватов. Основными причинами их возникновения являются проницаемость горных пород, перепад давления в системе «скважина-пласт», свойства и параметры технологических жидкостей. Применение стандартных (традиционных) методов предупреждения и ликвидации этих осложнений и аварий малоэффективно.

2. Установлено, что применяемые буровые технологические жидкости не достаточно эффективны, т. к. не способны одновременно противостоять сероводородной агрессии и кольматировать высокопроницаемые пласты. Этот факт предопределяет необходимость разработки комплекса технологических жидкостей (буровой, буферный и тампонажный растворы) с использованием доступных химических реагентов, обладающих ферментативной устойчивостью (стабильностью) к H_2S и повышенными кольматирующими свойствами, для повышения качества строительства скважин в условиях сероводородной агрессии.

3. Для качественного изучения и разработки буровых технологических жидкостей с целью повышения качества бурения и крепления сероводородсодержащих высокопроницаемых пород необходимо проведение исследований с использованием сертифицированного оборудования, способного моделировать скважинные условия (давление и температура), в соответствии с действующими нормативными документами, инструкциями, регламентами, ГОСТ, ОСТ и ТУ.

4. Установлено, что на обратимость и скорость реакции сероводорода и компонентов технологических жидкостей оказывает химическая природа дисперсионной среды, направленная на необходимость увеличения щелочности среды гидроксидом кальция, превращающим сероводород в относительно безвредные соединения и кольматирующим высокопроницаемые отложения продуктами реакции с H_2S в пласте.

5. Необходимо исследовать процесс ферментативной деструкции высокомолекулярных соединений и оценить целесообразность и эффективность использования бактерицидов в буровых промывочных жидкостях.

2 Анализ и обоснование методов проведения экспериментальных исследований буровых технологических жидкостей

Обоснование методов исследований обеспечит качественное и достоверное проведение экспериментов согласно действующим нормативным методам, стандартам и инструкциям и предоставит возможность разработки буровых технологических жидкостей для повышения качества бурения и крепления высокопроницаемых отложений, вмещающих сероводород.

2.1 ГОСТы и регламенты

Анализ действующих нормативных методов и стандартов (раздел 1.2) позволил определить наиболее приемлемые для условий диссертационного исследования с целью качественной и достоверной оценки параметров технологических жидкостей.

Оценка основных свойств буровых промывочных жидкостей (плотность, фильтрация, толщина фильтрационной корки, реологические параметры, водородный показатель) производилась в соответствии с действующими нормативными стандартами: ГОСТ 33213-2014 (ISO 10414-1:2008), ГОСТ 33697-2015 (ISO 10414-2:2011) и РД-39-00147001-773-2004.

Время ферментативной деструкции буровых растворов оценивалось по интенсивности изменения (снижения) показателя pH [113, 147 и др.], который определялся согласно ГОСТ 33213-2014. С увеличением щелочности среды эффективность применения отдельных полимерных соединений снижается, поэтому дополнительно контролировались реологические параметры согласно ГОСТ 33213-2014, ГОСТ 33697-2015, РД-39-00147001-773-2004.

Прихватаопасность бурового раствора и реагентов для его обработки определялась согласно РД-39-00147001-773-2004 (приложение 11).

Оценка адгезионных характеристик буровых технологических жидкостей проводилась согласно методике, разработанной Р. Г. Ахмадеевым и И. В. Куваевым (RU 1772699).

Показатель липкости (коэффициент трения) фильтрационной корки бурового раствора и химических агентов (смазочных добавок) для его обработки определялся в соответствии с требованиями ГОСТ 33213-2014 (приложение ДБ).

Для оценки интенсивности коррозии образцов труб и ферментативной устойчивости буровых растворов использовалась герметичная емкость (эксикатор) с технологической жидкостью или флюидом, насыщенным сероводородом [100].

Кольматирующая способность буровых технологических жидкостей оценивалась в соответствии с требованиями ГОСТ 33213-2014 (приложение J), ГОСТ 33696-2015 и ГОСТ 33697-2015 (приложение L).

Исследование моющей способности буферных жидкостей осуществлялось с помощью фильтр-пресса фирмы «OFITE» согласно ГОСТ 33213-2014 (ГОСТ 33697-2015), лабораторной мешалки с регулируемой частотой вращения и весов по методике [49, 53, 142].

Оценка основных параметров тампонажного раствора и цементного камня (растекаемость, плотность, водоотделение, время загустевания, сроки схватывания, прочность при изгибе и на сжатие) осуществлялась в соответствии с действующими нормативными документами: ГОСТ 26798.1-96, ГОСТ 26798.2-96 и ГОСТ 310.3.

Коррозионная стойкость цементного камня оценивалась с помощью коэффициента коррозионной стойкости (ККС), который представляет собой отношение предела прочности образцов, твердевших в агрессивной среде, к пределу прочности одновременно испытанных контрольных образцов [64]. В качестве агрессивной среды использовалась нефть, насыщенная сероводородом, в герметичной установке.

Исследование физико-механических параметров цементного камня (пористость, проницаемость, продольные и поперечные скорости распространения упругих акустических волн, удельное электрическое сопротивление) осуществлялось с применением стандартных методик исследования керна в соответствии с требованиями ТУ 4317-002-64359939-2012, ГОСТ 21153.7-75 и ГОСТ 25494-82.

Суффозионная устойчивость (показатель тампонирующей способности) оценивалась согласно методике, разработанной О.К. Ангелопуло, В.С. Данюшевским и др. [10].

Прочность контакта (адгезионного сцепления) цементного камня с ограничивающими поверхностями определялась методом выдавливания цилиндрического образца (втулки) из стальной обоймы [126, 206].

Использование представленных нормативных методов, стандартов и инструкций обеспечило качественную и достоверную оценку параметров технологических жидкостей.

2.2 Приборы и оборудование

При проведении исследований по оценке параметров буровых растворов использовалось сертифицированное оборудование (таблица 2.1), технические характеристики которого представлены в таблице 2.2.

Таблица 2.1 – Приборы для определения параметров буровых растворов (БР)

Параметр, единица измерения	Стандарт	Прибор	Точность измерения
1	2	3	4
Плотность, г/см ³ (кг/м ³)	ГОСТ 33213-2014	Рычажные весы ВРП-1	0,01 г/см ³ (10 кг/м ³)
Условная вязкость, с		Вискозиметр для БР	1 с
Статическое напряжение сдвига, Па		Вискозиметр OFITE-900	1 Па
Динамическое напряжение сдвига, Па		Вискозиметр OFITE-900	1 Па
Пластическая вязкость, мПа•с		Вискозиметр OFITE-900	1 мПа•с
Эффективная вязкость, мПа•с		Вискозиметр OFITE-900	1 мПа•с
Фильтрация, см ³ /30 мин.		Фильтр-пресс OFITE	0,1 см ³
Толщина фильтрационной корки, мм		Фильтр-пресс OFITE	1 мм
Показатель pH		pH-метр Seven Go SG2	0,1 pH

Таблица 2.2 – Основные технические характеристики приборов

№ п/п	Наименование приборов	Основные технические характеристики приборов
1	2	3
1	Весы рычажные-плотномер ВРП-1	- диапазон верхней шкалы – от 0,8 до 1,6 г/см ³ ; - диапазон нижней шкалы – от 1,6 до 2,6 г/см ³ ; - точность измерения – 0,01 г/см ³ .
2	Вискозиметр для бурового раствора	- время истечения 500 см ³ воды (постоянная вискозиметра) – 15 с; - точность постоянной вискозиметра – ± 1 с; - объем воронки вискозиметра – 700 см ³ ; - объем мерной кружки вискозиметра – 500 см ³ .
3	Вискозиметр OFITE-900	- скорость вращения двигателя – 600,300,200,100,60,30,20,10,6,3,2,1 мин ⁻¹ ; - точность установки скоростей – 0,001 мин ⁻¹ ; - диапазон скоростей сдвига – 0,01-1700 с ⁻¹ ; - нагревательный стакан – максимальная температура 88°C; - испытание в авторежиме по стандарту API.
4	Фильтр-пресс OFITE	- зона фильтрации – 4580 ± 60 мм ³ ; - точность измерения объема фильтрата – 0,1 см ³ .
5	pH-метр Seven Go SG2	- диапазон измерения pH – 0,00...14,00; - диапазон измерения температуры – от -5 до +105°C; - разрешающая способность – 0,01 pH и 0,1°C.

Оборудование (таблицы 2.1, 2.2) соответствует требованиям действующих нормативных документов (ГОСТ 33213-2014, ГОСТ 33697-2015, РД-39-00147001-773-2004) и использовалось для измерения параметров буровых промывочных растворов.

Для оценки времени ферментативной деструкции использовались комбинированный анализатор Seven Go SG2 (рисунок 2.1), вальцовая печь OFITE (USA, Patent № 4667843) с ячейками «старения» (рисунок 2.2) и вискозиметр OFITE-900.

Вальцовая печь OFITE (USA, Patent № 4667843) и ячейки «старения» позволили смоделировать скважинные условия бурения и оценить влияние температуры и давления на интенсивность деструкции высокомолекулярных соединений и полимерных композиций. Комбинированный анализатор Seven Go SG2 и вискозиметр OFITE-900 позволили измерить величину pH, температуру и реологические параметры буровых растворов (полимерных композиций) во время проведения экспериментов. Основные технические характеристики анализатора и вискозиметра представлены в таблице 2.2.

Прихватаопасность оценивалась прихватомером Sticking Tester (США) (рисунок 2.3) с помощью коэффициента потенциального прихвата (момент страгивания), который согласно РД-39-00147001-773-2004 (приложение 11) рассчитывался по формуле (1.6). Порядок работы осуществлялся в соответствии с руководством пользователя «Прибор для испытания на прихват под действием перепада давления. Изделие № 150-50».



Рисунок 2.1 – Анализатор комбинированный (рН-метр) Seven Go SG2



Рисунок 2.2 – Вальцовая печь фирмы «OFITE» с ячейками «старения»



Рисунок 2.3 – Прибор для испытания на прихват Sticking Tester (США)

Для оценки адгезионных характеристик технологических жидкостей использовался стандартный прибор СНС-2 (рисунок 2.4) с внутренними гладким и гофрированным цилиндрами (рисунок 2.5). Толщина пристенного слоя оценивалась в соответствии с инструкцией по оценке адгезионных свойств технологических жидкостей (RU 1772699). Оценка интенсивности адгезионного взаимодействия осуществлялась по формулам (1.10)-(1.13).



Рисунок 2.4 – Прибор СНС-2 для определения адгезионных свойств технологических жидкостей



Рисунок 2.5 – Внутренние цилиндры СНС-2 с различными поверхностями (слева-направо: стальной гофрированный, стальной гладкий, алюминиевый гладкий)

Коэффициент трения (показатель липкости) фильтрационной корки оценивался прибором КТК-2 (рисунок 2.6) согласно инструкции. Тангенс угла, при котором цилиндр перестает удерживаться на фильтрационной корке, принимался за показатель липкости корки.

Исследование интенсивности коррозии различных сталей и ферментативной устойчивости буровых растворов осуществлялось в герметичной емкости (эксикаторе).

Для оценки кольматирующей способности технологических жидкостей использовался тестер проницаемости (рисунок 2.7) с керамическими фильтрами и образцами керна различной проницаемости. Порядок работы производился согласно инструкции прибора «Тестер проницаемости РРА (№ 171-90)».



Рисунок 2.6 – Прибор КТК-2



Рисунок 2.7 – Тестер проницаемости

При проведении исследований по оценке параметров тампонажных растворов и цементного камня использовалось сертифицированное оборудование (таблица 2.3), технические характеристики которого представлены в таблице 2.4.

Таблица 2.3 – Приборы для определения параметров тампонажных растворов и камня

Параметр	Стандарт	Прибор	Единица измерения	Точность измерения
1	2	3	4	5
Растекаемость	ГОСТ 26798.1-96	Конус АзНИИ	см	1 мм
Плотность	ГОСТ 26798.1-96	Пикнометр	г/см ³	0,01 г/см ³
Время загустевания	ГОСТ 26798.2-96	Консисометр 130НРНТ	мин.	1 мин., 1 Вс
Водоотделение	ГОСТ 26798.2-96	Пробирки и пипетка	мл	0,1 мл
Сроки схватывания	ГОСТ 310.3	Игла Вика	ч.-мин.	10 мин.
Прочность цементного камня	ГОСТ 26798.2-96	Пресс Matest	МПа	0,1 МПа
Температура и давление	ГОСТ 26798.1-96	Автоклав	°С, МПа	± 5°С, ± 15 %
Пористость	ТУ 4317-002-	ПИК-ПП	%	0,1 %
Проницаемость	64359939-2012	ПИК-ПП	мД	0,01 мД
Скорость прохождения волн	ГОСТ 21153.7-75	Ультразвук	м/с	10 м/с
УЭС	ГОСТ 25494-82	ПетроОм	Ом•м	1 Ом•м

Примечание. УЭС - удельное электрическое сопротивление.

Таблица 2.4 – Основные технические характеристики лабораторного оборудования

№ п/п	Наименование прибора	Основные технические характеристики прибора
1	2	3
1	Конус АзНИИ	- форма-конус: высота – 60±0,5 мм, верхний диаметр – 37±0,5 мм, нижний диаметр – 70±0,5 мм. - стекло и измерительный столбик с концентрическими окружностями: минимальный диаметр – 70 мм, максимальный диаметр – 250 мм, цена деления шкалы – 5 мм.
2	Пикнометр и весы	- вместимость – 100±5 см ³ ; - диаметр – 36±0,5 мм; - высота без крышки – 100±1 мм; - высота крышки – 25±1 мм; - диаметр отверстия в крышке – 2±0,5 мм; - погрешность весов – 0,01 г.

Продолжение таблицы 2.4

1	2	3
3	Консистометр (OFITE 130НРНТ)	- частота вращения стакана – 150 мин. ⁻¹ ; - температурный контроллер – цифровой, разрешение 1°C; - максимально допустимая температура – 204,4°C; - максимально допустимое давление – 110,3МПа.
4	Игла Вика	- параметры иглы: длина – 50±1 мм; диаметр – 1,1±0,04 мм; - общая масса перемещающейся части прибора – 300±2 г; - параметры кольца: высота – 40±0,5 мм, верхний диаметр – 65±0,5 мм, нижний диаметр – 75±0,5 мм.
5	Пресс (прибор Matest)	- два режима испытаний – при изгибе цементных балочек 40x40x160 и на сжатие кубов с ребром 40, 50, 70 и 100 мм; - вертикальный просвет между пластинами – до 185 мм; - ход поршня – 45 мм; - класс точности – 1; - электропитание – 230 В / 750 Вт; - предел нагружения – 500±1% кН.
6	Автоклав (OFITE 200НРНТ)	- подача воздуха – 690-1035 кПа; - подача водного охлаждения – 276 кПа; - электропитание – 220 В, 50/60 Гц, 40 А; - промышленный стандарт – АРІ спецификация 10 ASTM standard C-109; - максимально допустимая температура – 400°C; - максимально допустимое давление – 34500 кПа; - вместимость испытательной камеры – 8 образцов.
7	ПИК-ПП	- диапазон показаний коэффициента газопроницаемости – 0,01-10000 мД; - пределы допускаемой относительной погрешности измерений коэффициента газопроницаемости – ±8 %; - диапазон показаний открытой пористости – 0,6-50 %; - пределы допускаемой относительной погрешности измерений открытой пористости – ±6 %.
8	Ультразвук	- рабочая частота прибора – 250 кГц; - размеры прозвучиваемого образца – 15-60 мм длина и 15-50 мм диаметр; - скорость распространения упругих волн – 400-6500 м/с; - время измерения упругих волн с точностью до ±0,1 мкс; - длина образца определяется с точностью до 1 мм; - окончательный результат измерения скорости округляют до 10 м/с.
9	ПетроОм	- диапазон измерения электрического сопротивления – 0,02-10 ⁶ Ом; - время измерения – не более 10 с; - диапазон размеров образца – 10-85 мм длина и 20-103 мм диаметр; - погрешность штангенциркуля не более 0,1 мм; - погрешность весов не более 0,01 г; - эксперимент повторяют 2-8 раз при разнице измерений не более ±5%; - вычисления УЭС с точностью – 1 Ом*м.

Оборудование (таблицы 2.3 и 2.4) соответствует требованиям действующих нормативных документов (ГОСТ 1581-96, ГОСТ 26798.1-96, ГОСТ 26798.2-96, ГОСТ 30515-97, ГОСТ 310.3) и использовалось для измерения параметров тампонажных растворов и камня.

Исследование коррозионной стойкости цементного камня осуществлялось в герметичной установке (рисунок 2.8). Установка состоит из емкости 1 с сульфидом натрия (Na₂S), в которую через трубку 2 при открытом кране 3 поступает соляная кислота (HCl). При взаимодействии с Na₂S образуется сероводород (Na₂S + HCl → H₂S↑ + NaCl), который по трубке 5 при открытом кране 4 поступает в емкость 6 для его взаимодействия с тестируемым объектом.

После добавления расчетного объема соляной кислоты кран 3 закрывается. Емкость 6 плотно закрыта крышкой 7, которая герметизируется парафином. Через трубку 9 при открытом кране 8 выпускается воздух. Для отбора проб используется трубка 11, через которую при открытии крана 10, она поступает в сосуд 12.

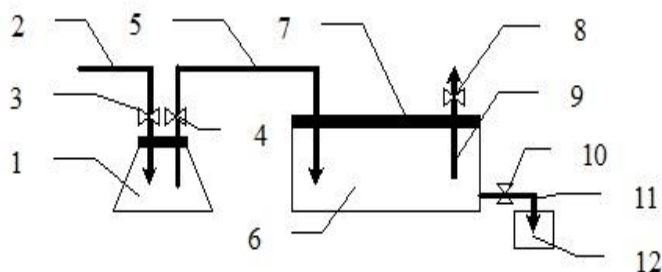


Рисунок 2.8 – Схема герметичной установки

Исследование физико-механических параметров цементного камня производилось с применением методик исследования керна, предусматривающих подготовку специальных образцов в виде бочонков (рисунок 2.9), которые высверливались станком Dayton 17 Drill Press (рисунок 2.10) из стандартных кубиков, изготовленных согласно ГОСТ 26798.2-96.

Оценка пористости и проницаемости цементного камня осуществлялась на анализаторе ПИК-ПП (ТУ 4317-002-64359939-2012) производства ЗАО «Геологика» (рисунок 2.11).

Определение времени прохождения акустических волн осуществлялось прибором Ультразвук (рисунок 2.12) производства ООО «ЭкогеосПром» согласно ГОСТ 21153.7-75.

Для оценки удельного электрического сопротивления (УЭС) образцов использовался прибор ПетроОм (рисунок 2.13) производства ООО «ЭкогеосПром» согласно ГОСТ 25494-82.

Полученные параметры (пористость, проницаемость, время прохождения волн, УЭС) позволили оценить физико-механические свойства камня по формулам (1.17)-(1.22).



Рисунок 2.9 – Высверленные экспериментальные образцы



Рисунок 2.10 – Станок Dayton 17 Drill Press



Рисунок 2.11 – Анализатор ПИК-ПП



Рисунок 2.12 – Прибор Ультразвук



Рисунок 2.13 – Прибор ПетроОм

Суффозионная устойчивость оценивалась с помощью установки для определения показателя тампонирующей способности (рисунок 2.14) [10]. Установка включает: 1 – рабочая камера для цементного раствора; 2 – трубка для слива отфильтрованной жидкости; 3 – фильтр, моделирующий пласт; 4 – сосуд для фильтрующейся жидкости; 5 – трубка для слива лишней фильтрующейся жидкости; 6 – измеритель уровня жидкости в сосуде; 7 – перепускная трубка для сообщения сосуда с рабочей камерой; 8 – кран; 9 – мерный цилиндр для сбора профильтрованной жидкости; 10 – зажимной узел камеры; 11 – стойки для подвешивания рабочей камеры и сосуда. Габариты установки (рисунок 2.13): высота, нижний и верхний диаметры рабочей камеры (X , D и d) – 70, 50 и 30 мм соответственно; конусность камеры – 1:3,5; высота выступающей части перепускной трубки (h) – 20 мм; высота трубки для слива (h_2) – 80 мм; высота фильтрующейся жидкости в сосуде (h_1) изменяется в зависимости от проектируемой аномальности напора столба фильтрующейся жидкости.

Прочность адгезионного сцепления цемента с металлом определялась с помощью пресса и устройства для оценки прочности контакта цементного камня с ограничивающими поверхностями (рисунок 2.15). Исследования проводились с использованием внутренней втулки и внешнего кольца диаметрами соответственно 114,3 и 150,5 мм.

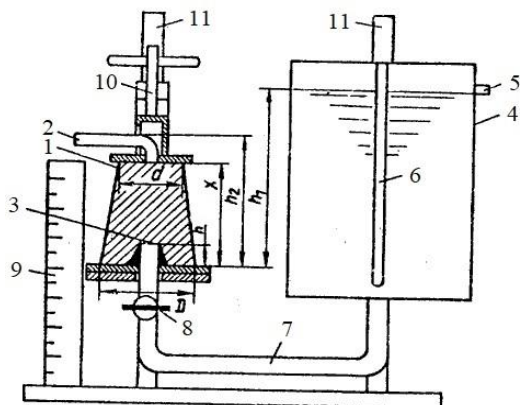


Рисунок 2.14 – Установка для определения показателя тампонирующей способности (суффозионной устойчивости)

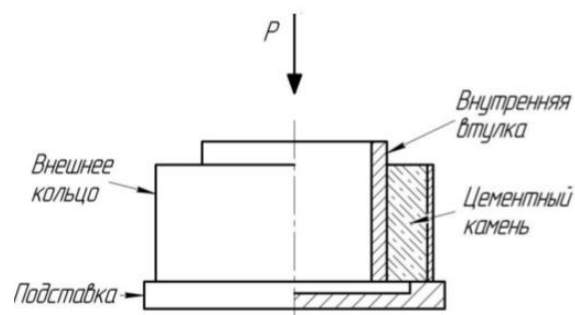


Рисунок 2.15 – Устройство для оценки прочности контакта цементного камня с ограничивающими поверхностями

Применение представленных приборов и оборудования обеспечило достоверную оценку параметров технологических жидкостей в соответствии с действующими нормативными методами, стандартами и инструкциями.

2.3 Экспериментальные исследования

Исследование основных параметров буровых и тампонажных растворов осуществлялось с использованием приборов, представленных в таблицах 2.1 и 2.3, согласно действующих нормативных документов: ГОСТ 33213-2014 (ISO 10414-1:2008), ГОСТ 33697-2015 (ISO 10414-2:2011), ГОСТ 33696-2015 (ISO 10416:2008), РД-39-00147001-773-2004, ГОСТ 1581-96, ГОСТ 26798.1-96, ГОСТ 26798.2-96, ГОСТ 30515-97, ГОСТ 310.3, ISO 10426-1:2000 и ISO 10426-2:2003. Технические характеристики приборов представлены в таблицах 2.2 и 2.4.

Для оценки процесса ферментативной деструкции приготавливались технологические жидкости, включающие ВМС, регулятор щелочности и другие агенты, измерялись их параметры (величина рН, температура, реологические параметры) и переливались в ячейки «старения», в которых при необходимости создавалось давление. Ячейки помещались в вальцовую печь и нагревались до заданной температуры (20, 60 и 100°C). Периодически во время эксперимента ячейки вскрывались и измерялись параметры технологических жидкостей. В качестве регуляторов щелочности применялись гидроксид натрия (NaOH) и оксид кальция (CaO) в различных концентрациях.

Для оценки влияния температуры на показатель рН технологических жидкостей проводились дополнительные эксперименты после вскрытия ячеек, нагретых в вальцовой печи, путем периодического замера показателя рН и температуры исследуемых композиций в процессе их остывания с помощью анализатора Seven Go SG2.

Согласно ряду исследований [36, 63, 193, 194 и др.] в технологических жидкостях, содержащих высокомолекулярные соединения, могут присутствовать как молекулярный H_2S , так и ионы HS^- и S^{2-} в зависимости от величины водородного показателя:

- рН < 7,0 превалирует молекулярный H_2S ;
- рН \approx 9,5 сероводород практически полностью диссоциирует на ионы HS^- ;
- рН \approx 11,0 преобладают ионы HS^- и S^{2-} ;
- рН \approx 12,0 возрастает количество ионов S^{2-} .

Поэтому для детального изучения процесса ферментативной деструкции технологических жидкостей эксперименты проводились с добавками бактерицида и без него при начальных величинах рН, равных 9,5; 11,0 и 12,0.

Исследование ферментативной устойчивости буровых растворов проводилось путем его насыщения сероводородом в герметичной емкости (эксикаторе). До и после проведения эксперимента измерялись параметры исследуемого бурового раствора, на основании которых оценивалась его устойчивость к сероводородной агрессии.

Для оценки показателей прихватоопасности, адгезионного взаимодействия и коэффициента трения использовались современные рецептуры буровых растворов: на углеводородной основе (РУО), полимерглинистый, ингибирующий, высокощелочной.

Изучение основных причин прихватообразования осуществлялось путем определения моментов страгивания (прихватомер), интенсивности адгезионного взаимодействия (СНС-2) и коэффициентов липкости фильтрационных корок (КТК-2) с помощью исследования различных составов буровых растворов при разных перепадах давления и температурах.

Интенсивность коррозии стали исследовалась путем размещения образцов труб в агрессивной и высокощелочной средах в герметичной емкости (эксикаторе) на длительный срок. Образцы труб до и после эксперимента взвешивались с замером их толщины стенок.

Оценка кольматирующей способности технологических жидкостей осуществлялась на тестере проницаемости (рисунок 2.7) при разных температурах и перепадах давления с использованием керамических фильтров и образцов керна различной проницаемости.

Изучение влияния буферных жидкостей на разрушение структуры фильтрационных корок буровых растворов проводилось согласно методике [49, 53, 142].

1. В фильтр-прессе при стандартных условиях формировали фильтрационную корку.
2. Сливали буровой раствор из фильтр-пресса, заполняли его буферной жидкостью и при стандартных условиях оценивали объем отфильтровавшейся жидкости.
3. По оценке интенсивности фильтрации буферной жидкости через сформированную фильтрационную корку выбирали наилучший состав.

Для оценки влияния скорости течения буферного состава на отмывающую способность исследования проводили с использованием лабораторной мешалки с регулируемой частотой вращения и замером массы фильтрационной корки до и после воздействия буферной жидкости.

Коррозионная стойкость цементного камня оценивалась с помощью коэффициента коррозионной стойкости (ККС), который определялся как отношение прочности тестируемых образцов к прочности контрольных образцов. Тестируемые образцы помещали в герметичную установку с нефтью, насыщенной H_2S до и после ее герметизации, контрольные – в сосуд с технической водой. Через равные промежутки времени определяли прочность тестируемых и контрольных образцов. Цементный камень считался коррозионностойким при $ККС \geq 0,85$.

Физико-механические параметры цементного камня определялись с помощью методик исследования керна согласно ТУ 4317-002-64359939-2012, ГОСТ 21153.7-75 и ГОСТ 25494-82. Методика предусматривает изготовление специальных образцов в виде бочонков 30x50 мм (рисунок 2.9). С помощью анализатора, приборов Ультразвук и ПетроОм оценивались физико-механические параметры цемента. В качестве результирующих параметров принималось среднеарифметическое значение 3-х наиболее близких величин 4-х испытанных образцов.

Суффозионная устойчивость оценивалась с помощью установки для определения показателя тампонирующей способности (рисунок 2.14) [10]. В сосуд 4 при закрытом кране 8 с помощью измерителя уровня 6 устанавливалась высота фильтрующейся жидкости (h_1) в зависимости от проектируемой аномальности. Приготовленная тампонажная смесь заливалась в рабочую камеру 1, герметизировалась узлом 10 и открывался кран 8. По тенденции (увеличение или уменьшение) расхода или скорости потока жидкости через трубку 2 в мерный цилиндр 9 определялся характер процесса фильтрации через цементный раствор в камере 1. Увеличение скорости потока свидетельствовало о фильтрационном разрушении цементной структуры, а уменьшение – об отсутствии разрушения. Наибольшая величина аномальности, при которой фильтрационное разрушение структуры не наблюдалось, принималась за показатель тампонирующей способности. Основные параметры установки (рисунок 2.14) и экспериментов представлены в таблице 2.5.

Таблица 2.5 – Основные параметры установки и экспериментов

Диаметр камеры, мм		Высота камеры X, мм	Высота h (h_2), мм	h / X	Конусность камеры	Высота h_1 , мм	Аномальность напора
низ	верх						
1	2	3	4	5	6	7	8
50	30	70	20 (80)	0,285	1 : 3,5	85	1,08
						90	1,17
						95	1,25
						100	1,33
						105	1,42
						110	1,50

Прочность сцепления цемента с металлом определялась с помощью устройства для оценки прочности контакта цементного камня с ограничивающими поверхностями (рисунок 2.15). Между двумя кольцами труб диаметрами 114,3 и 150,5 мм заливалась тампонажная смесь. Через двое суток твердения внутренняя втулка выдавливалась с помощью прессы. Прочность сцепления камня с сопрягающими поверхностями определялась по формуле (1.23).

Установленный порядок проведения экспериментов согласно действующим нормативным стандартам обеспечил качественное и достоверное проведение исследований.

2.4 Моделирование процессов и параметров технологических жидкостей

Целью моделирования в диссертационной работе является установление количественных связей между рассматриваемыми факторами для внедрения результатов исследования в практику ведения буровых работ.

В результате проведенных экспериментов смоделированы отдельные физико-химические процессы и установлены:

- квадратичная зависимость $pH = pH_0 - 0,0029 \cdot t^2 - 0,0332 \cdot t$, оценивающая текущую величину pH высокощелочного бурового раствора от его начального значения pH_0 и времени t при температуре $100^\circ C$;

- двухфакторная статистическая связь $pH = pH_0 - 0,034 \cdot t - 0,0083 \cdot T$, прогнозирующая изменение параметра pH высокощелочного бурового раствора в функции времени t его циркуляции в диапазоне температур T $20-100^\circ C$ и известной начальной величине pH_0 ;

- двухфакторная статистическая зависимость $t = 0,326 \cdot \Delta P + 3,443 \cdot k - 1,490$, моделирующая время кольматации t высокопроницаемых отложений в функции проницаемости k среды при перепаде давления ΔP ;

- функциональные зависимости для оценки физико-механических свойств цементного камня (пористость, проницаемость, прочность, скорости распространения упругих волн, УЭС), позволяющие оценить качество зацементированного заколонного пространства и текущее состояние сформированного цемента в затрубье по данным геофизических исследований (акустическая цементометрия и электрометрия в обсаженной скважине).

Исследования высокощелочного бурового раствора в условиях сероводородной агрессии показали нелинейную связь величины pH раствора во времени. Используя аппарат регрессионного анализа, получена квадратичная функция с высоким коэффициентом детерминации. На основе полученной зависимости проведены расчеты ферментативной устойчивости рецептур высокощелочных буровых растворов при температуре $100^\circ C$.

Исследования величины pH от температуры в диапазоне $20-100^\circ C$ показали линейную связь с высоким коэффициентом детерминации. Величина pH зависит не только от температуры, но и убывает во времени. Для решения этой задачи регрессионного анализа использовано основное положение при изучении статистических связей – каждому факторному признаку соответствует распределение результирующего. В результате установлена двухфакторная линейная связь между температурой, временем и средним значением pH и получено уравнение регрессии. Исследования показали, что зависимость адекватна при достаточном коэффициенте множественной корреляции.

Для изучения процесса кольматации горных пород использовался аппарат многофакторного корреляционного анализа. Интенсивность поглощения изучалась в функции от перепада давления и проницаемости среды. Используя метод наименьших квадратов, получены уравнения регрессии для керамических фильтров различной проницаемости при разных перепадах давления. Изучив статистические связи между парными признаками, определены множественный и частные коэффициенты корреляции. Адекватность моделей и

значимость найденных коэффициентов корреляции проверены с помощью критерия Фишера и Стьюдента. Дополнительно проведены исследования влияния каждого фактора на результирующий признак в количественной форме с помощью коэффициента эластичности.

При исследовании физико-механических свойств тампонажного камня в заколонном пространстве построена модель детерминированного типа с использованием постулата: через три точки, не лежащие на одной прямой, можно провести единственную плоскость. Применение аппарата аналитической геометрии позволило установить количественные связи между пористостью, проницаемостью, прочностью на сжатие и скоростями прохождения акустических волн, удельным электрическим сопротивлением цементного камня.

Полученные зависимости (рабочие формулы) отличаются простотой, что позволяет использовать их в практике ведения буровых работ на месторождениях ТПНГП в высокопроницаемых отложениях, вмещающих сероводород.

Выводы

1. Определены действующие нормативные методы, стандарты и инструкции для качественной и достоверной оценки свойств буровых технологических жидкостей.
2. Сформирована группа приборов и оборудования для качественной оценки параметров буровых технологических жидкостей с достоверностью, соответствующей действующим нормативным методам, стандартам и инструкциям.
3. Установлен порядок проведения экспериментальных исследований с использованием сертифицированных приборов и оборудования согласно действующим нормативным методам, стандартам и инструкциям для качественного проведения экспериментов.
4. Разработаны математические модели для количественной оценки технологических процессов и прогнозирования параметров буровых технологических жидкостей в условиях сероводородной агрессии ТПНГП.

3 Разработка высокощелочного бурового раствора с повышенными кольматирующими свойствами для бурения в агрессивных средах

При бурении и креплении скважин сероводород оказывает негативное влияние на буровые промывочные жидкости, взаимодействующие с ним одними из первых. Ситуацию осложняют высокопроницаемые горные породы, в которых возможны поглощения, дифференциальные прихваты и флюидопроявления. Поэтому необходимо исследовать процессы взаимодействия сероводорода, сосредоточенного в высокопроницаемых отложениях, с буровыми промывочными растворами и разработать состав, стойкий к сероводородной агрессии и обладающий повышенными кольматирующими свойствами.

3.1 Исследование и разработка высокощелочного бурового раствора

В процессе углубления скважины буровой раствор подвержен влиянию не только природного, но и биогенного сероводорода, который в равной степени необратимо ухудшает параметры промывочных жидкостей. Поэтому требуется не только разработать рецептуру бурового раствора для вскрытия сероводородсодержащих высокопроницаемых горных пород, но также исследовать и оценить механизмы их взаимодействия.

3.1.1 Процессы ферментативной деструкции буровых растворов

Основными реагентами, способствующими дестабилизации буровых растворов и наиболее часто применяемыми в современных рецептурах промывочных жидкостей, являются высокомолекулярные соединения (ВМС), которые выполняют широкий спектр функций. В работе [147] это объясняется подверженностью водных растворов ВМС спонтанному формированию микробных ассоциаций, способных мутировать с зарождением бактерий-деструкторов, разлагающих высокомолекулярную структуру исходных реагентов. Чем больше скорость размножения бактерий, тем меньше временной порог ферментативной устойчивости ВМС, за пределами которого их технологические свойства разрушаются. Как правило, для снижения скорости деструкции применяют бактерициды, подавляющие жизнедеятельность

бактерий [27], но наиболее эффективно, на наш взгляд, использование высокощелочных сред, количественно оцениваемых показателем pH. Для проверки гипотезы на кафедре бурения ФГБОУ ВО «УГТУ» проведены лабораторные исследования [106, 113 и др.].

Интенсивность ферментативной деструкции полимерных композиций отечественного производства как с использованием бактерицида (квасцы алюмокалиевые), так и без него оценивалась при температуре 20°C. Составы полимерных смесей представлены в таблице 3.1. Композиции № 1, 3, 5, 7 с бактерицидом обрабатывались гидроксидом натрия (NaOH) в концентрациях 0,8-1,5 кг/м³, а смеси № 2, 4, 6, 8 без бактерицида в концентрациях 0,1-0,3 кг/м³ для регулирования начальной величины pH до 9 и 11. Результаты экспериментов представлены на рисунках 3.1-3.4.

Таблица 3.1 – Составы полимерных композиций (смесей) № 1-8

Наименование реагента	Концентрация, кг/м ³	Наименование реагента	Концентрация, кг/м ³
1	2	3	4
Композиция № 1		Композиция № 2	
Квасцы алюмокалиевые	5,0	Гаммаксан	3,0
Гаммаксан	3,0	Оснопак-Н	3,0
Оснопак-Н	3,0	Оснопак-В	3,0
Оснопак-В	3,0	NaOH	0,3
NaOH	1,0		
Композиция № 3		Композиция № 4	
Квасцы алюмокалиевые	5,0	Гаммаксан	3,0
Гаммаксан	3,0	Оснопак-Н	3,0
Оснопак-Н	3,0	Оснопак-В	3,0
Оснопак-В	3,0	NaOH	0,2
NaOH	0,8		
Композиция № 5		Композиция № 6	
Квасцы алюмокалиевые	5,0	Гаммаксан	3,0
Гаммаксан	3,0	КМЦ-400	3,0
КМЦ-400	3,0	NaOH	0,3
NaOH	1,5		
Композиция № 7		Композиция № 8	
Квасцы алюмокалиевые	5,0	Гаммаксан	3,0
Гаммаксан	3,0	КМЦ-400	3,0
КМЦ-400	3,0	NaOH	0,1
NaOH	1,2		

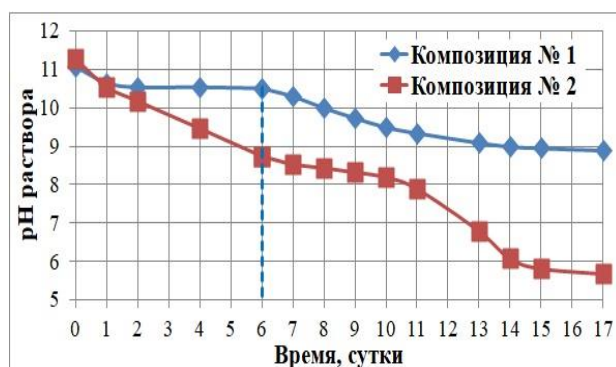


Рисунок 3.1 – Зависимость показателя pH композиций № 1, 2 от времени при 20°C

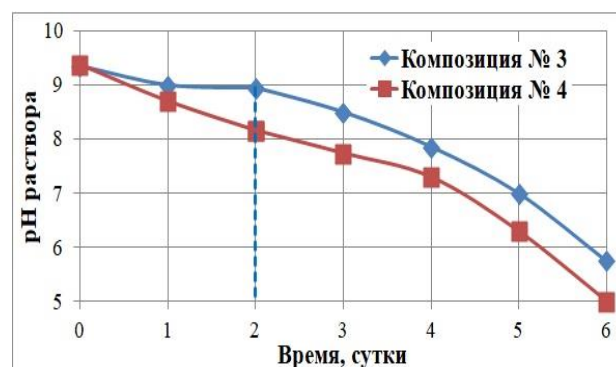


Рисунок 3.2 – Зависимость показателя pH композиций № 3, 4 от времени при 20°C

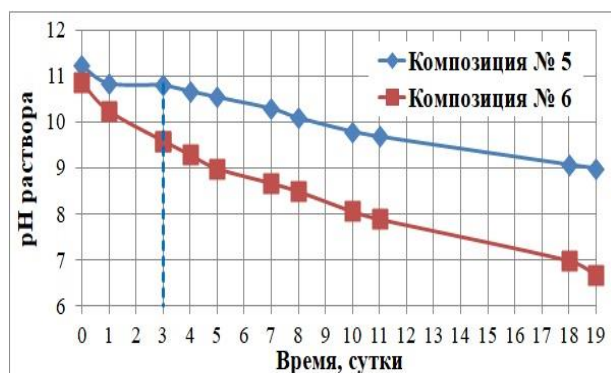


Рисунок 3.3 – Зависимость показателя pH композиций № 5, 6 от времени при 20°C

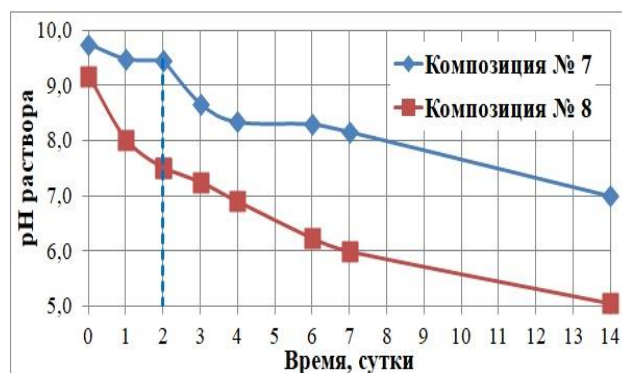


Рисунок 3.4 – Зависимость показателя pH композиций № 7, 8 от времени при 20°C

Анализ зависимостей (рисунки 3.1-3.4) показывает, что показатель pH с течением времени у композиций № 2, 4, 6, 8 сразу снижается, указывая на ферментативное разрушение полисахаридов из-за отсутствия бактерицида. Несколько иначе ведут себя композиции № 1, 3, 5, 7 с бактерицидом, у которых в течение 1 сут. показатель pH снижается на 0,2-0,4, после чего стабилизируется на короткое время и интенсивно понижается по причине деструкции ВМС. Результаты экспериментов (рисунки 3.1-3.4) показывают, что композиции при начальном показателе pH, равным 11, теряют стабильность в 1,5-3,0 раза медленнее, чем при pH, равным 9. Учитывая низкую устойчивость отечественных полимеров и бактерицида к деструкции при 20°C (2-6 сут.) исследования в вальцовой печи не проводились.

Не изменило ситуацию использование зарубежного бактерицида Petro Cide с отечественной полимерной композицией, состав которой представлен в таблице 3.2, результаты эксперимента – на рисунке 3.5.

Таблица 3.2 – Составы полимерных композиций (смесей) № 9-10

Наименование реагента	Концентрация, кг/м ³	Наименование реагента	Концентрация, кг/м ³
1	2	3	4
Композиция № 9		Композиция № 10	
Petro Cide	5,0		
Гаммаксан	3,0	Гаммаксан	3,0
КМЦ-400	3,0	КМЦ-400	3,0
NaOH	0,3	NaOH	0,3

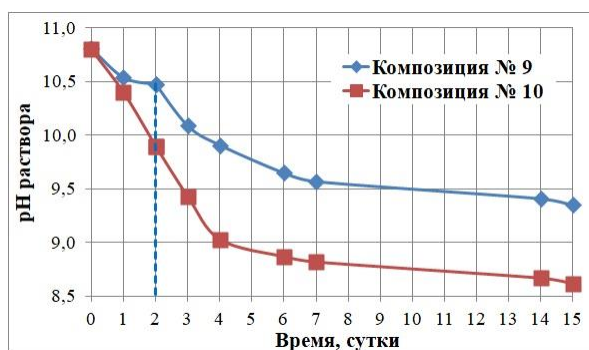


Рисунок 3.5 – Зависимость показателя pH композиций № 9, 10 от времени при 20°C

Композиция № 10 без бактерицида (рисунок 3.5) сразу потеряла стабильность. Время «старения» композиции № 9 с бактерицидом до деструкции составило 2 суток (рисунок 3.5).

Аналогичные исследования проведены с зарубежной композицией, включающей Duovis, PAC-R, PAC-LV, Dextrid, как с использованием бактерицида Biocide-100 (композиции № 11, 14), так и без него (композиции № 12, 13, 15, 16). Полимерные смеси № 12, 15 во время эксперимента дополнительно обрабатывались NaOH при снижении текущей величины водородного показателя. Составы композиций представлены в таблице 3.3, результаты экспериментов – на рисунках 3.6-3.9.

Таблица 3.3 – Составы полимерных композиций (смесей) № 11-16

Наименование реагента	Концентрация, кг (л)/м ³	Наименование реагента	Концентрация, кг (л)/м ³	Наименование реагента	Концентрация, кг (л)/м ³
1	2	3	4	5	6
Композиция № 11		Композиция № 12		Композиция № 13	
Biocide-100	5,0				
Duovis	3,0	Duovis	3,0	Duovis	3,0
PAC-R	3,0	PAC-R	3,0	PAC-R	3,0
PAC-LV	3,0	PAC-LV	3,0	PAC-LV	3,0
Dextrid	5,0	Dextrid	5,0	Dextrid	5,0
NaOH	0,1	NaOH	0,1	NaOH	0,1
Композиция № 14		Композиция № 15		Композиция № 16	
Biocide-100	5,0				
Duovis	3,0	Duovis	3,0	Duovis	3,0
PAC-R	3,0	PAC-R	3,0	PAC-R	3,0
PAC-LV	3,0	PAC-LV	3,0	PAC-LV	3,0
Dextrid	5,0	Dextrid	5,0	Dextrid	5,0
NaOH	0,5	NaOH	0,5	NaOH	0,5

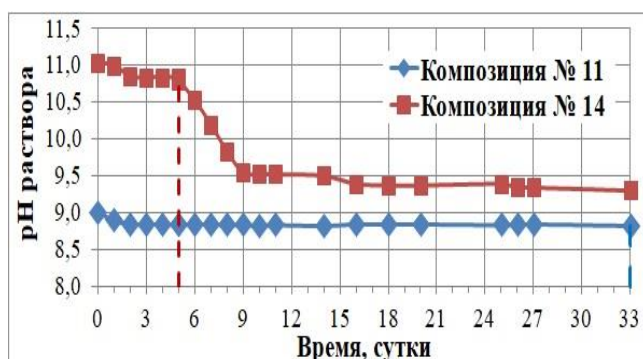


Рисунок 3.6 – Зависимость показателя pH композиций № 11, 14 от времени при 20°C

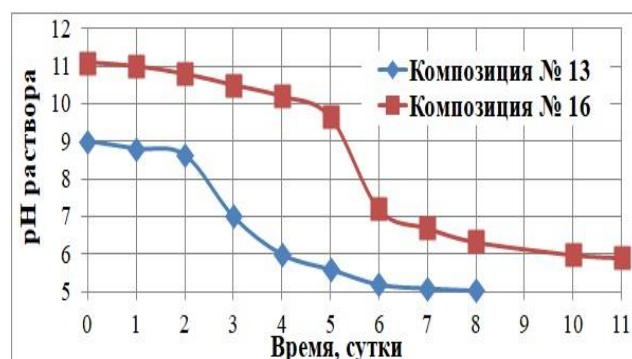


Рисунок 3.7 – Зависимость показателя pH композиций № 13, 16 от времени при 20°C

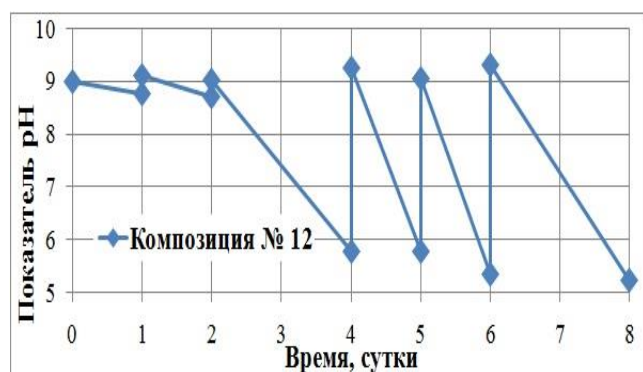


Рисунок 3.8 – Зависимость показателя pH композиции № 12 от времени при 20°C

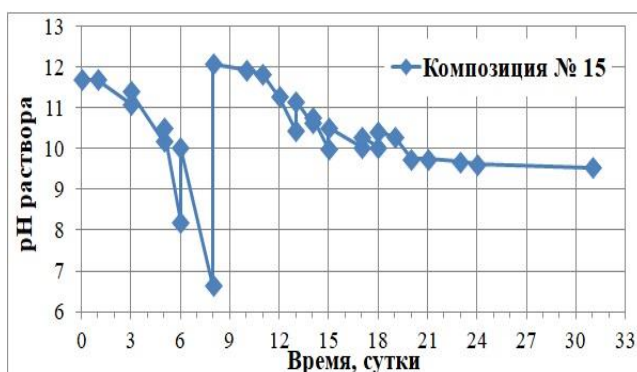


Рисунок 3.9 – Зависимость показателя pH композиции № 15 от времени при 20°C

Анализ результатов исследований позволил установить, что бактерицид Biocide-100 сохраняет стабильность зарубежных высокомолекулярных соединений при температуре 20°C и наиболее эффективен при показателе рН, находящемся в диапазоне 8,5-9,5 (рисунок 3.6). Зарубежные композиции без бактерицида практически сразу дестабилизируются, а при увеличении водородного показателя с 9 до 11 время деструкции ВМС замедляется в 2,5 раза (рисунок 3.7). Периодические обработки полимерных смесей без бактерицида гидроксидом натрия не способствуют увеличению сроков их устойчивости к деструкции (рисунки 3.8 и 3.9).

Исследования зарубежной композиции (Duovis, PAC-LV, PAC-R, Dextrid) показали неплохие результаты, поэтому проведены аналогичные исследования при температуре 20°C с использованием различных отечественных и зарубежных бактерицидов (квасцы алюмокалиевые, биоцидол, Biocide-100, Petro Cide) и регуляторов водородного показателя гидроксида натрия (NaOH) и оксида кальция (CaO). Составы полимерных композиций представлены в таблице 3.4, результаты экспериментов – на рисунках 3.10-3.14.

Таблица 3.4 – Составы полимерных композиций (смесей) № 17-28

Наименование реагента	Концентрация, кг (л)/м ³	Наименование реагента	Концентрация, кг (л)/м ³	Наименование реагента	Концентрация, кг (л)/м ³
1	2	3	4	5	6
Композиция № 17		Композиция № 18		Композиция № 19	
Квасцы	5,0	Квасцы	5,0	Petro Cide	5,0
Duovis	3,0	Duovis	3,0	Duovis	3,0
PAC-R	3,0	PAC-R	3,0	PAC-R	3,0
PAC-LV	3,0	PAC-LV	3,0	PAC-LV	3,0
Dextrid	5,0	Dextrid	5,0	Dextrid	5,0
NaOH	0,8	NaOH	1,0	NaOH	0,8
Композиция № 20		Композиция № 21		Композиция № 22	
Petro Cide	5,0	Petro Cide	5,0	Biocide-100	5,0
Duovis	3,0	Duovis	3,0	Duovis	3,0
PAC-R	3,0	PAC-R	3,0	PAC-R	3,0
PAC-LV	3,0	PAC-LV	3,0	PAC-LV	3,0
Dextrid	5,0	Dextrid	5,0	Dextrid	5,0
NaOH	1,0	NaOH	0,2	NaOH	0,3
Композиция № 23		Композиция № 24		Композиция № 25	
Биоцидол	5,0	Petro Cide	5,0	Biocide-100	5,0
Duovis	3,0	Duovis	3,0	Duovis	3,0
PAC-R	3,0	PAC-R	3,0	PAC-R	3,0
PAC-LV	3,0	PAC-LV	3,0	PAC-LV	3,0
Dextrid	5,0	Dextrid	5,0	Dextrid	5,0
NaOH	0,5	NaOH	0,4	NaOH	0,5
Композиция № 26		Композиция № 27		Композиция № 28	
Биоцидол	5,0	Petro Cide	5,0	Биоцидол	5,0
Duovis	3,0	Duovis	3,0	Duovis	3,0
PAC-R	3,0	PAC-R	3,0	PAC-R	3,0
PAC-LV	3,0	PAC-LV	3,0	PAC-LV	3,0
Dextrid	5,0	Dextrid	5,0	Dextrid	5,0
NaOH	0,7	CaO	0,15	CaO	0,15

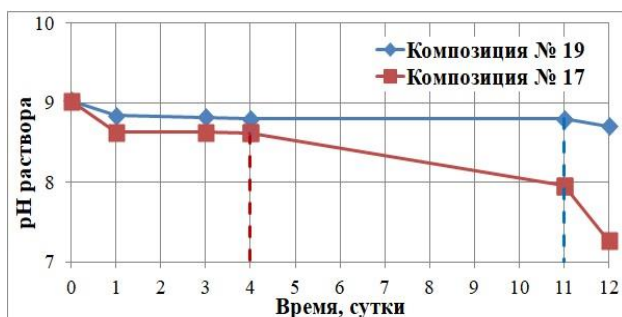


Рисунок 3.10 – Зависимость показателя pH композиций № 17, 19 от времени при 20°C

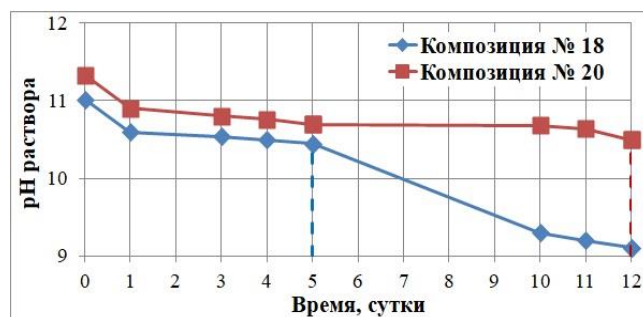


Рисунок 3.11 – Зависимость показателя pH композиций № 18, 20 от времени при 20°C

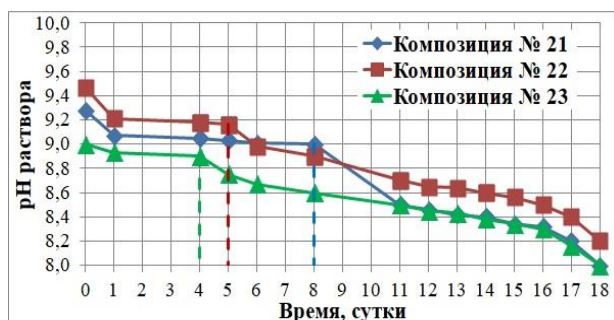


Рисунок 3.12 – Зависимость показателя pH композиций № 21-23 от времени при 20°C

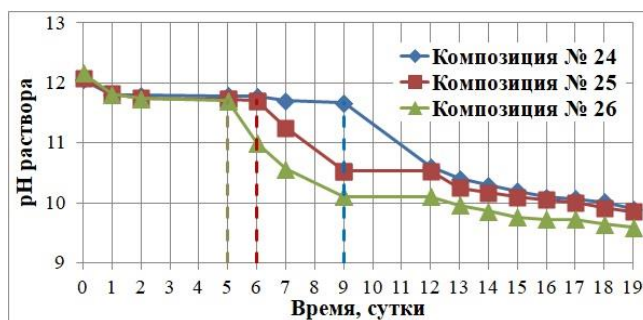


Рисунок 3.13 – Зависимость показателя pH композиций № 24-26 от времени при 20°C

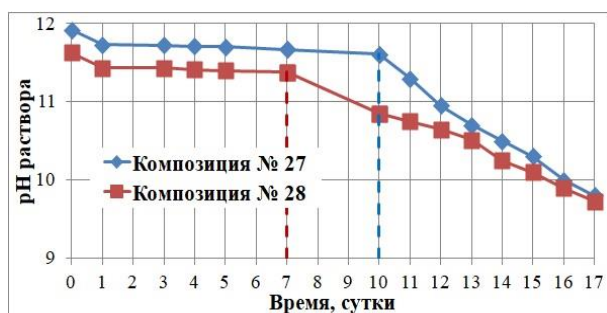


Рисунок 3.14 – Зависимость показателя pH композиций № 27, 28 от времени при 20°C

Время «старения» зарубежных композиций при начальных величинах pH, равных 9 и 11, с Petro Cide составило 11 и 12 суток, с квасцами – 4 и 5 суток соответственно (рисунки 3.10 и 3.11). Исследование влияния бактерицидов на время деструкции зарубежной композиции (рисунки 3.12 и 3.13) позволило определить их ферментативную устойчивость при различных значениях pH (таблица 3.5) и установить, что наибольшей устойчивостью к деструктивным процессам обладает Petro Cide. Эксперименты (рисунок 3.14) показывают, что использование CaO по сравнению с NaOH (рисунок 3.13) позволило повысить ферментативную устойчивость зарубежных ВМС с биоцидом на 2 суток, с Petro Cide на 1 сутки. Композиции при показателе pH, равном 11-12, дестабилизируются медленнее, чем при 9, как и в предыдущих случаях.

Таблица 3.5 – Ферментативная устойчивость ВМС в зависимости от типа бактерицида

Начальный показатель pH	Ферментативная устойчивость композиции с бактерицидом в сутках		
	Petro Cide	Biocide-100	Биоцидол
1	2	3	4
9	8	5	4
12	9	6	5

Аналогичные эксперименты проведены при температуре 100°C с использованием бактерицидов (биоцидол, Biocide-100, Petro Cide) и применением в качестве регуляторов водородного показателя NaOH и CaO. Составы композиций представлены в таблице 3.6, результаты исследований – на рисунках 3.15-3.21.

Таблица 3.6 – Составы полимерных композиций (смесей) № 29-44

Наименование реагента	Концентрация, кг (л)/м ³	Наименование реагента	Концентрация, кг (л)/м ³	Наименование реагента	Концентрация, кг (л)/м ³
1	2	3	4	5	6
Композиция № 29		Композиция № 30		Композиция № 31	
Biocide-100	5,0				
Duovis	3,0	Duovis	3,0	Duovis	3,0
PAC-R	3,0	PAC-R	3,0	PAC-R	3,0
PAC-LV	3,0	PAC-LV	3,0	PAC-LV	3,0
Dextrid	5,0	Dextrid	5,0	Dextrid	5,0
NaOH	0,1	NaOH	0,1	NaOH	0,1
Композиция № 32		Композиция № 33		Композиция № 34	
Biocide-100	5,0				
Duovis	3,0	Duovis	3,0	Duovis	3,0
PAC-R	3,0	PAC-R	3,0	PAC-R	3,0
PAC-LV	3,0	PAC-LV	3,0	PAC-LV	3,0
Dextrid	5,0	Dextrid	5,0	Dextrid	5,0
NaOH	0,4	NaOH	0,2	NaOH	0,2
Композиция № 35		Композиция № 36		Композиция № 37	
Petro Cide	5,0	Petro Cide	5,0	Biocide-100	5,0
Duovis	3,0	Duovis	3,0	Duovis	3,0
PAC-R	3,0	PAC-R	3,0	PAC-R	3,0
PAC-LV	3,0	PAC-LV	3,0	PAC-LV	3,0
Dextrid	5,0	Dextrid	5,0	Dextrid	5,0
NaOH	2,0	CaO	3,0	CaO	3,0
Композиция № 38		Композиция № 39		Композиция № 40	
Биоцидол	5,0	Petro Cide	5,0	Биоцидол	5,0
Duovis	3,0	Duovis	3,0	Duovis	3,0
PAC-R	3,0	PAC-R	3,0	PAC-R	3,0
PAC-LV	3,0	PAC-LV	3,0	PAC-LV	3,0
Dextrid	5,0	Dextrid	5,0	Dextrid	5,0
CaO	3,0	CaO	2,0	CaO	2,0
Композиция № 41		Композиция № 42		Композиция № 43	
Biocide-100	5,0				
Duovis	3,0	Duovis	3,0	Duovis	3,0
PAC-R	3,0	PAC-R	3,0	PAC-R	3,0
PAC-LV	3,0	PAC-LV	3,0	PAC-LV	3,0
Dextrid	5,0	Dextrid	5,0	Dextrid	5,0
CaO	2,0	CaO	2,0	CaO	3,0
Композиция № 44					
Duovis	3,0				
PAC-R	3,0				
PAC-LV	3,0				
Dextrid	5,0				
CaO	4,0				

Время деструктивных процессов композиции № 29 с бактерицидом (рисунок 3.15) составило 5 суток, а композиция № 30 без бактерицида начала сразу проявлять признаки

деструкции. В ячейке с композицией № 29 отмечена коррозия стали (рисунок 3.15 а и б). Периодическая обработка подобной композиции № 31 без бактерицида гидроксидом натрия не привела к увеличению сроков ее «старения» (рисунок 3.16). Следующий эксперимент, но с начальным значением pH, равным 11, показал аналогичные результаты (рисунки 3.17 и 3.18) с коррозией стали (рисунок 3.17 а и б).

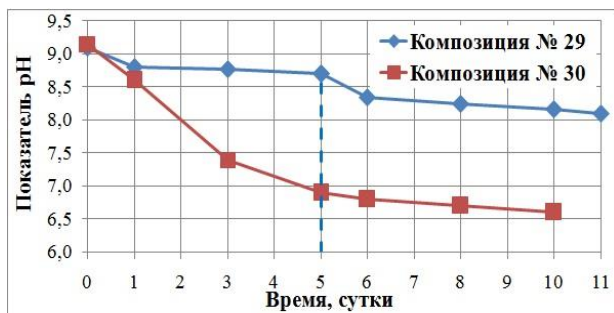


Рисунок 3.15 – Зависимость показателя pH композиций № 29, 30 от времени при 100°C

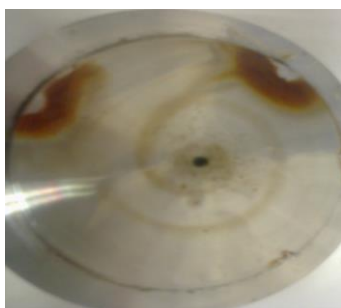


Рисунок 3.15 б – Коррозия ячейки (композиция № 29 с бактерицидом и NaOH)

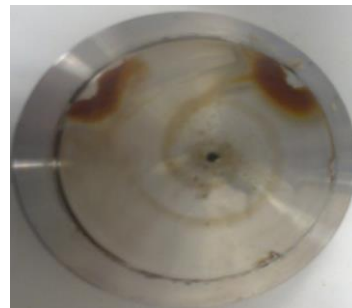


Рисунок 3.15 а – Коррозия ячейки (композиция № 29 с бактерицидом и NaOH)

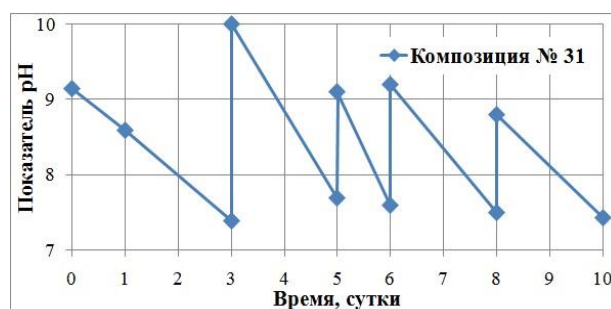


Рисунок 3.16 – Зависимость показателя pH композиции № 31 от времени при 100°C

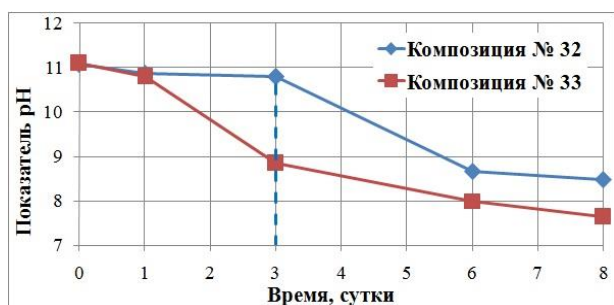


Рисунок 3.17 – Зависимость показателя pH композиций № 32, 33 от времени при 100°C



Рисунок 3.17 б – Коррозия ячейки (композиция № 32 с бактерицидом и NaOH)



Рисунок 3.17 а – Коррозия ячейки (композиция № 32 с бактерицидом и NaOH)

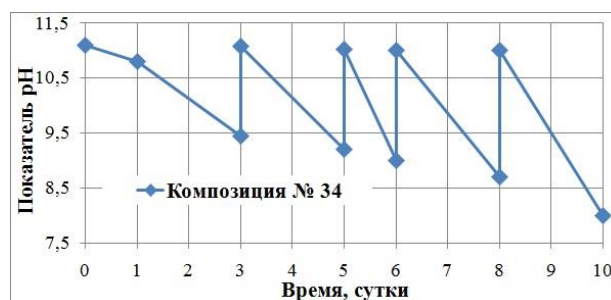


Рисунок 3.18 – Зависимость показателя pH композиции № 34 от времени при 100°C

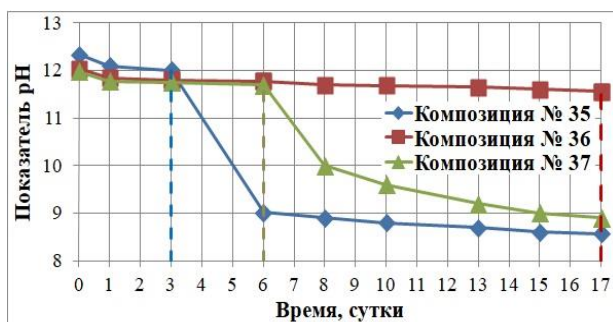


Рисунок 3.19 – Зависимость показателя pH композиций № 35-37 от времени при 100°C



Рисунок 3.19 а – Гелеобразование композиции № 38 при 20°C в покое

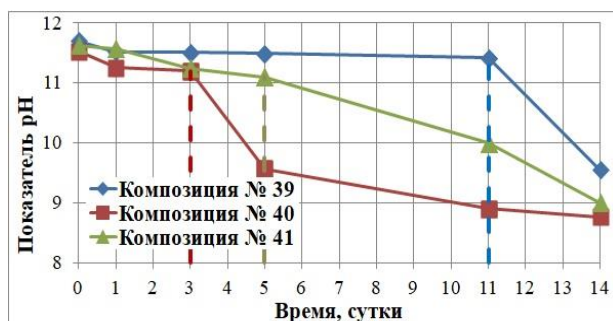


Рисунок 3.20 – Зависимость показателя pH композиций № 39-41 от времени при 100°C

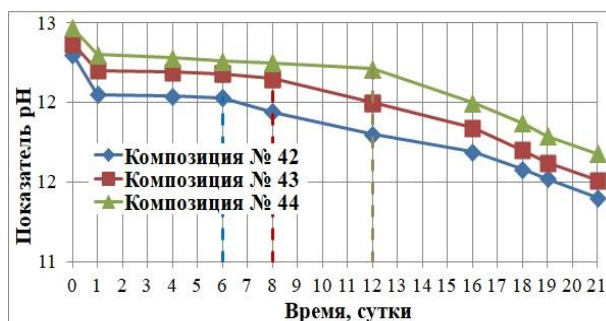


Рисунок 3.21 – Зависимость показателя pH композиций № 42-44 от времени при 100°C

Заслуживает внимание опыт на рисунке 3.19, где время деструкции композиции № 35 с NaOH составило 3 суток с коррозией стали, а у композиции № 36 с CaO – 17 суток при использовании в обоих случаях бактерицида Petro Cide. Реакция ВМС с CaO и биоцидом вызвала переход композиции № 38 из жидкого состояния в гелеобразное (рисунок 3.19 а).

Исследование влияния бактерицидов с CaO на время деструкции ВМС (рисунок 3.20) позволило установить сроки «старения» зарубежной композиции, которое составляет с Petro Cide – 11 суток, с Biocide-100 – 5 суток, с Биоцидом – 3 суток. Эксперименты без бактерицидов с использованием CaO в концентрациях 2, 3, 4 кг/м³ (рисунок 3.21) позволили определить время деструкции зарубежных ВМС, которое составляет 6, 8, 12 суток соответственно. Во всех случаях использования CaO коррозии стали (ячеек) не отмечено.

Дальнейшие исследования проведены при температуре 60°C. Составы композиций представлены в таблице 3.7, результаты экспериментов – на рисунках 3.22-3.27.

Таблица 3.7 – Составы полимерных композиций (смесей) № 45-56

Наименование реагента	Концентрация, кг (л)/м ³	Наименование реагента	Концентрация, кг (л)/м ³	Наименование реагента	Концентрация, кг (л)/м ³
1	2	3	4	5	6
Композиция № 45		Композиция № 46		Композиция № 47	
Biocide-100	5,0	Duovis	3,0	Duovis	3,0
Duovis	3,0	PAC-R	3,0	PAC-R	3,0
PAC-R	3,0	PAC-LV	3,0	PAC-LV	3,0
PAC-LV	3,0	Dextrid	5,0	Dextrid	5,0
Dextrid	5,0	NaOH	0,1	NaOH	0,1
NaOH	0,1				

Продолжение таблицы 3.7

1	2	3	4	5	6
Композиция № 48		Композиция № 49		Композиция № 50	
Biocide-100	5,0				
Duovis	3,0	Duovis	3,0	Duovis	3,0
PAC-R	3,0	PAC-R	3,0	PAC-R	3,0
PAC-LV	3,0	PAC-LV	3,0	PAC-LV	3,0
Dextrid	5,0	Dextrid	5,0	Dextrid	5,0
NaOH	0,4	NaOH	0,2	NaOH	0,2
Композиция № 51		Композиция № 52		Композиция № 53	
Petro Cide	5,0	Биоцидол	5,0	Biocide-100	5,0
Duovis	3,0	Duovis	3,0	Duovis	3,0
PAC-R	3,0	PAC-R	3,0	PAC-R	3,0
PAC-LV	3,0	PAC-LV	3,0	PAC-LV	3,0
Dextrid	5,0	Dextrid	5,0	Dextrid	5,0
CaO	2,0	CaO	2,0	CaO	2,0
Композиция № 54		Композиция № 55		Композиция № 56	
Duovis	3,0	Duovis	3,0	Duovis	3,0
PAC-R	3,0	PAC-R	3,0	PAC-R	3,0
PAC-LV	3,0	PAC-LV	3,0	PAC-LV	3,0
Dextrid	5,0	Dextrid	5,0	Dextrid	5,0
CaO	2,0	CaO	3,0	CaO	4,0

Время «старения» композиции № 45 с бактерицидом (рисунок 3.22) составляет 6 суток и сопровождается коррозией (рисунок 3.22 а). Композиция № 46 без бактерицида (рисунок 3.22) сразу потеряла стабильность. Периодические (до 2-4 кг/м³) обработки композиций № 47 и 50 без бактерицида гидроксидом натрия (рисунки 3.23 и 3.25) не увеличили время деструкции. Эксперимент (рисунок 3.24) с начальным показателем pH, равным 11, не обеспечил длительную защиту композиции № 48 от деструкции и сопровождался коррозией стали (рисунок 3.24 а).

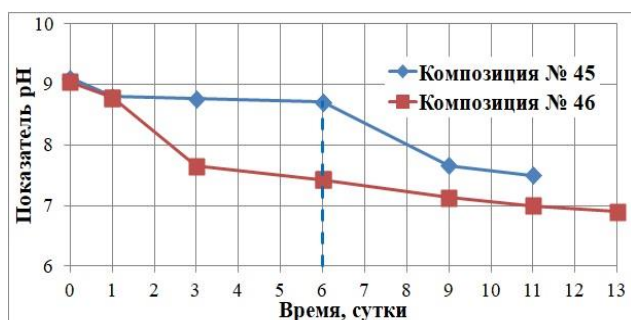


Рисунок 3.22 – Зависимость показателя pH композиций № 45, 46 от времени при 60°C



Рисунок 3.22 а – Коррозия ячейки (композиция № 45 с бактерицидом и NaOH)

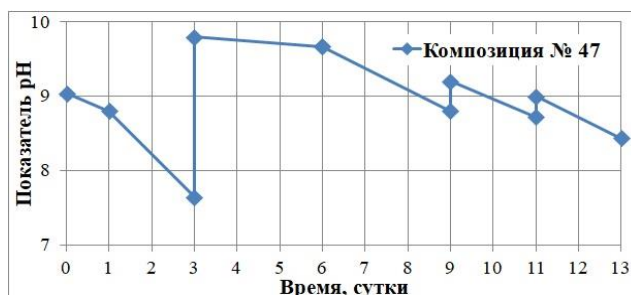


Рисунок 3.23 – Зависимость показателя pH композиции № 47 от времени при 60°C

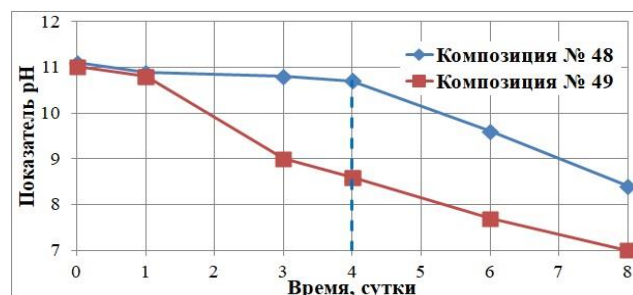


Рисунок 3.24 – Зависимость показателя pH композиций № 48, 49 от времени при 60°C



Рисунок 3.24 а – Коррозия ячейки
(композиция № 48 с бактерицидом и NaOH)

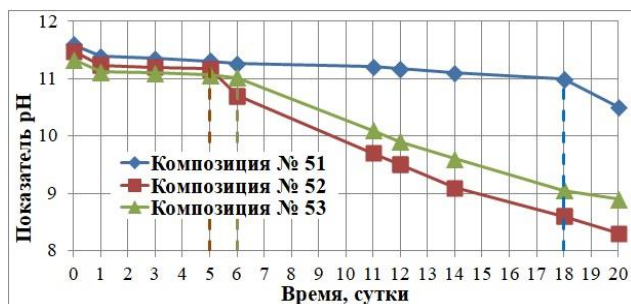


Рисунок 3.26 – Зависимость показателя pH композиций № 51-53 от времени при 60°C

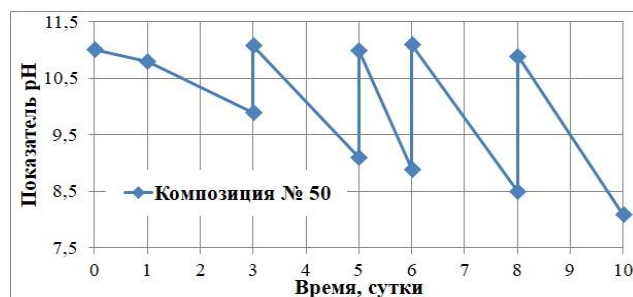
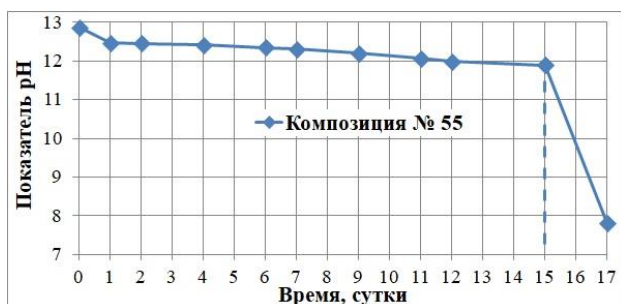


Рисунок 3.25 – Зависимость показателя pH композиции № 50 от времени при 60°C

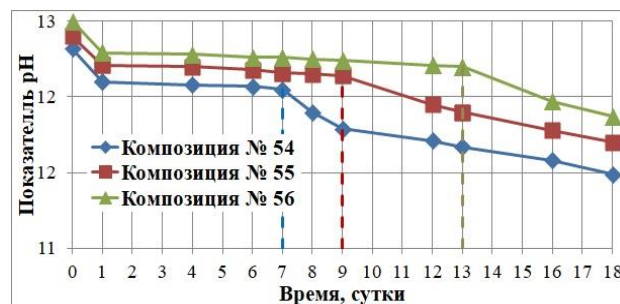


Рисунок 3.27 – Зависимость показателя pH композиций № 54-56 от времени при 60°C

Рисунок 3.27 а – Зависимость показателя pH композиции № 55 от времени при 20°C

Эксперименты по оценке эффективности бактерицидов (рисунок 3.26) показывают, что наиболее эффективным является Petro Cide со временем «старения» 18 суток. Исследование влияния СаО в концентрациях 2, 3, 4 кг/м³ без бактерицидов (рисунок 3.27) на интенсивность деструкции ВМС позволило установить время биоустойчивости композиций № 54, 55, 56, которое составляет 7, 9, 13 суток соответственно.

Для оценки времени деструкции полимерной смеси без бактерицида, обработанной СаО, проведен эксперимент с композицией № 55 при температуре 20°C (рисунок 3.27 а) и установлено время ферментативной устойчивости ВМС, составляющее 15 суток (таблица 3.8).

Проведенные исследования позволили сделать следующие выводы [106, 113].

1. Отечественные полимеры и бактерициды имеют относительно низкую устойчивость к микробиологической деструкции, составляющую 2-6 суток при 20°C (рисунки 3.1-3.4, композиции № 1, 3, 5, 7). Полимерные композиции, не обработанные бактерицидом, практически сразу теряют стабильность (рисунки 3.1-3.4, композиции № 2, 4, 6, 8). Из отечественных бактерицидов можно выделить биоцидол, который практически сопоставим с зарубежными аналогами (рисунки 3.12, 3.13, 3.20, 3.26, композиции № 23, 26, 40, 52).

2. По нейтрализующей способности из протестированных зарубежных бактерицидов наиболее эффективен Petro Cide (рисунки 3.12, 3.13, 3.19, 3.20, 3.26, композиции № 21, 24, 36, 39, 51). Бактерицид Biocide-100 эффективнее нейтрализует микроорганизмы при показателе рН, равном 8,5-9,5 (рисунок 3.6, композиции № 11, 14).

3. Из зарубежных полимерных композиций наиболее эффективен состав, включающий Duovis, PAC-R, PAC-LV, Dextrid. Полимерные композиции без бактерицида практически сразу теряют стабильность при температурах 20°, 60° и 100°С (рисунки 3.7, 3.15, 3.17, 3.22, 3.24, композиции № 13, 16, 30, 33, 46, 49) даже при периодических обработках NaOH (рисунки 3.8, 3.9, 3.16, 3.18, 3.23, 3.25, композиции № 12, 15, 31, 34, 47, 50).

4. В большинстве случаев (49 из 56) в первые сутки величина рН композиций снижается на 0,1-0,4, после чего водородный показатель либо стабилизируется на определенный период до ферментативной деструкции, либо сразу снижается, т. е. дестабилизируется.

5. Полимерные композиции отечественного и зарубежного производства с начальным показателем рН, равным 11, дестабилизируются в 1,1-2,5 раза медленнее, чем при величине рН, равной 9 (рисунки 3.7, 3.10, 3.11, композиции № 13, 16, 17, 18, 19, 20). Наибольшей устойчивостью к деструкции обладают высокощелочные композиции с повышенной величиной рН, находящейся в диапазоне 12,0-12,5 (рисунки 3.13, 3.19, 3.21, 3.27, композиции № 24-26, 35-37, 42-44, 54-56).

6. Нагревание тестируемых полимерных композиций (60° и 100°С), обработанных бактерицидом и NaOH, сопровождается коррозией стали (рисунки 3.15 а и б, 3.17 а и б, 3.22 а, 3.24 а), которая отсутствует при обработке раствора СаО даже без использования бактерицида.

7. Использование оксида кальция увеличивает устойчивость полимерных композиций к деструкции по сравнению с гидроксидом натрия (рисунки 3.13, 3.14, 3.19, 3.24, 3.26, композиции № 24, 26, 27, 28, 35, 37, 48, 53). Ферментативная устойчивость полимерной композиции в различных комбинациях при разных температурах представлена в таблице 3.8.

В итоге, установлено, что по ферментативной устойчивости высокомолекулярных соединений СаО эффективнее NaOH и оксид кальция можно использовать без бактерицида.

Таблица 3.8 – Ферментативная устойчивость композиций при различных температурах

Зарубежная полимерная композиция (Duovis, PAC-R, PAC-LV, Dextrid)	Ферментативная устойчивость композиций в сутках при температуре °С (номер рисунка и композиции)		
	20°С	60°С	100°С
1	2	3	4
без бактерицида с NaOH	4 (рис. 3.7, № 16)	1 (рис. 3.23, № 47)	1 (рис. 3.15, № 30)
с бактерицидом и NaOH	33 (рис. 3.6, № 11) 5 (рис. 3.6, № 14)	6 (рис. 3.22, № 45)	5 (рис. 3.15, № 29)
без бактерицида с СаО	15 (рис. 3.27а, № 55)	13 (рис. 3.27, № 56)	12 (рис. 3.21, № 44)
с бактерицидом и СаО	10 (рис. 3.14, № 27)	18 (рис. 3.26, № 51)	17 (рис. 3.19, № 36)

3.1.2 Обобщенная диаграмма деструкции полимерных композиций

Анализ полученных зависимостей изменения величины pH во времени (рисунки 3.1-3.27, композиции № 1-56) показал, что они имеют характерные (типичные) участки, обладающие определенными свойствами, т. е. появляется возможность сформулировать обобщенную диаграмму деструкции полимерных композиций (рисунок 3.28 а и б).

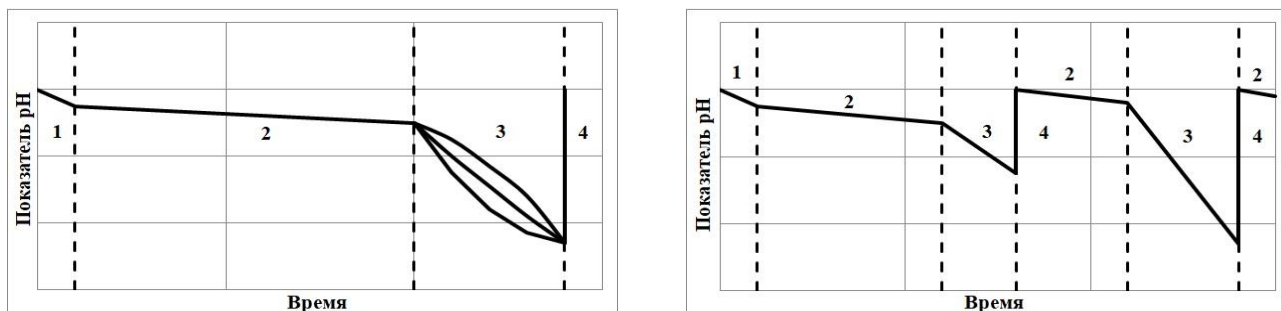


Рисунок 3.28 – Обобщенная диаграмма деструкции полимерных композиций

а) – Основные элементы диаграммы

б) – Общий вид диаграммы

(области: 1 – ионизации; 2 – стабилизации; 3 – дестабилизации; 4 – обработки раствора)

Обработка и анализ рисунков 3.1-3.27 (композиции № 1-56) позволили построить диаграммы деструкции («старения») полимерных композиций (рисунки 3.29-3.55), на которых цифры соответствуют конкретной области: 1 – ионизации; 2 – стабилизации; 3 – дестабилизации; 4 – обработки раствора.

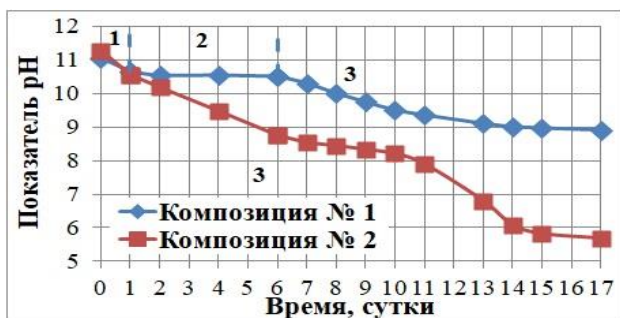


Рисунок 3.29 – Диаграмма «старения» композиций № 1, 2 от времени при 20°C

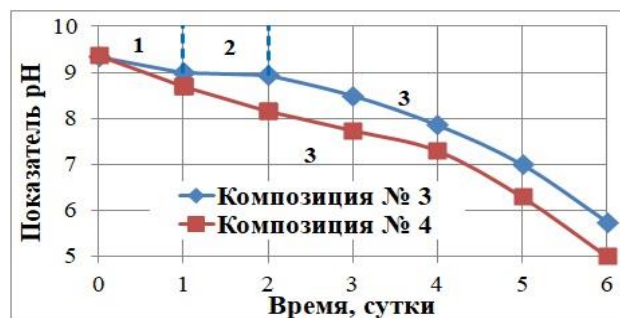


Рисунок 3.30 – Диаграмма «старения» композиций № 3, 4 от времени при 20°C



Рисунок 3.31 – Диаграмма «старения» композиций № 5, 6 от времени при 20°C



Рисунок 3.32 – Диаграмма «старения» композиций № 7, 8 от времени при 20°C



Рисунок 3.33 – Диаграмма «старения» композиций № 9, 10 от времени при 20°C

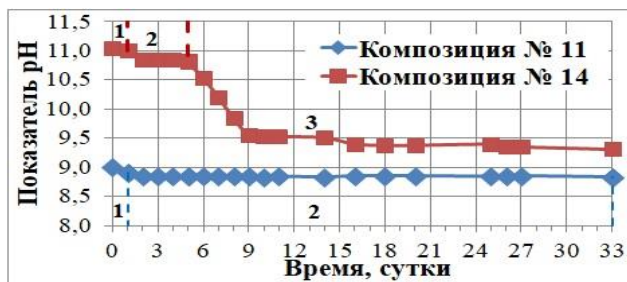


Рисунок 3.34 – Диаграмма «старения» композиций № 11, 14 от времени при 20°C



Рисунок 3.35 – Диаграмма «старения» композиций № 13, 16 от времени при 20°C

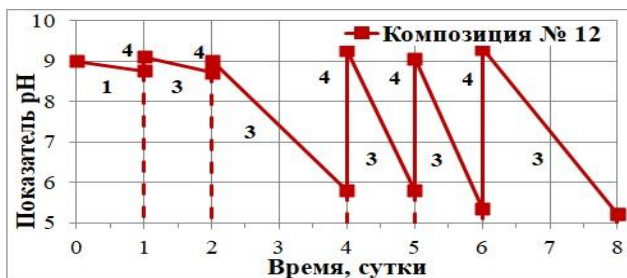


Рисунок 3.36 – Диаграмма «старения» композиции № 12 от времени при 20°C

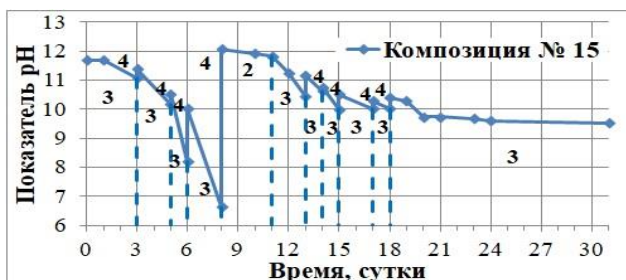


Рисунок 3.37 – Диаграмма «старения» композиции № 15 от времени при 20°C

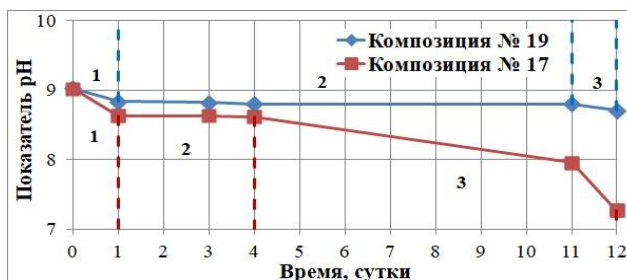


Рисунок 3.38 – Диаграмма «старения» композиций № 17, 19 от времени при 20°C

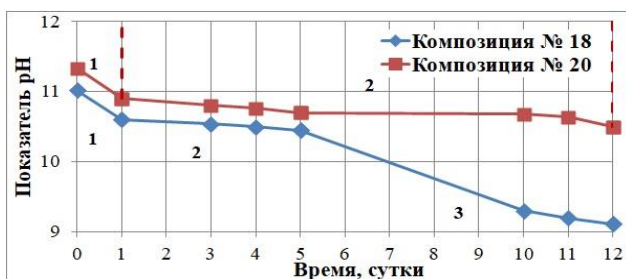


Рисунок 3.39 – Диаграмма «старения» композиций № 18, 20 от времени при 20°C

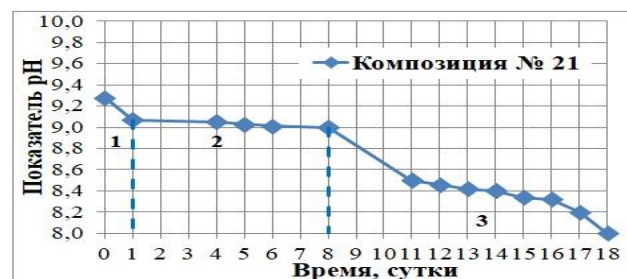


Рисунок 3.40 а – Диаграмма «старения» композиции № 21 от времени при 20°C

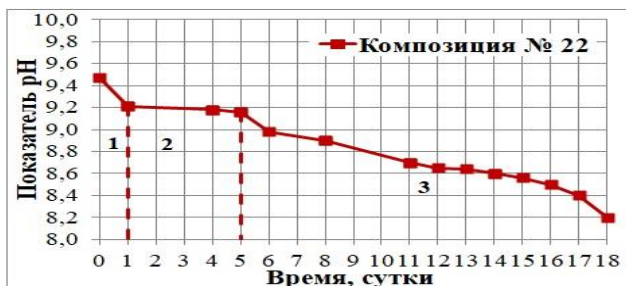


Рисунок 3.40 б – Диаграмма «старения» композиции № 22 от времени при 20°C

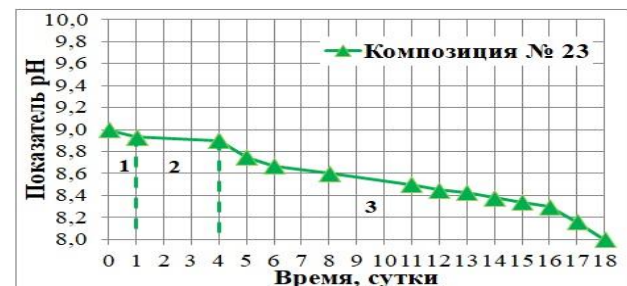


Рисунок 3.40 в – Диаграмма «старения» композиции № 23 от времени при 20°C

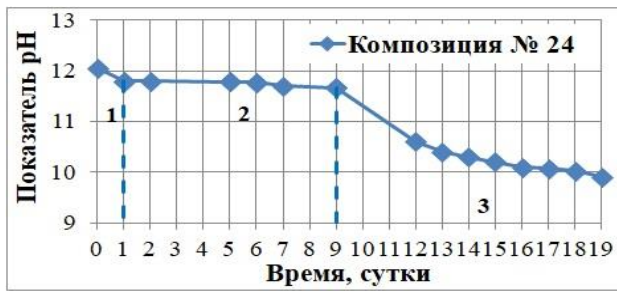


Рисунок 3.41 а – Диаграмма «старения» композиции № 24 от времени при 20°C



Рисунок 3.41 б – Диаграмма «старения» композиции № 25 от времени при 20°C



Рисунок 3.41 в – Диаграмма «старения» композиции № 26 от времени при 20°C



Рисунок 3.42 – Диаграмма «старения» композиций № 27, 28 от времени при 20°C

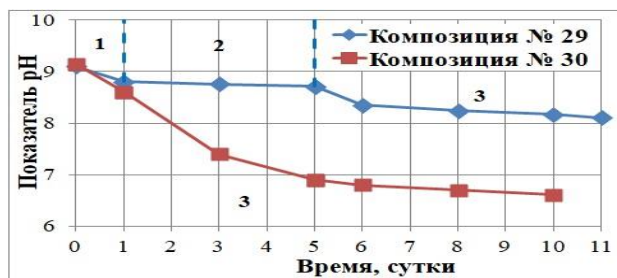


Рисунок 3.43 – Диаграмма «старения» композиций № 29, 30 от времени при 100°C



Рисунок 3.44 – Диаграмма «старения» композиции № 31 от времени при 100°C

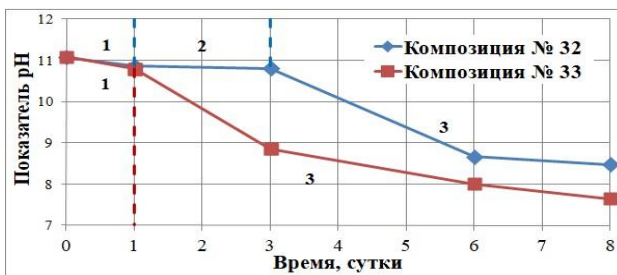


Рисунок 3.45 – Диаграмма «старения» композиций № 32, 33 от времени при 100°C

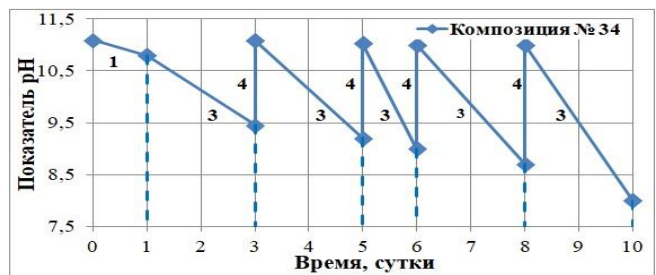


Рисунок 3.46 – Диаграмма «старения» композиции № 34 от времени при 100°C

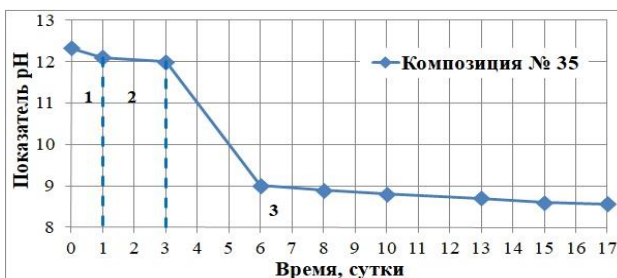


Рисунок 3.47 а – Диаграмма «старения» композиции № 35 от времени при 100°C



Рисунок 3.47 б – Диаграмма «старения» композиции № 36 от времени при 100°C

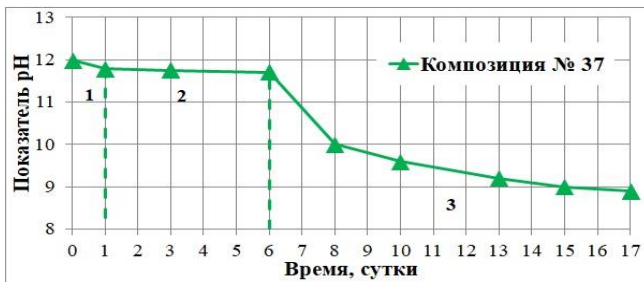


Рисунок 3.47 в – Диаграмма «старения» композиции № 37 от времени при 100°C



Рисунок 3.48 а – Диаграмма «старения» композиции № 39 от времени при 100°C

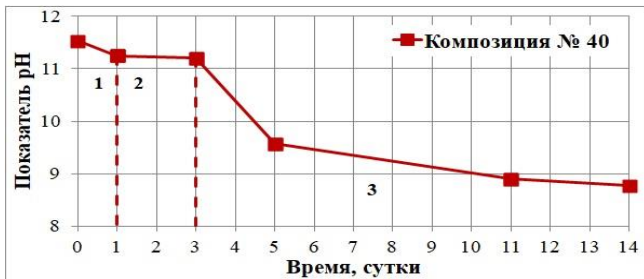


Рисунок 3.48 б – Диаграмма «старения» композиции № 40 от времени при 100°C

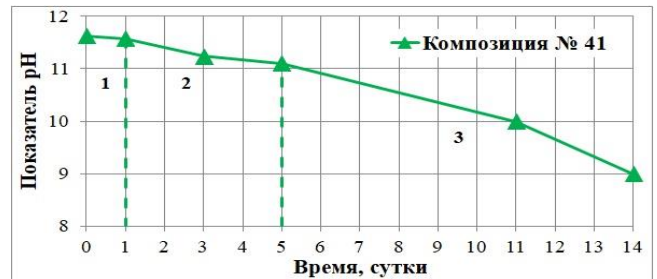


Рисунок 3.48 в – Диаграмма «старения» композиции № 41 от времени при 100°C

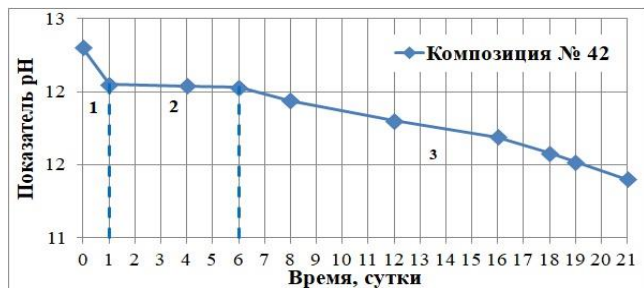


Рисунок 3.49 а – Диаграмма «старения» композиции № 42 от времени при 100°C

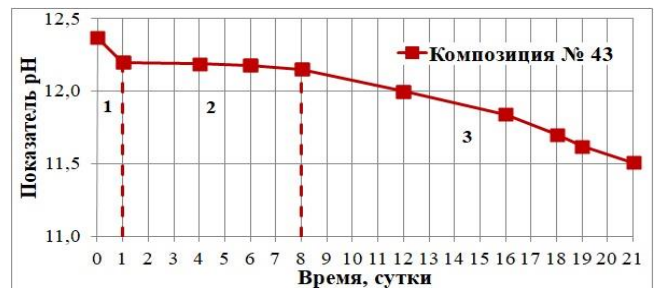


Рисунок 3.49 б – Диаграмма «старения» композиции № 43 от времени при 100°C

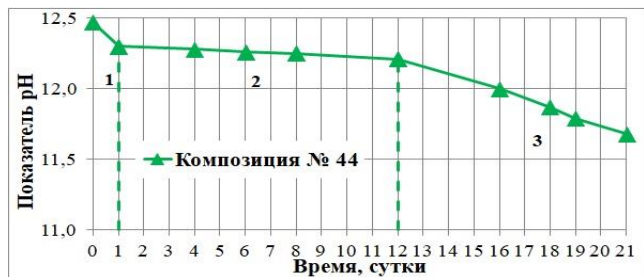


Рисунок 3.49 в – Диаграмма «старения» композиции № 44 от времени при 100°C

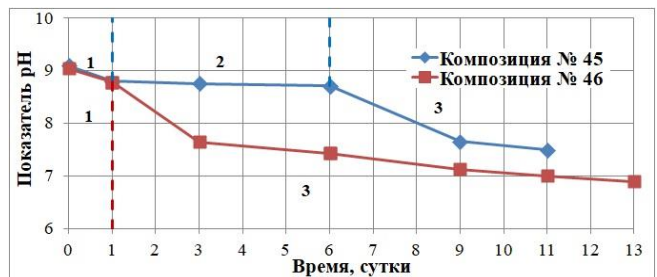


Рисунок 3.50 – Диаграмма «старения» композиций № 45, 46 от времени при 60°C

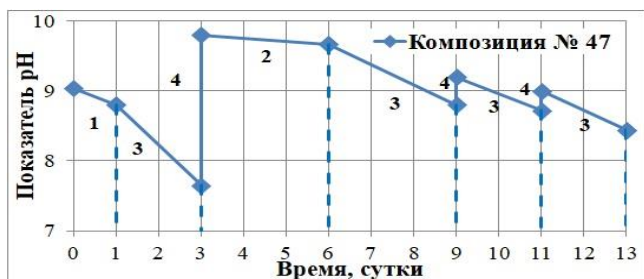


Рисунок 3.51 – Диаграмма «старения» композиции № 47 от времени при 60°C

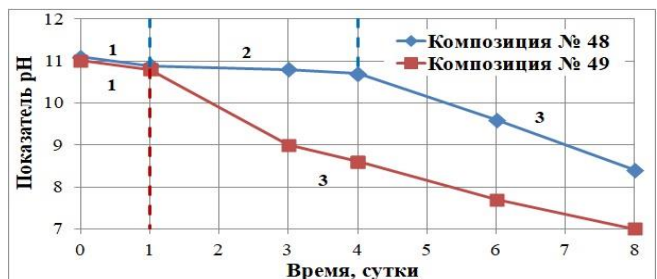


Рисунок 3.52 – Диаграмма «старения» композиций № 48, 49 от времени при 60°C

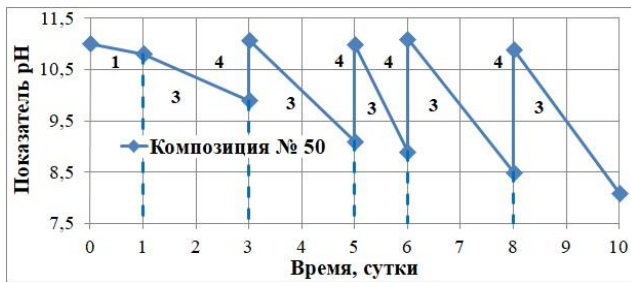


Рисунок 3.53 – Диаграмма «старения» композиции № 50 от времени при 60°C

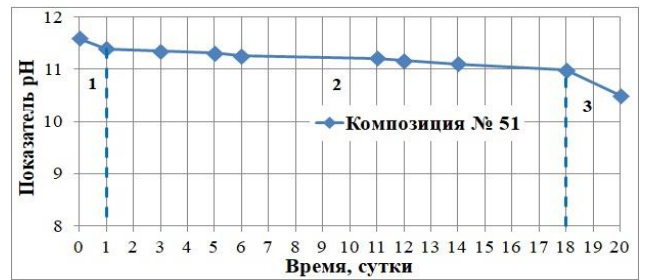


Рисунок 3.54 а – Диаграмма «старения» композиции № 51 от времени при 60°C



Рисунок 3.54 б – Диаграмма «старения» композиции № 52 от времени при 60°C



Рисунок 3.54 в – Диаграмма «старения» композиции № 53 от времени при 60°C

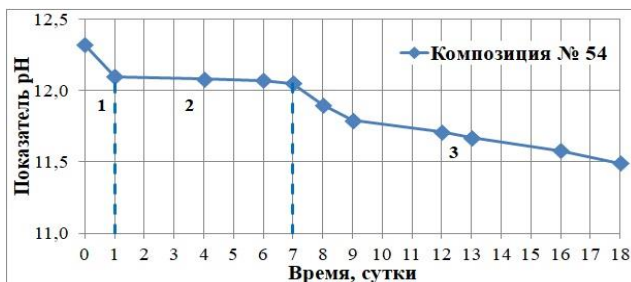


Рисунок 3.55 а – Диаграмма «старения» композиции № 54 от времени при 60°C

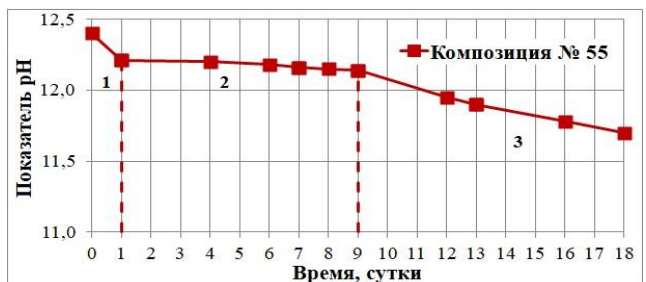


Рисунок 3.55 б – Диаграмма «старения» композиции № 55 от времени при 60°C



Рисунок 3.55 в – Диаграмма «старения» композиции № 56 от времени при 60°C

Анализ диаграмм показывает, что в 49 из 56 случаев (рисунки 3.29-3.36, 3.38-3.43, 3.45-3.55, композиции № 1, 3, 5, 7, 9-14, 16-29, 32-37, 39-56) область ионизации (рисунок 3.28 а) характеризуется снижением показателя рН в первые сутки на 0,1-0,4. В отдельных случаях (рисунки 3.29-3.32, 3.43, 3.44, композиции № 2, 4, 6, 8, 30, 31) наблюдается резкое снижение величины рН в первые сутки от 0,5 до 1,2, указывая на замещение области ионизации процессом дестабилизации на диаграмме «старения» (рисунок 3.28 а).

Установлено, что интенсивность снижения величины рН в период ионизации зависит от реагента, регулирующего щелочность, присутствия и типа используемого бактерицида. Температура и применяемые ВМС (российские и зарубежные) оказывают малозначимое

влияние на процесс ионизации. Здесь и далее используем точность измерения 0,01 рН. В среднем величина рН в период ионизации снижается на следующие величины (по убыванию):

1. Квасцы алюмокалиевые и NaOH (0,8-1,5 кг/м³) – 0,37 (рисунки 3.29-3.32, 3.38, 3.39, композиции № 1, 3, 5, 7, 17, 18);
2. Биоцидол и NaOH (0,7 кг/м³) – 0,35 (рисунки 3.40 в, 3.41 в, композиции № 23, 26);
3. Без бактерицида с NaOH (0,1-0,5 кг/м³) – 0,30 (рисунки 3.33, 3.35, 3.36, 3.45, 3.46, 3.50-3.53, композиции № 10, 12, 13, 16, 33, 34, 46, 47, 49, 50);
4. Biocide-100 и NaOH (0,1-0,5 кг/м³) – 0,28 (рисунки 3.34, 3.40 б, 3.41 б, 3.43, 3.45, 3.50, 3.52, композиции № 11, 14, 22, 25, 29, 32, 45, 48);
5. Petro Cide и NaOH (0,2-2,0 кг/м³) – 0,26 (рисунки 3.33, 3.38-3.42, 3.47 а, композиции № 9, 19-21, 24, 27, 35);
6. Биоцидол и CaO (0,2-2,0 кг/м³) – 0,25 (рисунки 3.42, 3.48 б, 3.54 б, композиции № 28, 40, 52);
7. Biocide-100 и CaO (2,0-3,0 кг/м³) – 0,22 (рисунки 3.47 в, 3.48 в, 3.54 в, композиции № 37, 41, 53);
8. Без бактерицида с CaO (2,0-4,0 кг/м³) – 0,20 (рисунки 3.49, 3.55, композиции № 42-44, 54-56);
9. Petro Cide и CaO (2,0-3,0 кг/м³) – 0,18 (рисунки 3.47 б, 3.48 а, 3.54 а, композиции № 36, 39, 51).

Следовательно, величина снижения показателя рН указывает на эффективность применяемого бактерицида и реагента, регулирующего щелочность композиции, т. е. чем они эффективнее, тем меньше интенсивность уменьшения величины рН в период ионизации. В итоге, наибольшей эффективностью по нейтрализации микроорганизмов обладают Petro Cide и CaO, как и указывалось в разделе 3.1.1.

Область ионизации наблюдается только при приготовлении полимерной композиции и отсутствует после обработки композиции гидроксидом натрия или оксидом кальция (рисунки 3.36, 3.37, 3.44, 3.46, 3.51, 3.53, композиции № 12, 15, 31, 34, 47, 50).

На основании статистической обработки результатов исследований получены уравнения регрессии и величины снижения рН для области ионизации (таблица 3.9).

Таблица 3.9 – Уравнения регрессии для области ионизации диаграммы «старения»

Типы бактерицида и регулятора щелочности	Величина снижения рН	Уравнение регрессии	R ²	Номера рисунков (№ композиций)
1	2	3	4	5
Квасцы алюмокалиевые и NaOH	0,37	$pH = 10,24 - 0,37 \cdot t$	1	Рис. 3.29-3.32, 3.38, 3.39 (1,3,5,7,17,18)
Биоцидол и NaOH	0,35	$pH = 12,16 - 0,35 \cdot t$	1	Рис. 3.40в, 3.41в (23,26)

Продолжение таблицы 3.9

1	2	3	4	5
Без бактерицида с NaOH	0,30	$pH = 10,22 - 0,30 \cdot t$	1	Рис. 3.33, 3.35, 3.36, 3.45, 3.46, 3.50-3.53 (10,12,13,16,33,34,46, 47,49,50)
Biocide-100 и NaOH	0,28	$pH = 10,12 - 0,28 \cdot t$	1	Рис. 3.34, 3.40б,3.41б, 3.43, 3.45, 3.50, 3.52 (11,14,22,25,29,32,45,48)
Petro Cide и NaOH	0,26	$pH = 10,96 - 0,26 \cdot t$	1	Рис. 3.33, 3.38-3.42, 3.47а (9,19-21,24,27,35)
Биоцидол и CaO	0,25	$pH = 11,55 - 0,25 \cdot t$	1	Рис. 3.42, 3.48б, 3.54б (28,40,52)
Biocide-100 и CaO	0,22	$pH = 11,65 - 0,22 \cdot t$	1	Рис. 3.47в, 3.48в, 3.54в (37,41,53)
Без бактерицида с CaO	0,20	$pH = 12,39 - 0,2 \cdot t$	1	Рис. 3.49, 3.55 (42-44,54-56)
Petro Cide и CaO	0,18	$pH = 11,78 - 0,18 \cdot t$	1	Рис. 3.47б, 3.48а, 3.54а (36,39,51)

Примечание. t - время, сут.

Область стабилизации (рисунок 3.28 а) наиболее полно характеризует эффективность и стабильность полимерной композиции на диаграмме «старения». Чем длиннее протяженность линии стабилизации, тем эффективнее композиция, но, к сожалению, эта область наблюдается не на всех диаграммах (рисунки 3.29-3.33, 3.35-3.37, 3.43-3.46, 3.50-3.53, композиции № 2, 4, 6, 8, 10, 12, 13, 15, 16, 30, 31, 33, 34, 46, 47, 49, 50).

Область стабилизации (ферментативная устойчивость) зависит от следующих факторов.

1. Типа применяемых полимеров (отечественные и зарубежные). Ферментативная устойчивость исследованных российских полимеров до деструкции при 20°C составляет 2-6 суток (рисунки 3.29-3.32, композиции № 1, 3, 5, 7), зарубежных при 20°C – 33 суток (рисунок 3.34, композиция № 11) при 60°C – 18 суток (рисунок 3.54 а, композиция № 51) и при 100°C – 17 суток (рисунок 3.47 б, композиция № 36).

2. Типа используемого бактерицида и начальной величины pH композиции. Наиболее эффективные бактерициды (в порядке убывания): Petro Cide, Biocide-100, биоцидол, квасцы алюмокалиевые. При увеличении начальной величины pH ферментативная устойчивость ВМС повышается (таблица 3.5).

3. Наличие или отсутствия бактерицида и типа регулятора щелочности среды. Присутствие бактерицида и применение CaO увеличивают ферментативную устойчивость композиции по сравнению с NaOH (таблица 3.8).

4. Температуры эксперимента, с увеличением которой ферментативная устойчивость композиции уменьшается (таблица 3.8).

На основании статистического анализа получены уравнения регрессии для области стабилизации диаграммы «старения», представленные в таблице 3.10.

Таблица 3.10 – Уравнения регрессии для области стабилизации диаграммы «старения»

Типы бактерицида и регулятора щелочности	Показатель pH	Уравнение регрессии и среднеквадратичное отклонение при температуре								
		20 °С			60 °С			100 °С		
		Уравнения регрессии	R ²	Устойчивость композиции * (рисунок, № композиции)	Уравнения регрессии	R ²	Устойчивость композиции * (рисунок, № композиции)	Уравнения регрессии	R ²	Устойчивость композиции * (рисунок, № композиции)
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Квасцы алюмокалиевые и NaOH (российские полимеры)	9-10	pH=9,28-0,034•t	0,998	2 (3.30,3.32, №3,7)	–	–	–	–	–	–
	10-11	pH=10,77-0,036•t	0,969	6,3 (3.29,3.31, №1,5)	–	–	–	–	–	–
Квасцы алюмокалиевые и NaOH (зарубежные полимеры)	8-9	pH=8,65-0,006•t	0,964	4 (3.38, №17)	–	–	–	–	–	–
	10-11	pH=10,64-0,036•t	0,984	5 (3.39, №18)	–	–	–	–	–	–
Биоцидол и NaOH	8-9	pH=8,94-0,010•t	0,969	4 (3.40в, №23)	–	–	–	–	–	–
	11-12,5	pH=11,81-0,025•t	0,844	5 (3.41в, №26)	–	–	–	–	–	–
Без бактерицида с NaOH	8-9	отсутствует	–	–	отсутствует	–	–	отсутствует	–	–
	10-11	отсутствует	–	–	отсутствует	–	–	отсутствует	–	–
Biocide-100 и NaOH	8-9	pH=8,84-0,001•t	0,602	33 (3.34, №11)	pH=8,82-0,017•t	0,997	6 (3.50, №45)	pH=8,82-0,022•t	0,995	5 (3.43, №29)
	9-10	pH=9,22-0,011•t	0,960	5 (3.40б, №22)	pH=10,95-0,060•t	0,952	4 (3.52, №48)	pH=10,89-0,032•t	0,964	4 (3.45, №32)
	10-11	pH=10,86-0,006•t	0,900	5 (3.34, №14)	–	–	–	–	–	–
	11-12	pH=11,81-0,018•t	0,820	6 (3.41б, №25)	–	–	–	–	–	–
Petro Cide и NaOH	8-9	pH=8,83-0,003•t	0,746	11 (3.38, №19)	–	–	–	–	–	–
	9-10	pH=9,09-0,011•t	0,927	8 (3.40а, №21)	–	–	–	–	–	–
	10-11	pH=10,87-0,026•t	0,818	12 (3.39, №20)	–	–	–	–	–	–
	11-12	pH=11,82-0,019•t	0,963	9,10 (3.41а, 3.42, №24,27)	–	–	–	pH=12,17-0,064•t	0,964	3 (3.47а, №35)
Биоцидол и CaO	11-12	pH=11,44-0,009•t	0,900	7 (3.42, №28)	pH=11,25-0,018•t	0,953	5 (3.54б, №52)	pH=11,27-0,025•t	0,986	3 (3.48б, №40)
Biocide-100 и CaO	11-12	–	–	–	pH=11,14-0,019•t	0,933	6 (3.54в, №53)	pH=11,70-0,053•t	0,917	6,5 (3.47в, 3.48в, №37,41)
Без бактерицида с CaO	12-12,5	–	–	–	pH=12,23-0,012•t	0,949	7,9,13 (3.55, №54,55,56)	pH=12,20-0,010•t	0,948	6,8,12 (3.49, №42-44)
Petro Cide и CaO	11-12	–	–	–	pH=11,41-0,022•t	0,970	18 (3.54а, №51)	pH=11,69-0,013•t	0,992	17,11 (3.47б, 3.48а, №36,39)

Примечание. * устойчивость композиции включает время ионизации (1 сут.); t - время, сут.

Согласно проведенному анализу интенсивность уменьшения рН с течением времени в период стабилизации составляет в среднем 0,05/1 сут. (максимум – 0,10/1 сут.), превышение которых будет свидетельствовать о переходе области стабилизации в дестабилизацию.

Область дестабилизации (рисунок 3.28 а) характерна практически для всех диаграмм, представленных на рисунках 3.29-3.55 (композиции № 1-56). Зависимость имеет криволинейный (вогнутый или выпуклый) или прямолинейный вид (рисунок 3.28 а). Для упрощения обработки данных здесь и далее будем описывать область дестабилизации линейной зависимостью (рисунок 3.28 б). При попадании в область дестабилизации необходимо приступить к химической обработке полимерной композиции, которую следует производить при снижении текущей величины рН от начальной на 0,5-1,0 (7-10 %). На основании проведенного анализа получены уравнения регрессии, представленные в таблице 3.11.

Таблица 3.11 – Уравнения регрессии для области дестабилизации диаграммы «старения»

Типы бактерицида и регулятора щелочности	Показатель рН	Уравнение регрессии и среднее квадратичное отклонение при температуре					
		20°C		60°C		100°C	
		Уравнение (рисунок, № композиции)	R ²	Уравнение (рисунок, № композиции)	R ²	Уравнение (рисунок, № композиции)	R ²
1	2	3	4	5	6	7	8
Квасцы алюмокалиевые и NaOH (российские полимеры)	9-10	$pH=10,15-0,501 \cdot t$ (3.30, 3.32, №3,7)	0,991	–	–	–	–
	10-11	$pH=11,14-0,132 \cdot t$ (3.29, 3.31, №1,5)	0,984	–	–	–	–
Квасцы алюмокалиевые и NaOH (зарубежные полимеры)	8-9	$pH=9,19-0,130 \cdot t$ (3.38, №17)	0,767	–	–	–	–
	10-11	$pH=11,37-0,194 \cdot t$ (3.39, №18)	0,977	–	–	–	–
Биоцидол и NaOH	8-9	$pH=9,02-0,049 \cdot t$ (3.40в, №23)	0,942	–	–	–	–
	11-12,5	$pH=11,58-0,116 \cdot t$ (3.41в, №26)	0,799	–	–	–	–
Без бактерицида с NaOH	8-9	$pH=9,05-0,586 \cdot t$ (3.35, №13)	0,906	$pH=8,58-0,150 \cdot t$ (3.50, №46)	0,823	–	–
	10-11	$pH=10,09-0,120 \cdot t$ (3.33, №10)	0,675	$pH=10,86-0,519 \cdot t$ (3.52, №49)	0,945	$pH=10,51-0,400 \cdot t$ (3.45, №33)	0,827
	11-12	$pH=11,68-0,581 \cdot t$ (3.35, №16)	0,899	–	–	–	–
Biocide-100 и NaOH	8-9	–	–	$pH=10,12-0,250 \cdot t$ (3.50, №45)	0,920	$pH=8,99-0,084 \cdot t$ (3.43, №29)	0,801
	9-10	$pH=9,39-0,059 \cdot t$ (3.40б, №22)	0,952	–	–	–	–
	10-11	$pH=10,27-0,038 \cdot t$ (3.34, №14)	0,515	–	–	$pH=12,07-0,487 \cdot t$ (3.45, №32)	0,894
	11-12	$pH=11,98-0,123 \cdot t$ (3.41б, №25)	0,829	–	–	–	–
Petro Cide и NaOH	8-9	$pH=10,13-0,120 \cdot t$ (3.38, №19)	0,979	–	–	–	–
	9-10	$pH=9,52-0,081 \cdot t$ (3.40а, №21)	0,895	–	–	–	–
	10-11	$pH=10,27-0,067 \cdot t$ (3.33, №9)	0,755	–	–	–	–
	11-12	$pH=13,26-0,191 \cdot t$ (3.41а, 3.42, №24, 27)	0,911	–	–	$pH=9,23-0,040 \cdot t$ (3.47а, №35)	0,983
Биоцидол и CaO	11-12	$pH=12,54-0,163 \cdot t$ (3.42, №28)	0,991	$pH=11,85-0,185 \cdot t$ (3.54б, №52)	0,978	$pH=11,18-0,190 \cdot t$ (3.48б, №40)	0,764
Biocide-100 и CaO	11-12	–	–	$pH=11,81-0,152 \cdot t$ (3.54в, №53)	0,984	$pH=12,26-0,221 \cdot t$ (3.47в, 3.48в, №37, 41)	0,954

Продолжение таблицы 3.11

1	2	3	4	5	6	7	8
Без бактерицида с СаО	12-12,5	–	–	pH=12,26-0,030•t (3.55, №54-56)	0,940	pH=12,36-0,036•t (3.49, №42-44)	0,936
Petro Cide и СаО	11-12	–	–	pH=15,36-0,245•t (3.54a, №51)	0,952	pH=18,23-0,626•t (3.48a, №39)	0,986
Без области ионизации	8,5-9,5	pH=8,38-0,294•t (3.30,3.32, №4,8)	0,803	–	–	pH=8,64-0,253•t (3.43, №30)	0,819
	10,5-11,5	pH=10,61-0,259•t (3.29,3.31, №2,6)	0,988	–	–	–	–

Примечание. t - время, сут.

Область обработки раствора (рисунок 3.28 а) отражает результат химической обработки композиции для восстановления и улучшения ее свойств и параметров с целью перехода в область стабилизации (рисунок 3.28 б). Однако, во всех случаях (рисунки 3.36, 3.37, 3.44, 3.46, 3.51, 3.53, композиции № 12, 15, 31, 34, 47, 50) после обработки композиции (NaOH или СаО) и начального увеличения показателя рН диаграммы переходили в область дестабилизации, что связано с обработкой композиции только регулятором щелочности без применения ВМС. Исключение составляет диаграмма (рисунок 3.37), в которой на 8-й день обработки композиции № 15 гидроксидом натрия в концентрации 5 кг/м³ наблюдается резкое увеличение показателя рН с 6,6 до 12,1 и стабилизация зависимости в течение трех суток с интенсивностью снижения величины рН до 0,08/1 сут.

Анализ результатов исследований позволил сделать следующие выводы.

1. Сформулирована обобщенная диаграмма «старения» полимерных композиций, включающая области ионизации, стабилизации, дестабилизации и обработки раствора. Область ионизации характерна для большинства диаграмм «старения» и ее продолжительность составляет 1 сут. Область стабилизации наиболее полно характеризует эффективность и стабильность (ферментативную устойчивость) композиции. Область дестабилизации присутствует практически на всех диаграммах деструкции, при попадании в которую (при снижении начальной величины рН на 7-10 %) необходимо обработать композицию химическими реагентами. Обработка композиции только регулятором щелочности малоэффективна. Все области диаграммы имеют линейный вид.

2. Определены количественные зависимости показателя рН от времени для всех областей диаграммы деструкции.

3. Величина рН в большей или меньшей степени зависит от реагента, регулирующего значение водородного показателя (NaOH или СаО), присутствия (или отсутствия) и типа применяемого бактерицида, используемых полимеров (российские или зарубежные) и температуры среды. Наибольшую эффективность по нейтрализации микроорганизмов, редуцирующих своей деятельностью биогенный сероводород, показали Petro Cide и СаО.

3.1.3 Реологические параметры полимерных композиций

Совместно с исследованием времени деструкции («старения») полимерных композиций определялись их реологические параметры: пластическая вязкость (ПВ) и динамическое напряжение сдвига (ДНС).

Анализ полученных зависимостей ПВ и ДНС от времени показал, что эти графики имеют типичные участки, обладающие характерными свойствами, т. е. появляется возможность сформулировать обобщенную диаграмму изменения реологических параметров (ПВ и ДНС) полимерных композиций (рисунок 3.56 а и б).

Обработка результатов экспериментов по определению ПВ и ДНС позволила построить диаграммы изменения реологических параметров композиций во времени при температурах 20°, 100° и 60°С, представленные на рисунках 3.57-3.66, 3.67-3.72 и 3.73-3.76 соответственно.

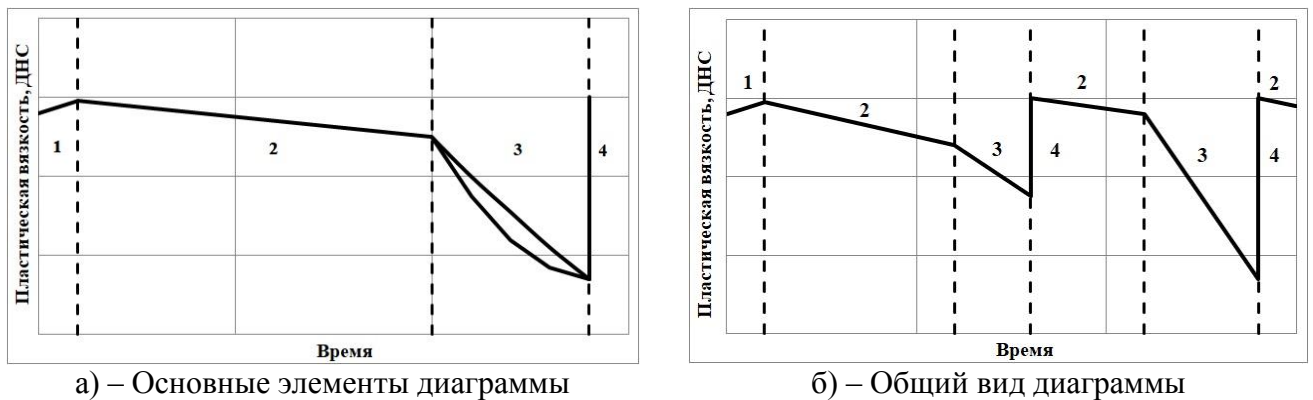


Рисунок 3.56 – Обобщенная диаграмма изменения реологических параметров (области: 1 – ионизации; 2 – стабилизации; 3 – дестабилизации; 4 – обработки раствора)

Ограничим изначально минимально необходимые значения пластической вязкости и динамического напряжения сдвига полимерных композиций (согласно опыту бурения) величинами 0,01 Па·с и 10 дПа соответственно, которые представлены на рисунках 3.57-3.76 горизонтальными пунктирными линиями. Цифры на диаграммах соответствуют конкретной области: 1 – ионизации; 2 – стабилизации; 3 – дестабилизации; 4 – обработки раствора.

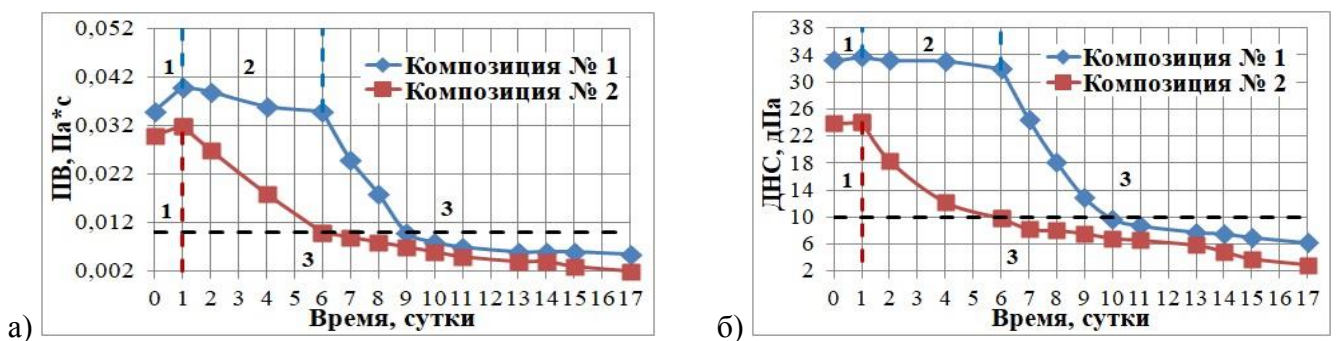


Рисунок 3.57 – Реологические параметры полимерных композиций № 1, 2 (таблица 3.1)

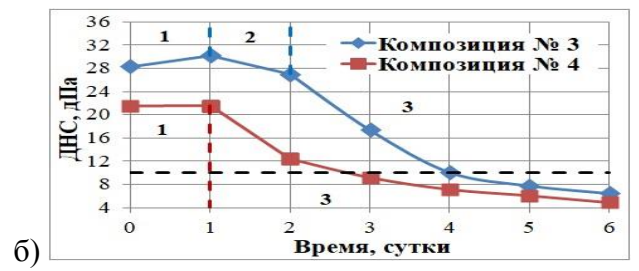
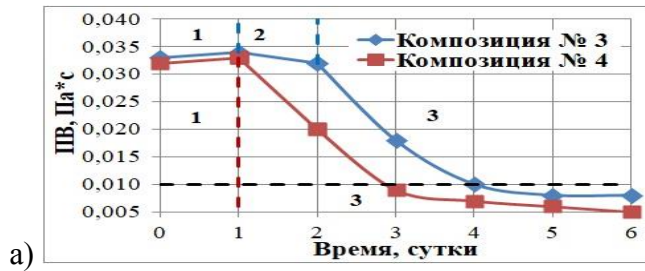


Рисунок 3.58 – Реологические параметры полимерных композиций № 3, 4 (таблица 3.1)

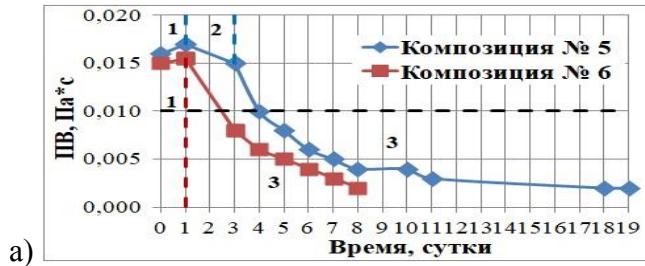


Рисунок 3.59 – Реологические параметры полимерных композиций № 5, 6 (таблица 3.1)



Рисунок 3.60 – Реологические параметры полимерных композиций № 7, 8 (таблица 3.1)

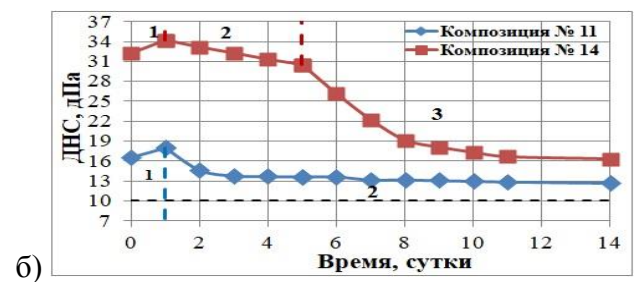
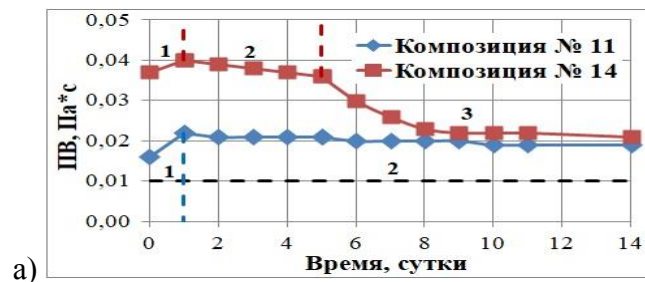


Рисунок 3.61 – Реологические параметры полимерных композиций № 11, 14 (таблица 3.3)



Рисунок 3.62 – Реологические параметры полимерных композиций № 13, 16 (таблица 3.3)

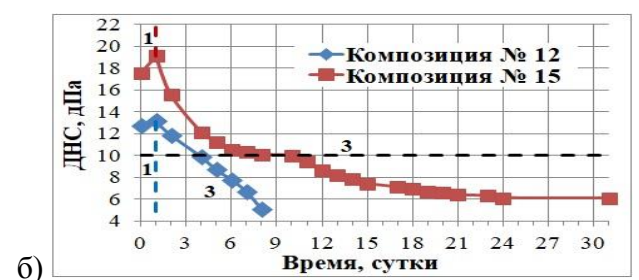
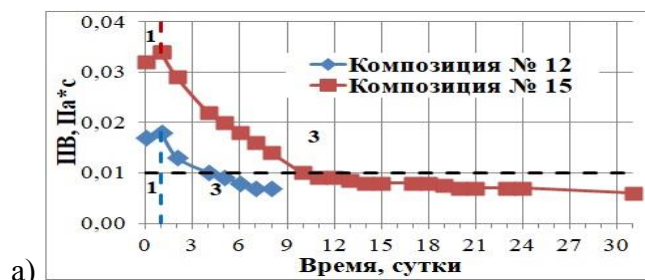


Рисунок 3.63 – Реологические параметры полимерных композиций № 12, 15 (таблица 3.3)

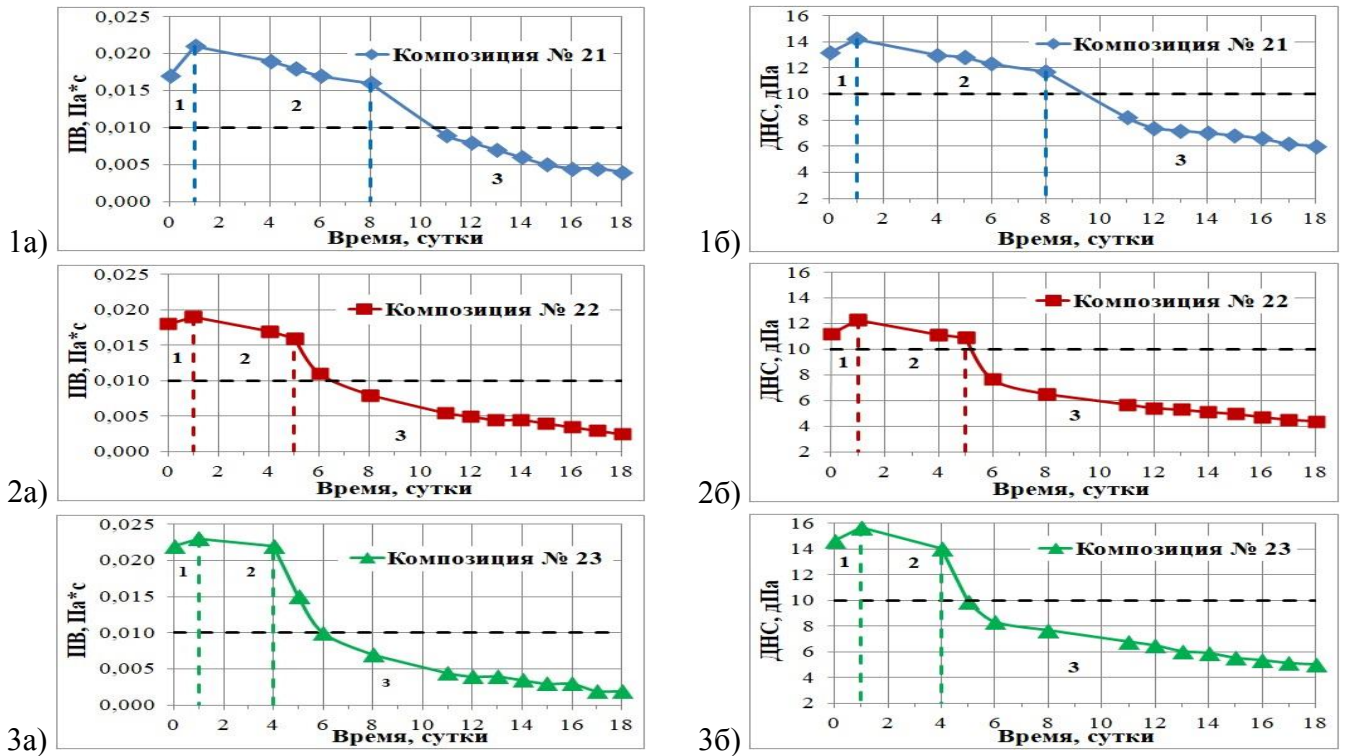


Рисунок 3.64 – Реологические параметры полимерных композиций № 21-23 (таблица 3.4)

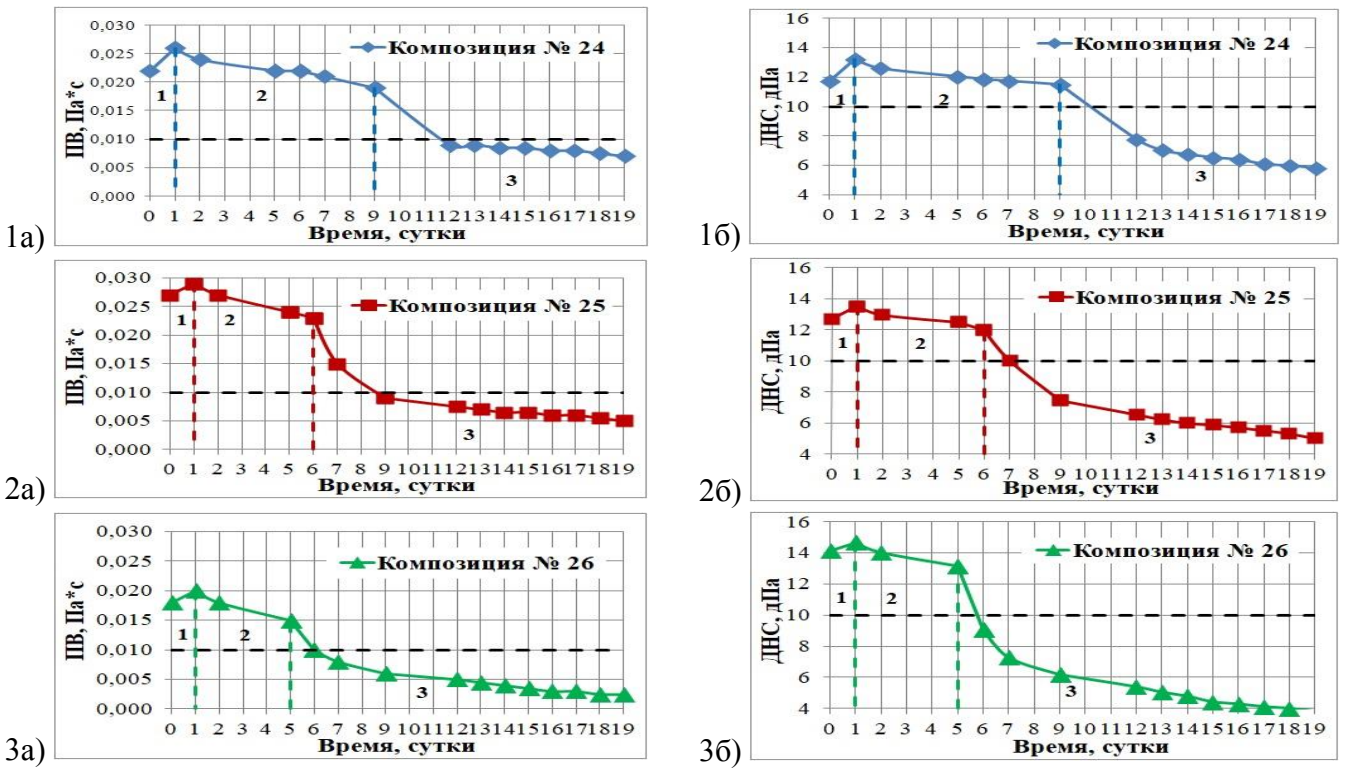


Рисунок 3.65 – Реологические параметры полимерных композиций № 24-26 (таблица 3.4)

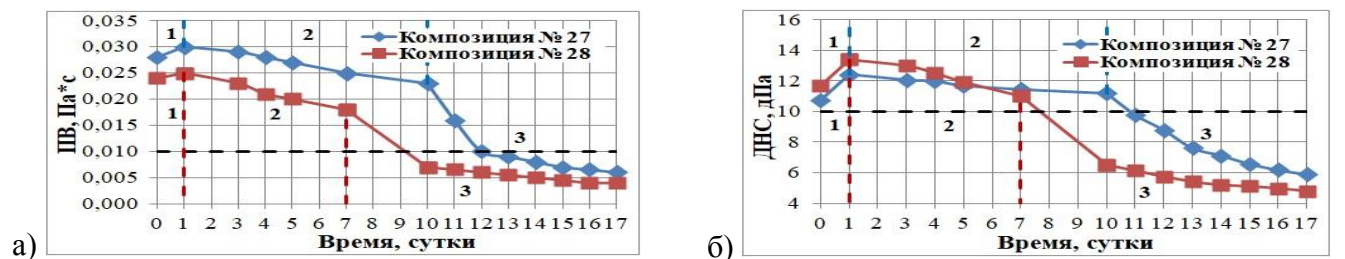


Рисунок 3.66 – Реологические параметры полимерных композиций № 27, 28 (таблица 3.4)

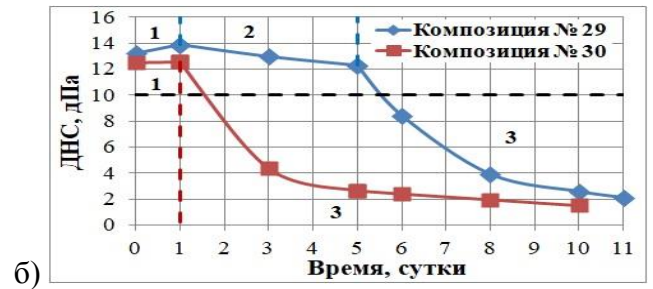
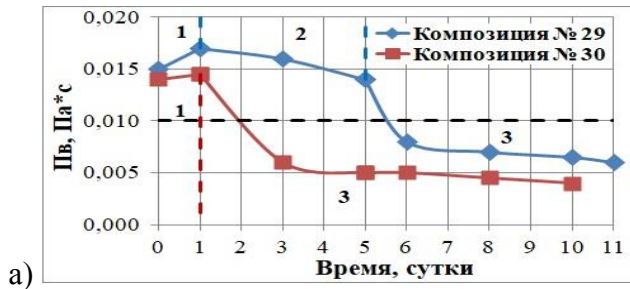


Рисунок 3.67 – Реологические параметры полимерных композиций № 29, 30 (таблица 3.6)

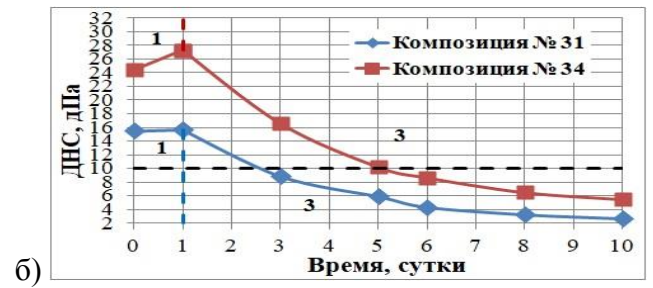


Рисунок 3.68 – Реологические параметры полимерных композиций № 31, 34 (таблица 3.6)

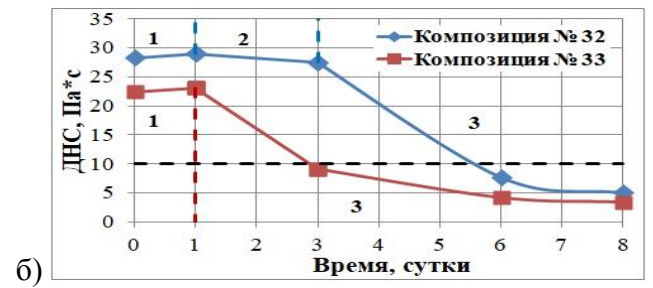
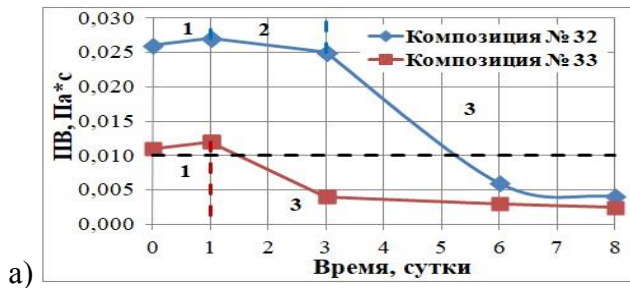


Рисунок 3.69 – Реологические параметры полимерных композиций № 32, 33 (таблица 3.6)

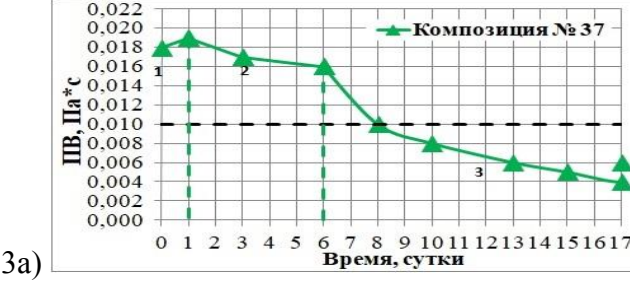
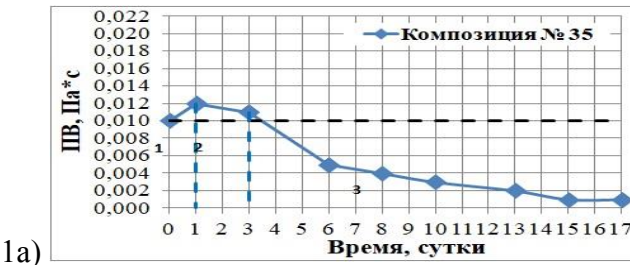


Рисунок 3.70 – Реологические параметры полимерных композиций № 35-37 (таблица 3.6)

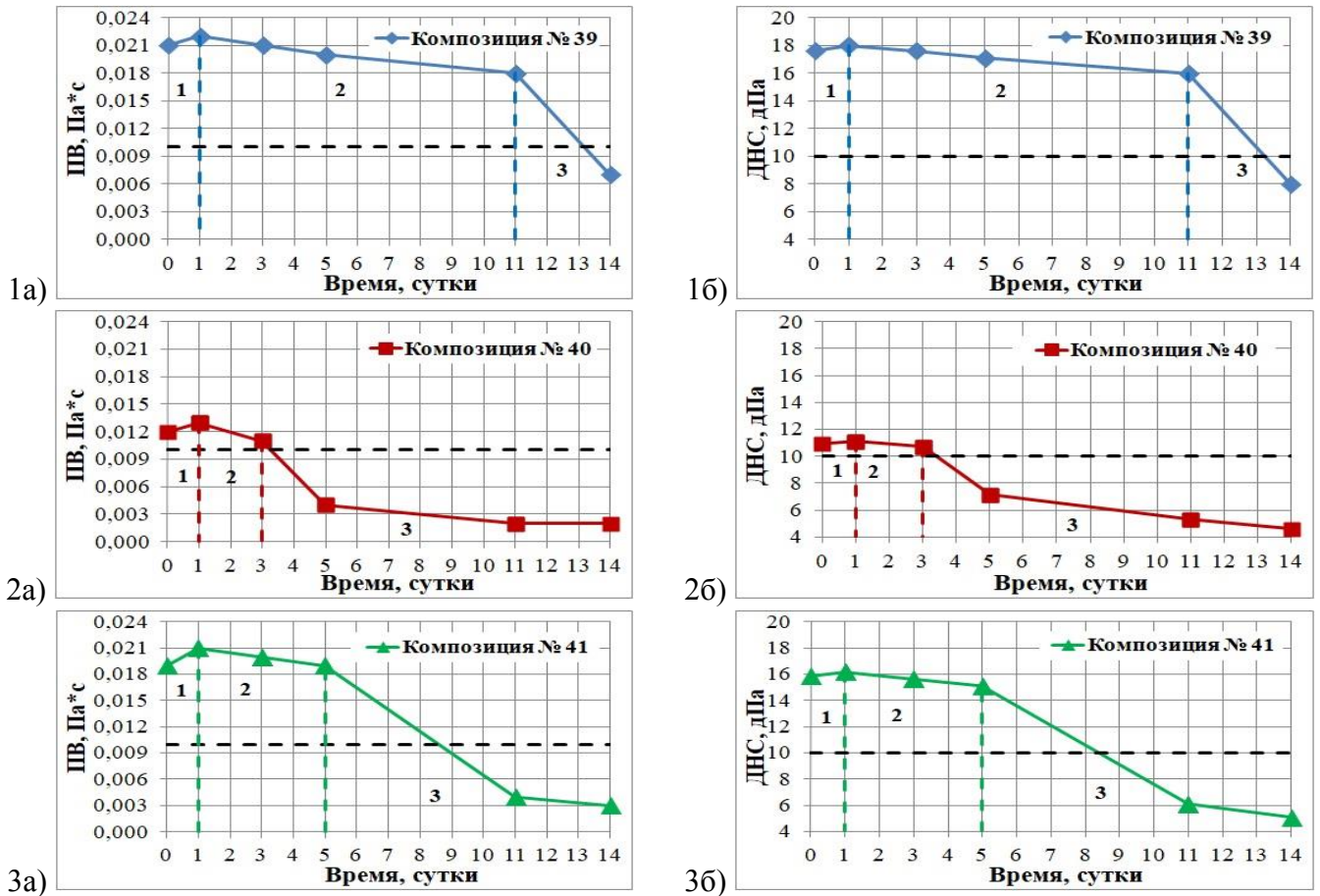


Рисунок 3.71 – Реологические параметры полимерных композиций № 39-41 (таблица 3.6)

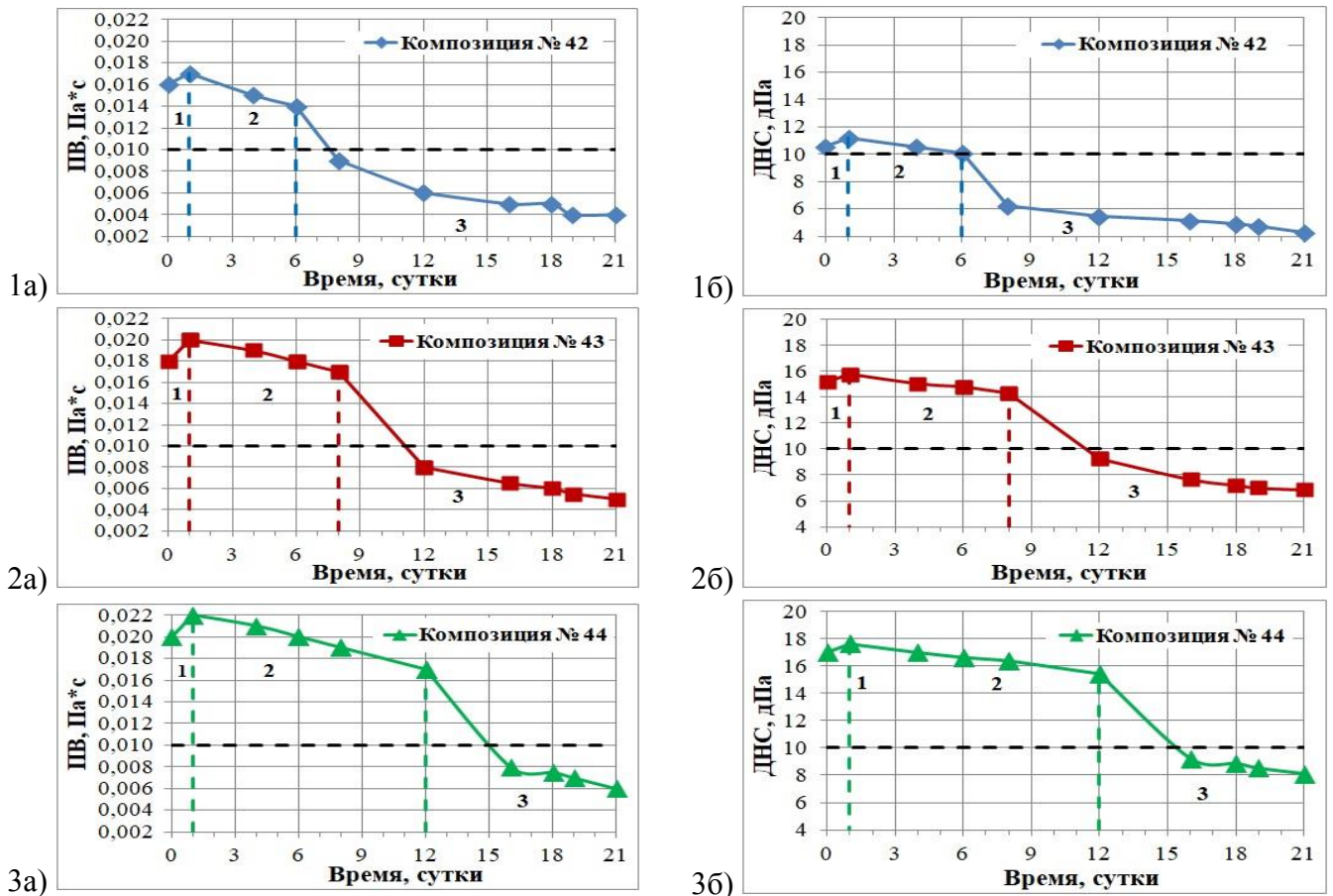


Рисунок 3.72 – Реологические параметры полимерных композиций № 42-44 (таблица 3.6)

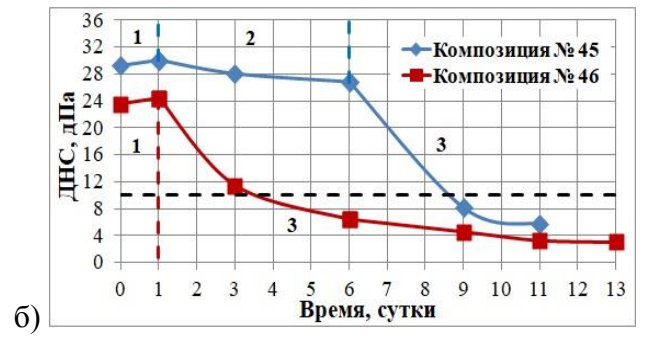


Рисунок 3.73 – Реологические параметры полимерных композиций № 45, 46 (таблица 3.7)

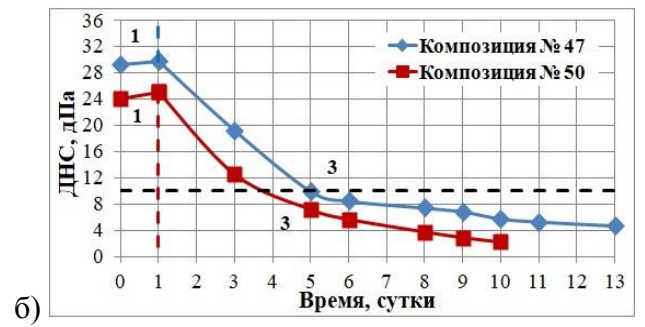


Рисунок 3.74 – Реологические параметры полимерных композиций № 47, 50 (таблица 3.7)

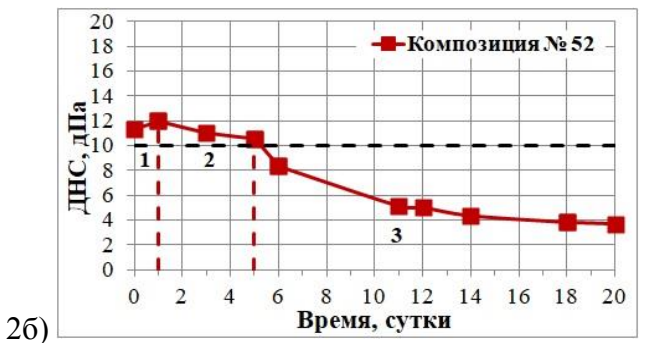
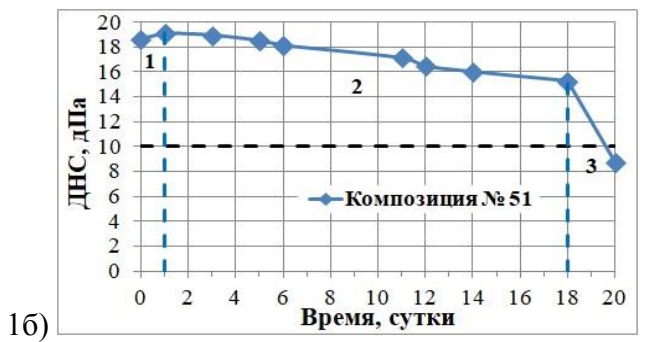
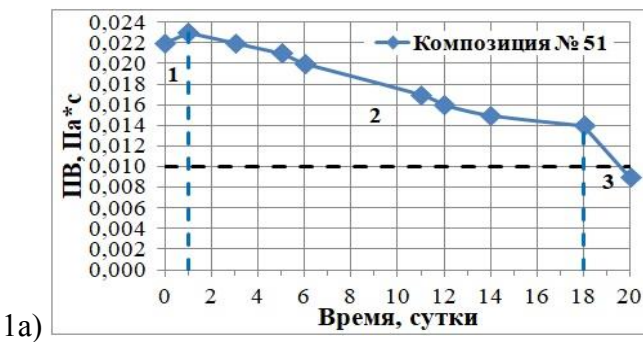


Рисунок 3.75 – Реологические параметры полимерных композиций № 51-53 (таблица 3.7)

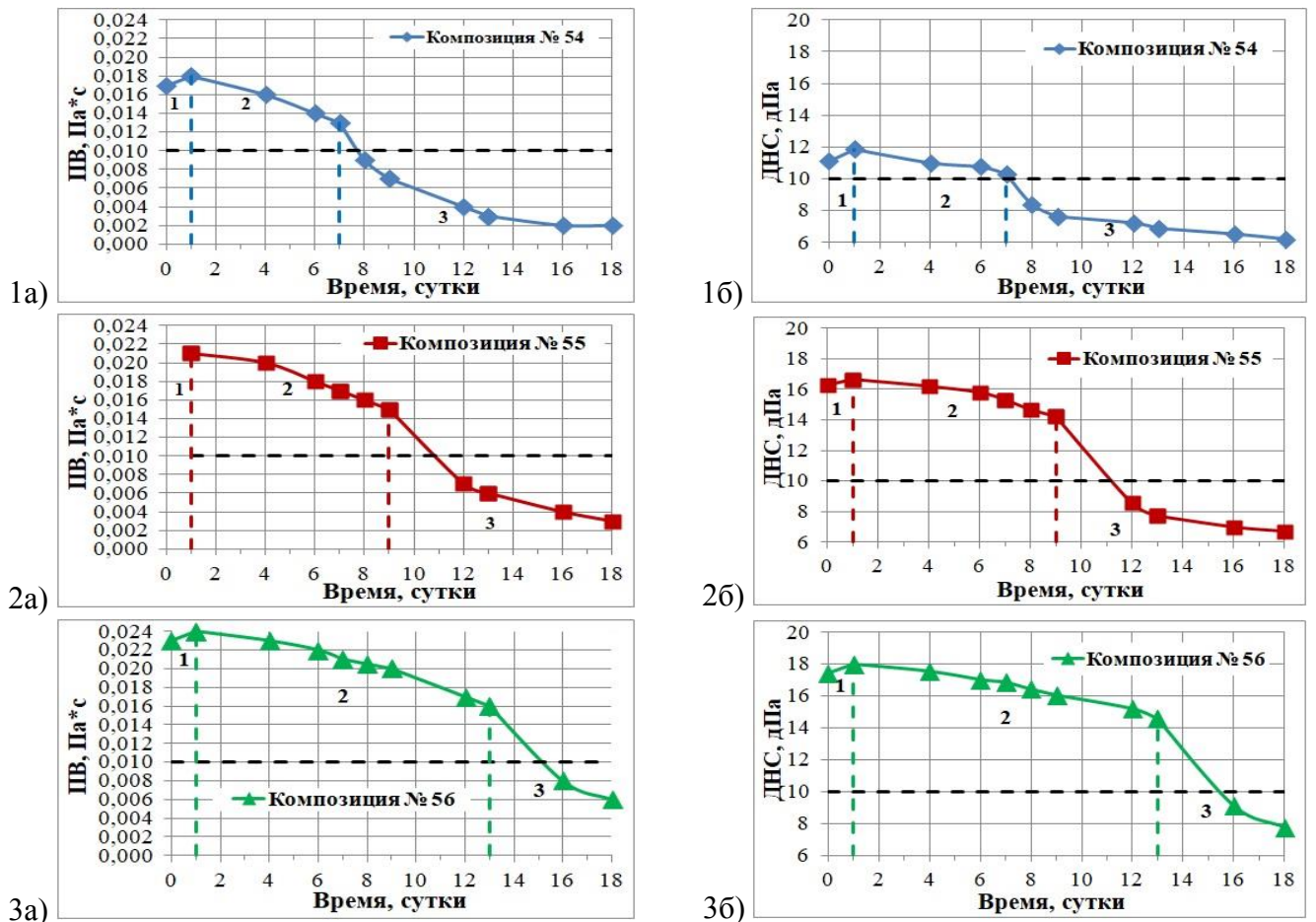


Рисунок 3.76 – Реологические параметры полимерных композиций № 54-56 (таблица 3.7)

Здесь и далее используем точность измерения ПВ 0,1 мПа·с (0,0001 Па·с) и ДНС 0,01 Па (0,1 дПа). Согласно проведенному анализу практически во всех случаях (рисунки 3.57-3.76) область ионизации (рисунок 3.56 а) характеризуется повышением значений ПВ и ДНС в первые сутки в среднем на 0,002 Па·с (максимум – 0,005 Па·с) и 0,7 дПа (максимум – 1,5 дПа) соответственно, что происходит в результате интенсивной диссоциации макромолекул ВМС. Установлено, что интенсивность повышения величин ПВ и ДНС в период ионизации зависит от применяемых полимеров (российские и зарубежные), температуры и показателя рН. Анализ зависимостей (рисунки 3.1-3.27) показывает большую эффективность зарубежных ВМС (Duovis, PAC-R, PAC-LV, Dextrid) по сравнению с отечественными (Гаммаксан, Оснопак-Н, Оснопак-В, КМЦ-400). С увеличением температуры интенсивность изменения реологических параметров снижается (рисунки 3.77 и 3.78), что связано с ростом количества микроорганизмов, вызывающих деструкцию ВМС. Повышение величины рН незначительно снижает интенсивность диссоциации макромолекул ВМС. Анализ показал, что в среднем величины ПВ и ДНС повышаются соответственно следующим образом:

- отечественные полимеры при 20°C на 0,0010 Па·с и 0,3 дПа (рисунки 3.57-3.60);
- зарубежные полимеры при 20°C на 0,0020 Па·с и 1,0 дПа (рисунки 3.61-3.66);
- зарубежные полимеры при 60°C на 0,0015 Па·с и 0,7 дПа (рисунки 3.73-3.76);

- зарубежные полимеры при 100°C на 0,0012 Па•с и 0,5 дПа (рисунки 3.67-3.72).

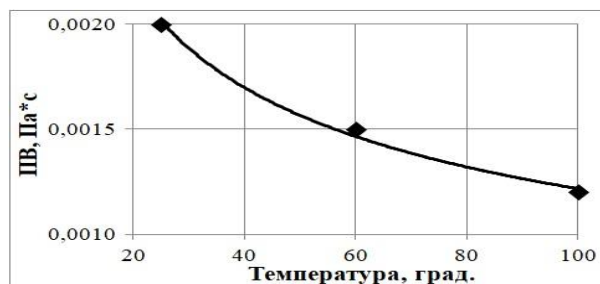


Рисунок 3.77 – Интенсивность изменения ПВ от температуры

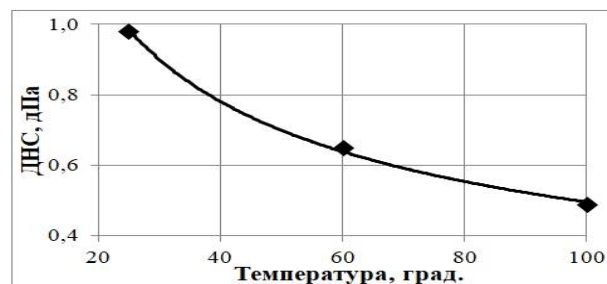


Рисунок 3.78 – Интенсивность изменения ДНС от температуры

С использованием метода наименьших квадратов получены уравнения регрессии и величин повышения ПВ и ДНС для области ионизации (таблица 3.12).

Таблица 3.12 – Уравнения регрессии для области ионизации

Типы полимеров	Температура, °C	Показатель рН	Величины повышения		Уравнение регрессии	R ²	Номер рисунка (№ композиции)
			$\eta_{пл}$, Па•с	τ , дПа			
1	2	3	4	5	6	7	8
русские	20	9-10	0,0012	0,4	$\eta_{пл}=0,001 \cdot t+0,020$ $\tau=0,362 \cdot t+20,2$	1	3.58, 3.60 (3,4,7,8)
		10-11	0,0010	0,3	$\eta_{пл}=0,001 \cdot t+0,024$ $\tau=0,255 \cdot t+20,5$	1	3.57, 3.59 (1,2,5,6)
зарубежные	20	8-9	0,0023	1,1	$\eta_{пл}=0,002 \cdot t+0,018$ $\tau=1,085 \cdot t+13,9$	1	3.61-3.64 (11-13,23)
		9-10	0,0023	1,1	$\eta_{пл}=0,002 \cdot t+0,017$ $\tau=1,080 \cdot t+12,2$	1	3.64 (21,22)
		10-11	0,0020	1,0	$\eta_{пл}=0,002 \cdot t+0,038$ $\tau=0,950 \cdot t+33,2$	1	3.61 (14)
		11-12,5	0,0017	0,9	$\eta_{пл}=0,001 \cdot t+0,026$ $\tau=0,906 \cdot t+14,9$	1	3.62,3.63,3.65,3.66 (15,16,24-28)
зарубежные	60	8-9	0,0022	1,0	$\eta_{пл}=0,002 \cdot t+0,021$ $\tau=1,043 \cdot t+27,0$	1	3.73,3.74 (45-47)
		10-11	0,0018	0,8	$\eta_{пл}=0,001 \cdot t+0,010$ $\tau=0,810 \cdot t+24,3$	1	3.74 (50)
		11-12,5	0,0015	0,6	$\eta_{пл}=0,001 \cdot t+0,019$ $\tau=0,565 \cdot t+15,2$	1	3.75,3.76 (51-56)
зарубежные	100	8-9	0,0020	0,8	$\eta_{пл}=0,002 \cdot t+0,013$ $\tau=0,830 \cdot t+14,1$	1	3.67,3.68 (29,31)
		9-10	0,0018	0,7	$\eta_{пл}=0,001 \cdot t+0,019$ $\tau=0,675 \cdot t+20,2$	1	3.67,3.69 (30,32)
		10-11	0,0015	0,6	$\eta_{пл}=0,001 \cdot t+0,019$ $\tau=0,550 \cdot t+22,6$	1	3.68,3.69 (33,34)
		11-12,5	0,0013	0,5	$\eta_{пл}=0,001 \cdot t+0,017$ $\tau=0,460 \cdot t+14,5$	1	3.70-3.72 (35-37,39-44)

Примечание. $\eta_{пл}$ - пластическая вязкость; τ - динамическое напряжение сдвига.

Область стабилизации (рисунок 3.56 а) достаточно полно отражает стабильность композиции на диаграмме. Чем длиннее линия стабилизации, тем эффективнее композиция, но, к сожалению, эта область присутствует не на всех диаграммах (рисунки 3.57-3.60, 3.62, 3.64.3 а, 3.64.3 б, 3.67, 3.69, 3.73, композиции № 2, 4, 6, 8, 13, 16, 23, 30, 33, 46).

Предлагается ограничить область стабилизации на рисунках 3.57-3.76 не по минимально необходимым значениям $\eta_{пл}$ и τ , а интенсивностью уменьшения ПВ и ДНС с течением времени в среднем на 0,001 Па•с/1 сут. (максимум – 0,003 Па•с/1 сут.) и 0,4 дПа/1 сут. (максимум – 0,9 дПа/1 сут.) соответственно, т. е. совместить с ферментативной устойчивостью композиции по показателю рН. Это предложение подтверждается результатами анализа таблицы 3.13, в которой представлены величины ферментативной устойчивости полимерных композиций по показателю рН, предлагаемой величине (ограниченная интенсивность уменьшения ПВ и ДНС) и минимально необходимым величинам реологических параметров (0,01 Па•с и 10 дПа).

Таблица 3.13 – Величины ферментативной устойчивости композиций

Рисунок	№ композиции (Т, °С)	Ферментативная устойчивость полимерной композиции, сут.				
		по величине рН	ПВ ($\eta_{пл}$)		ДНС (τ)	
			по ограниченной интенсивности	по минимально необходимой величине	по ограниченной интенсивности	по минимально необходимой величине
1	2	3	4	5	6	7
3.57	1 (20)	6	6	9	6	10
	2 (20)	–	–	6	–	6
3.58	3 (20)	2	2	4	2	4
	4 (20)	–	–	3	–	3
3.59	5 (20)	3	3	4	3	4
	6 (20)	–	–	2,5	–	3
3.60	7 (20)	2	2	3,5	2	3
	8 (20)	–	–	3	–	1,5
3.61	11 (20)	33	33	33	33	33
	14 (20)	5	5	33	5	33
3.62	13 (20)	–	–	2	–	2
	16 (20)	–	–	4,5	–	5
3.63	12 (20)	–	–	4	–	4
	15 (20)	–	–	10	–	10
3.64	21 (20)	8	8	11	8	9
	22 (20)	5	5	7	5	5
	23 (20)	4	4	6	4	3
3.65	24 (20)	9	9	11,5	9	10
	25 (20)	6	6	8,5	6	7
	26 (20)	5	5	6	5	5,5
3.66	27 (20)	10	10	12	10	11
	28 (20)	7	7	9	7	8
3.67	29 (100)	5	5	5,5	5	5,5
	30 (100)	–	–	2	–	1,5
3.68	31 (100)	–	–	2	–	2,5
	34 (100)	–	–	5	–	5
3.69	32 (100)	3	3	5,5	3	5,5
	33 (100)	–	–	1,5	–	3
3.70	35 (100)	3	3	3,5	3	3
	36 (100)	17	17	17	17	17
	37 (100)	6	6	8	6	7,5
3.71	39 (100)	11	11	13	11	13
	40 (100)	3	3	3,5	3	3,5
	41 (100)	5	5	8,5	5	8,5

Продолжение таблицы 3.13

1	2	3	4	5	6	7
3.72	42 (100)	6	6	7,5	6	6
	43 (100)	8	8	11	8	11
	44 (100)	12	12	15	12	15
3.73	45 (60)	6	6	8,5	6	8,5
	46 (60)	–	–	1,5	–	3,5
3.74	47 (60)	–	–	4,5	–	5
	50 (60)	–	–	2	–	4
3.75	51 (60)	18	18	19,5	18	19,5
	52 (60)	5	5	5,5	5	5
	53 (60)	6	6	9	6	9
3.76	54 (60)	7	7	7,5	7	7
	55 (60)	9	9	11	9	11
	56 (60)	13	13	15	13	15

Анализ таблицы 3.13 показывает, что время ферментативной устойчивости полимерных композиций по показателю рН и по ограниченной интенсивности ПВ и ДНС практически совпадают, причем эта величина наступает в среднем за 2,0 и 1,5 суток до достижения минимально необходимых величин $\eta_{пл}$ и τ соответственно (рисунки 3.57-3.60, 3.64-3.67, 3.69-3.73, 3.75, 3.76, композиции № 1, 3, 5, 7, 21-29, 32, 35-37, 39-45, 51-56).

На основании статистического анализа получены уравнения регрессии (таблица 3.14) и установлены предельные значения интенсивности уменьшения величин ПВ и ДНС в области стабилизации, которые составляют в среднем 0,001 Па•с/1 сут. (максимум – 0,003 Па•с/1 сут.) и 0,4 дПа/1 сут. (максимум – 0,9 дПа/1 сут.) соответственно. Превышение этих величин свидетельствует о переходе области стабилизации в дестабилизацию.

Область дестабилизации (рисунок 3.56 а) характерна практически для всех зависимостей (рисунки 3.57-3.62, 3.64-3.67, 3.69-3.73, 3.75, 3.76, композиции № 1-8, 13, 14, 16, 21-30, 32, 33, 35, 37, 39-46, 51-56), которую для упрощения обработки данных будем описывать линейной зависимостью. На основании проведенного анализа получены уравнения регрессии, представленные в таблице 3.15.

Область обработки раствора (рисунок 3.56 а) отражает результат, достигнутый в ходе химической обработки композиции. Основное назначение обработки композиции – восстановление и улучшение свойств раствора для перехода в область стабилизации (рисунок 3.56 б), но обработка только NaOH или CaO не эффективна. При совместной обработке композиции ВМС и регулятором щелочности диаграмма должна переходить из области дестабилизации в область стабилизации (рисунок 3.56 б).

Проведенные исследования в этом разделе позволили сделать следующие выводы.

1. Сформулирована обобщенная диаграмма изменения реологических параметров (ПВ и ДНС), включающая области ионизации, стабилизации, дестабилизации и обработки раствора.

Таблица 3.14 – Уравнения регрессии для области стабилизации диаграммы изменения реологических параметров

Типы полимеров	Показатель рН	Уравнения регрессии и среднее квадратичное отклонение при температуре								
		20°C			60°C			100°C		
		Уравнения регрессии	R ²	Устойчивость композиции * (№ рисунка и композиции)	Уравнения регрессии	R ²	Устойчивость композиции * (№ рисунка и композиции)	Уравнения регрессии	R ²	Устойчивость композиции * (№ рисунка и композиции)
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Российские (Гаммаксан, Оснопак-Н, Оснопак-В, КМЦ-400)	9-10	$\eta_{пл}=0,028-0,002 \cdot t$ $\tau=25,8-2,400 \cdot t$	0,923 0,985	2 (рис. 3.58, 3.60, № 3,7)	–	–	–	–	–	–
	10-11	$\eta_{пл}=0,029-0,001 \cdot t$ $\tau=23,6-0,409 \cdot t$	0,981 0,982	6,3 (рис. 3.57, 3.59, № 1,5)	–	–	–	–	–	–
Зарубежные (Duovis, PAC-LV, PAC-R, Dextrid)	8-9	$\eta_{пл}=0,023-0,001 \cdot t$ $\tau=14,8-0,142 \cdot t$	0,957 0,834	33,4 (рис. 3.61, 3.64, № 11,23)	$\eta_{пл}=0,029-0,001 \cdot t$ $\tau=30,3-0,624 \cdot t$	0,986 0,933	6 (рис. 3.73, № 45)	$\eta_{пл}=0,017-0,001 \cdot t$ $\tau=14,2-0,397 \cdot t$	0,964 0,993	5 (рис. 3.67, № 29)
	9-10	$\eta_{пл}=0,020-0,001 \cdot t$ $\tau=13,5-0,316 \cdot t$	0,979 0,982	8,4 (рис. 3.64, № 21,22)	–	–	–	$\eta_{пл}=0,017-0,001 \cdot t$ $\tau=29,7-0,730 \cdot t$	0,964 0,993	3 (рис. 3.69, № 32)
	10-11	$\eta_{пл}=0,041-0,001 \cdot t$ $\tau=35,0-0,920 \cdot t$	0,945 0,998	5 (рис. 3.61, № 14)	–	–	–	отсутствует	–	(рис. 3.69, № 33)
	11-12,5	$\eta_{пл}=0,026-0,001 \cdot t$ $\tau=13,5-0,242 \cdot t$	0,989 0,982	9,6,5,10,7 (рис. 3.65, 3.66, № 24-28)	$\eta_{пл}=0,020-0,001 \cdot t$ $\tau=16,0-0,268 \cdot t$	0,963 0,981	18,5,6,7,9,13 (рис. 3.75, 3.76, № 51-56)	$\eta_{пл}=0,018-0,001 \cdot t$ $\tau=15,4-0,279 \cdot t$	0,945 0,992	3,17,6,11,3,5,6,8,12 (рис. 3.70-3.72, № 35-37,39-44)

Примечание. * устойчивость композиции включает время ионизации (1 сут.); $\eta_{пл}$ - пластическая вязкость; τ - динамическое напряжение сдвига.

Таблица 3.15 – Уравнения регрессии для области дестабилизации диаграммы изменения реологических параметров

Типы полимеров	Показатель рН	Уравнение регрессии и среднее квадратичное отклонение при температуре								
		20°C			60°C			100°C		
		Уравнения регрессии	R ²	№ рисунка и композиции	Уравнения регрессии	R ²	№ рисунка и композиции	Уравнения регрессии	R ²	№ рисунка и композиции
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Российские (Гаммаксан, Оснопак-Н, Оснопак-В, КМЦ-400)	9-10	$\eta_{пл}=0,027-0,004 \cdot t$ $\tau=22,8-3,218 \cdot t$	0,880 0,879	Рис. 3.58,3.60, № 3,4,7,8	–	–	–	–	–	–
	10-11	$\eta_{пл}=0,022-0,001 \cdot t$ $\tau=19,6-0,954 \cdot t$	0,834 0,919	Рис. 3.57,3.59, № 1,2,5,6	–	–	–	–	–	–
Зарубежные (Duovis, PAC-LV, PAC-R, Dextrid)	8-9	$\eta_{пл}=0,018-0,001 \cdot t$ $\tau=11,1-0,457 \cdot t$	0,810 0,827	Рис. 3.62,3.64, № 13,23	$\eta_{пл}=0,020-0,001 \cdot t$ $\tau=26,2-1,907 \cdot t$	0,947 0,966	Рис. 3.73, № 45,46	$\eta_{пл}=0,018-0,001 \cdot t$ $\tau=18,9-1,625 \cdot t$	0,825 0,896	Рис. 3.67, № 29
	9-10	$\eta_{пл}=0,021-0,001 \cdot t$ $\tau=14,2-0,559 \cdot t$	0,918 0,867	Рис. 3.64, № 21,22	–	–	–	$\eta_{пл}=0,020-0,002 \cdot t$ $\tau=22,2-2,292 \cdot t$	0,877 0,937	Рис. 3.67,3.69, № 30,32
	10-11	$\eta_{пл}=0,028-0,001 \cdot t$ $\tau=22,4-0,344 \cdot t$	0,861 0,805	Рис. 3.61, № 14	–	–	–	$\eta_{пл}=0,011-0,001 \cdot t$ $\tau=21,8-2,637 \cdot t$	0,859 0,805	Рис. 3.69, № 33
	11-12,5	$\eta_{пл}=0,027-0,001 \cdot t$ $\tau=14,9-0,612 \cdot t$	0,889 0,864	Рис. 3.62,3.65, 3.66, № 16,24-28	$\eta_{пл}=0,020-0,001 \cdot t$ $\tau=14,2-0,526 \cdot t$	0,979 0,899	Рис. 3.75,3.76, № 51-56	$\eta_{пл}=0,014-0,001 \cdot t$ $\tau=11,4-0,323 \cdot t$	0,960 0,980	Рис. 3.70-3.72, № 35,37,39-44

Примечание. $\eta_{пл}$ - пластическая вязкость; τ - динамическое напряжение сдвига.

Область ионизации характерна практически для всех диаграмм изменения реологических параметров и сопровождается повышением величин ПВ и ДНС в течение 1 суток в результате интенсивной диссоциации макромолекул ВМС. Область стабилизации наиболее полно характеризует эффективность композиции. Область дестабилизации присутствует практически на всех диаграммах, при попадании в которую требуется обработать композицию ВМС и регулятором щелочности. Все области диаграммы имеют линейную зависимость.

2. Определены количественные зависимости величин ПВ и ДНС от времени для всех областей диаграммы изменения реологических параметров.

3. Величины ПВ и ДНС зависят от начального показателя рН, вида и концентрации регулятора щелочности, присутствия или отсутствия и типа применяемого бактерицида, используемых полимеров (отечественные или зарубежные) и температуры среды.

3.1.4 Влияние температуры и давления на показатель рН полимерных композиций и буровых растворов

Исследование влияния температуры на величину рН проводилось путем периодического замера водородного показателя и температуры исследуемых композиций в процессе остывания ячеек «старения», нагретых в вальцовой печи фирмы «ОФИТЕ» (раздел 2.3). Дополнительно исследовалось совместное влияние температуры и давления на изменение величины рН. Составы композиций (растворов) и полученные результаты экспериментов представлены в таблице 3.16 и на рисунках 3.79-3.84 соответственно.

Таблица 3.16 – Составы полимерных композиций (растворов)

Рисунок 3.79 (температура)	Рисунок 3.80 (температура)	Рисунок 3.81 (температура)
Biocide-100 Duovis PAC-R PAC-LV Dextrid NaOH	Petro Cide Duovis PAC-R PAC-LV Dextrid CaO	Duovis PAC-R PAC-LV Dextrid CaO
Рисунок 3.82 (температура)	Рисунок 3.83 (температура)	Рисунок 3.84 (температура и давление)
Бентонит Полигликоль Duovis PAC-R PAC-LV Dextrid CaO	Бентонит Полигликоль Duovis PAC-R PAC-LV Dextrid CaO KCl МК-5	Duovis PAC-R PAC-LV Dextrid CaO

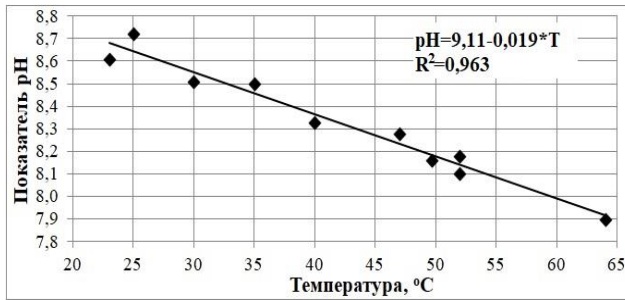


Рисунок 3.79 – Зависимость показателя pH от температуры (Biocide-100, Duovis, PAC-R, PAC-LV, Dextrid, NaOH)

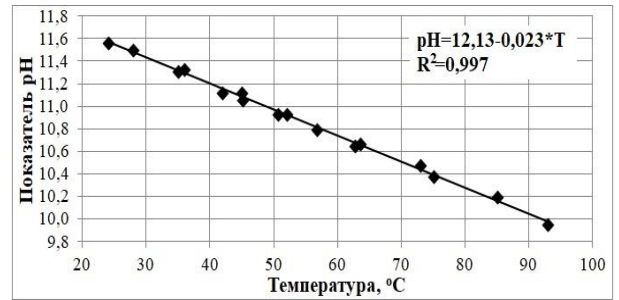


Рисунок 3.80 – Зависимость показателя pH от температуры (Petro Cide, Duovis, PAC-R, PAC-LV, Dextrid, CaO)

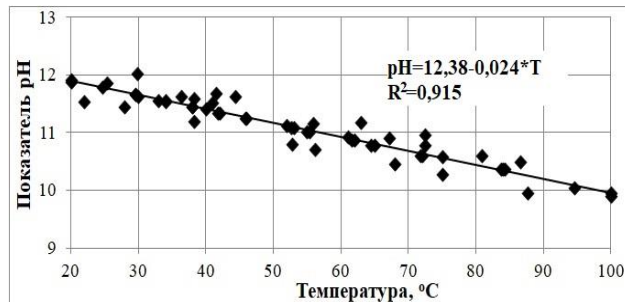


Рисунок 3.81 – Зависимость показателя pH от температуры (Duovis, PAC-R, PAC-LV, Dextrid, CaO)

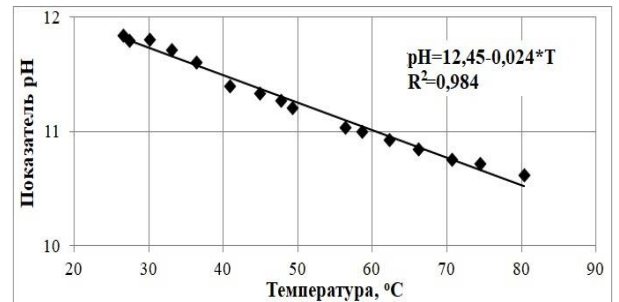


Рисунок 3.82 – Зависимость показателя pH от температуры (Бентонит, Полигликоль, Duovis, PAC-R, PAC-LV, Dextrid, CaO)

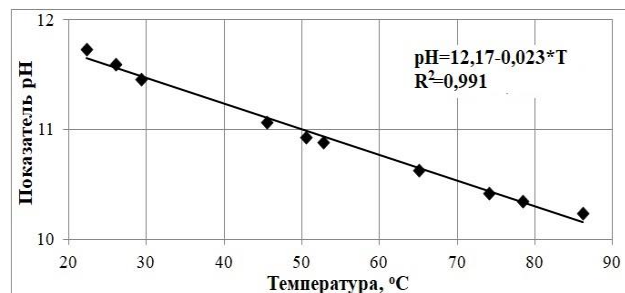


Рисунок 3.83 – Зависимость показателя pH от температуры (Бентонит, Полигликоль, Duovis, PAC-R, PAC-LV, Dextrid, CaO, KCl, МК-5)

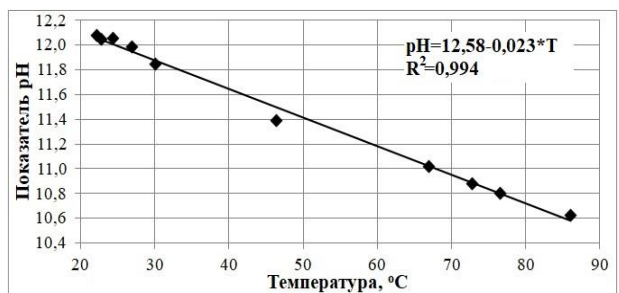


Рисунок 3.84 – Зависимость показателя pH от температуры при давлении 1,1 МПа (Duovis, PAC-R, PAC-LV, Dextrid, CaO)

Проведенные исследования (рисунки 3.79-3.84) показали линейную зависимость величины pH раствора от температуры среды [106, 113]. Обработка полученных результатов методом наименьших квадратов позволила установить зависимости показателя pH раствора от температуры среды в диапазоне 20-100°C:

- при использовании полимерной композиции и NaOH с бактерицидом ($R^2=0,963$):

$$\text{pH} = 9,11 - 0,019 \cdot T; \quad (3.1)$$

- при использовании полимерной композиции и CaO с бактерицидом ($R^2=0,997$):

$$\text{pH} = 12,13 - 0,023 \cdot T; \quad (3.2)$$

- при использовании полимерной композиции и CaO без бактерицида ($R^2=0,915$):

$$\text{pH} = 12,38 - 0,024 \cdot T; \quad (3.3)$$

- при использовании полимерной композиции, бентонита, полигликоля, CaO без бактерицида ($R^2=0,984$):

$$pH = 12,45 - 0,024 \cdot T; \quad (3.4)$$

- при использовании полимерной композиции, бентонита, полигликоля, KCl, МК-5, CaO без бактерицида ($R^2=0,991$):

$$pH = 12,17 - 0,023 \cdot T; \quad (3.5)$$

- при использовании полимерной композиции без бактерицида, обработанной CaO, при давлении 1,1 МПа ($R^2=0,994$):

$$pH = 12,58 - 0,023 \cdot T, \quad (3.6)$$

где T – температура, °C.

Расчеты по приведенным зависимостям (3.1-3.6) показывают, что при температуре 100°C наименьший показатель pH, равный 7,3, соответствует полимерной композиции, обработанной NaOH и бактерицидом. Остальные составы с CaO имеют примерно одинаковый показатель pH, равный 9,8-10,1, за исключением последней композиции (pH=10,3), что обусловлено влиянием давления (рисунок 3.84).

С увеличением температуры среды показатель pH раствора уменьшается по линейной зависимости, что подтверждается рядом ученых [36, 193, 194 и др.]. На основании полученных зависимостей (3.1)-(3.5) можно утверждать, что с увеличением температуры от 20°C (устье) до 100°C (забой) величина pH уменьшается на 1,4-1,9. Например, если раствор на поверхности имел показатель pH, равный 9-10, то уже на забое значение pH снизится до 7-8, что будет явно недостаточно для нейтрализации сероводорода щелочностью среды. Присутствие в разрезе скважины пород с кислой реакцией (гипс, ангидрит и др.), глинистых пород, пластовых вод и H₂S (в зависимости от концентрации) снижает величину pH раствора приблизительно еще на одну-две единицы. В работах [36, 193, 194 и др.] показано, что при pH ≥ 9,5 в растворе, содержащем H₂S, будут преобладать ионы HS⁻ и S²⁻, которые имеют низкую токсичность, т. е. практически безопасны. Следовательно, показатель pH бурового раствора на поверхности должен быть не менее 12,0-12,5 с целью эффективной нейтрализации H₂S в пластовых условиях щелочностью среды.

Оценка влияния давления на ферментативную устойчивость композиции, обработанной CaO, осуществлялась с помощью химически нейтрального газа (азота) при температуре 100°C (рисунки 3.85-3.88). На основании полученных результатов построена зависимость показателя pH от давления при температуре 100°C (рисунок 3.89).

Анализ результатов исследований (рисунки 3.85-3.88) показывает, что при давлениях 1,1, 2,3, 6,0 и 11,0 МПа и температуре 100°C ферментативная устойчивость композиции увеличивается до 11, 12, 13 и 15 суток соответственно, компенсируя (снижая) тем самым

влияние температуры на интенсивность деструкции. На основании проведенных исследований получена линейная зависимость ферментативной устойчивости полимерной композиции от давления, представленная на рисунке 3.89, ($R^2=0,973$):

$$t = 0,373 \cdot P + 10,876, \quad (3.7)$$

где t – время ферментативной устойчивости композиции, сут.; P – давление, МПа.

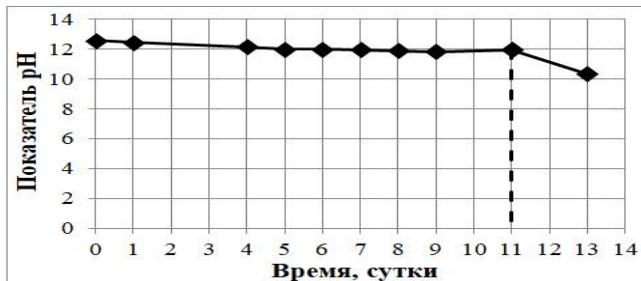


Рисунок 3.85 – Зависимость показателя pH композиции от времени при температуре 100°C и давлении 1,1 МПа

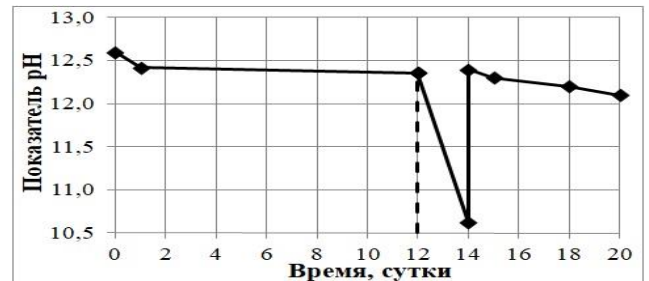


Рисунок 3.86 – Зависимость показателя pH композиции от времени при температуре 100°C и давлении 2,3 МПа

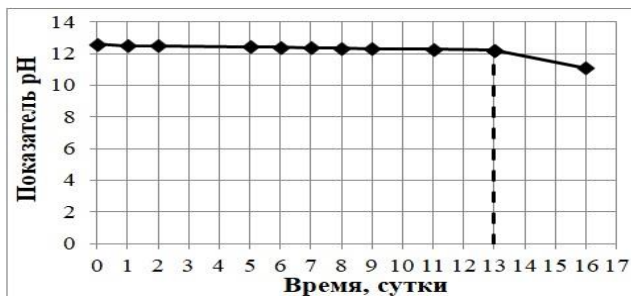


Рисунок 3.87 – Зависимость показателя pH композиции от времени при температуре 100°C и давлении 6 МПа

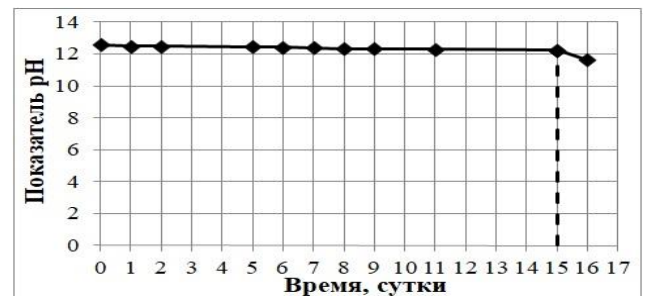


Рисунок 3.88 – Зависимость показателя pH композиции от времени при температуре 100°C и давлении 11 МПа

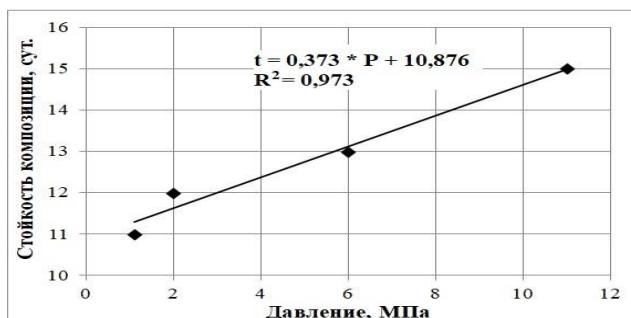


Рисунок 3.89 – Зависимость ферментативной устойчивости композиции от давления при температуре 100°C

В итоге, установлены количественные зависимости влияния температуры и давления на показатель pH. Повышение температуры снижает величину pH, а давления, наоборот, увеличивает значение водородного показателя. Получается, что давление и температура компенсируют друг друга при преобладающем влиянии последней (температуры) на интенсивность деструкции. Полученные зависимости носят линейный характер. Показатель pH бурового раствора на поверхности должен быть не менее 12,0-12,5 с целью эффективной нейтрализации сероводорода в пластовых условиях щелочностью среды.

3.1.5 Разработка состава высокощелочного бурового раствора и исследование его свойств

Разработка состава высокощелочного бурового раствора для бурения в условиях сероводородной агрессии проводилась путем обработки исходной полимерной композиции (Duovis, PAC-R, PAC-LV, Dextrid) структурообразователями и химическими реагентами. При выборе состава промывочной жидкости предпочтение отдавалось полимерным без- и малоглинистым буровым растворам. Даже малые различия в химическом составе могут вызвать значительные изменения в поведении системы, поэтому для получения надежной информации необходимо испытать каждый буровой раствор в отдельности. Всего исследовалось 6 буровых растворов при температурах 20° и 100°С [106, 113], составы которых представлены в таблице 3.17, результаты экспериментов – на рисунках 3.90-3.93.

Таблица 3.17 – Компонентные составы буровых растворов

Реагент	Концентрация, кг (л)/м ³	Реагент	Концентрация, кг (л)/м ³	Реагент	Концентрация, кг (л)/м ³
1	2	3	4	5	6
Раствор № 1		Раствор № 2		Раствор № 3	
Бентонит	5	Бентонит	5	Бентонит	5
Полигликоль	20	Полигликоль	20	Полигликоль	20
Duovis	3	Duovis	3	Duovis	3
PAC-R	3	PAC-R	3	PAC-R	3
PAC-LV	3	PAC-LV	3	PAC-LV	3
Dextrid	3	Dextrid	3	Dextrid	3
CaO	3	CaO	3	CaO	3
		KCl	50	МК-5	50
Раствор № 4		Раствор № 5		Раствор № 6	
Бентонит	5	Бентонит	5	Duovis	3
Полигликоль	20	Duovis	3	PAC-R	3
Duovis	3	PAC-R	3	PAC-LV	3
PAC-R	3	PAC-LV	3	Dextrid	5
PAC-LV	3	Dextrid	5	CaO	3
Dextrid	3	CaO	3	МК-5	50
CaO	3	KCl	50		
KCl	50				
МК-5	50				

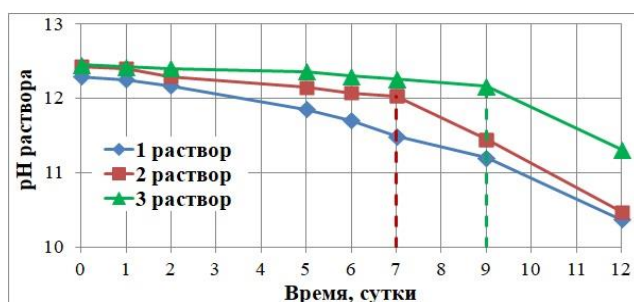


Рисунок 3.90 – Зависимость показателя pH растворов № 1,2,3 от времени при 20°С

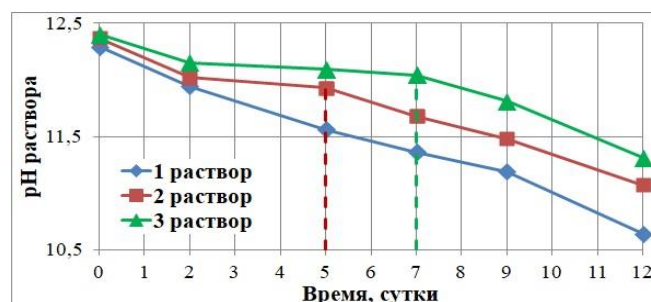


Рисунок 3.91 – Зависимость показателя pH растворов № 1,2,3 от времени при 100°С

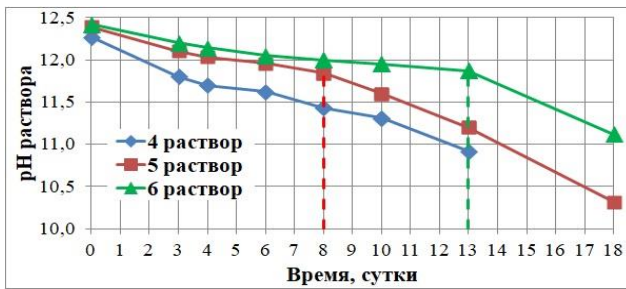


Рисунок 3.92 – Зависимость показателя pH растворов № 4,5,6 от времени при 20°C

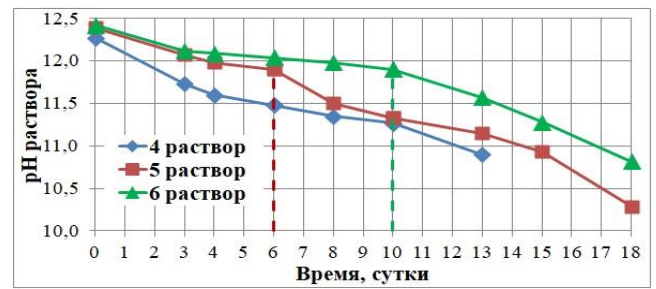


Рисунок 3.93 – Зависимость показателя pH растворов № 4,5,6 от времени при 100°C

Анализ результатов экспериментов (рисунки 3.91 и 3.93) показывает, что наилучшими свойствами обладают растворы № 1 и 4, которые практически сразу потеряли стабильность при температуре 100°C. Наилучшими свойствами с точки зрения предупреждения деструктивных процессов обладают растворы № 2, 3, 5 и 6, время «старения» которых соответственно составляет 5, 7, 6 и 10 сут. Аналогичные выводы получены при температуре 20°C, за исключением большей ферментативной устойчивости на 2-3 суток (рисунки 3.90 и 3.92). Наибольшее время «старения» при температурах 20° и 100°C, составляющее 13 и 10 суток соответственно (рисунки 3.92 и 3.93), продемонстрировал буровой раствор № 6, твердой фазой которого является высокодисперсный карбонатный материал.

Графические зависимости, представленные на рисунках 3.90-3.93, имеют нелинейную тенденцию, поэтому обработку полученных данных можно выполнить с помощью методов математической статистики [135] с построением квадратичных нелинейных парных регрессий для каждого блока статистик, характеризующих растворы № 1-6. Выполненные в работе [40] расчеты позволили установить время ферментативной устойчивости рецептур буровых растворов № 1-6 при температуре 100°C до безопасной в забойных условиях величины $pH \geq 9,5$ [36]. Результаты расчетов [40] представлены в таблице 3.18.

Таблица 3.18 – Результаты вычислений времени t рабочей ферментативной устойчивости исследуемых рецептур буровых растворов № 1-6 при температуре 100°C

№ п/п	Уравнение регрессии	R^2	t , суток
1	2	3	4
1	$pH = pH_0 + 0,002 \cdot t^2 - 0,1673 \cdot t$	0,917	23,0
2	$pH = pH_0 + 8 \cdot 10^{-6} \cdot t^2 - 0,1045 \cdot t$	0,954	20,1
3	$pH = pH_0 - 0,0043 \cdot t^2 - 0,0344 \cdot t$	0,964	21,9
4	$pH = pH_0 - 0,1004 \cdot t$	0,972	25,6
5	$pH = pH_0 - 0,0013 \cdot t^2 - 0,0871 \cdot t$	0,976	23,9
6	$pH = pH_0 - 0,0029 \cdot t^2 - 0,0332 \cdot t$	0,970	25,7

Примечание. pH_0 – начальная величина pH.

Полученные результаты расчетов [40] показывают, что рассматриваемые рецептуры буровых растворов (Duovis, PAC-R, PAC-LV, Dextrid), имеют примерно сопоставимый временной порог рабочей ферментативной устойчивости независимо от добавок

дополнительных реагентов регуляторов технологических параметров (бентонит, полигликоль, хлорид калия, мраморная крошка). Наименее материалоемкой и, следовательно, более экономичной и экологичной является рецептура раствора № 6, содержащая, помимо исходной композиции ВМС, только регулятор щелочности СаО и регулятор плотности МК-5. Этот раствор и рекомендуется для практического использования.

В итоге, разработан состав безглинистого высокощелочного бурового раствора и определены его технологические параметры без регулятора плотности МК-5 (таблица 3.19).

Таблица 3.19 – Состав и параметры безглинистого высокощелочного бурового раствора

Состав	Концентрация	Параметры	Значение
1	2	3	4
Duovis	3 кг/м ³	Плотность, кг/м ³	1020
РАС-R	3 кг/м ³	Условная вязкость, с	38
РАС-LV	3 кг/м ³	Фильтрация, см ³ /30 мин.	6
Dextrid	5 кг/м ³	Толщина фильтрационной корки, мм	1
СаО	3 кг/м ³	Статическое напряжение сдвига 1/10 мин., Па	4 / 6
Defoamer	5 л/м ³	Динамическое напряжение сдвига, Па	2,6
		Пластическая вязкость, мПа•с	12
		Показатель рН	12,1

Дополнительные исследования разработанного бурового раствора, проведенные при воздействии температуры (100°С) и совместном влиянии температуры (100°С) и давления (6,3 МПа), позволили получить диаграммы деструкции и изменения ПВ и ДНС, представленные соответственно на рисунках 3.94, 3.95 и 3.96. Обработка результатов исследований позволила получить уравнения регрессии для всех участков диаграмм деструкции (таблица 3.20) и изменения реологических параметров (таблица 3.21).

Анализ полученных зависимостей (рисунок 3.94) показывает, что область ионизации (участок 1) характеризуется снижением показателя рН в первые сутки на 0,2 как при влиянии только температуры, так и совместном воздействии температуры и давления. Области стабилизации (участки 2) имеют линейный вид с интенсивностью уменьшения величины рН в среднем на 0,06/1 сут. при влиянии только температуры и на 0,02/1 сут. при совместном воздействии температуры и давления, что согласуется с результатами исследований полимерных композиций (раздел 3.1.2). Превышение указанных показателей свидетельствовало о переходе в области дестабилизации (участки 3) и буровой раствор обрабатывался высокомолекулярными соединениями (Duovis, РАС-R, РАС-LV, Dextrid) и оксидом кальция. Области обработки раствора (участки 4) после его совместной обработки оксидом кальция и ВМС, в отличие от полимерных композиций, переходили в области стабилизации на диаграмме деструкции (рисунок 3.94).

Анализ рисунков 3.95 и 3.96 показывает, что область ионизации (участки 1) сопровождается повышением величин ПВ и ДНС в первые сутки в среднем на 0,002 Па•с и 1,1 дПа соответственно, что согласуется с результатами исследований композиций (раздел 3.1.3).

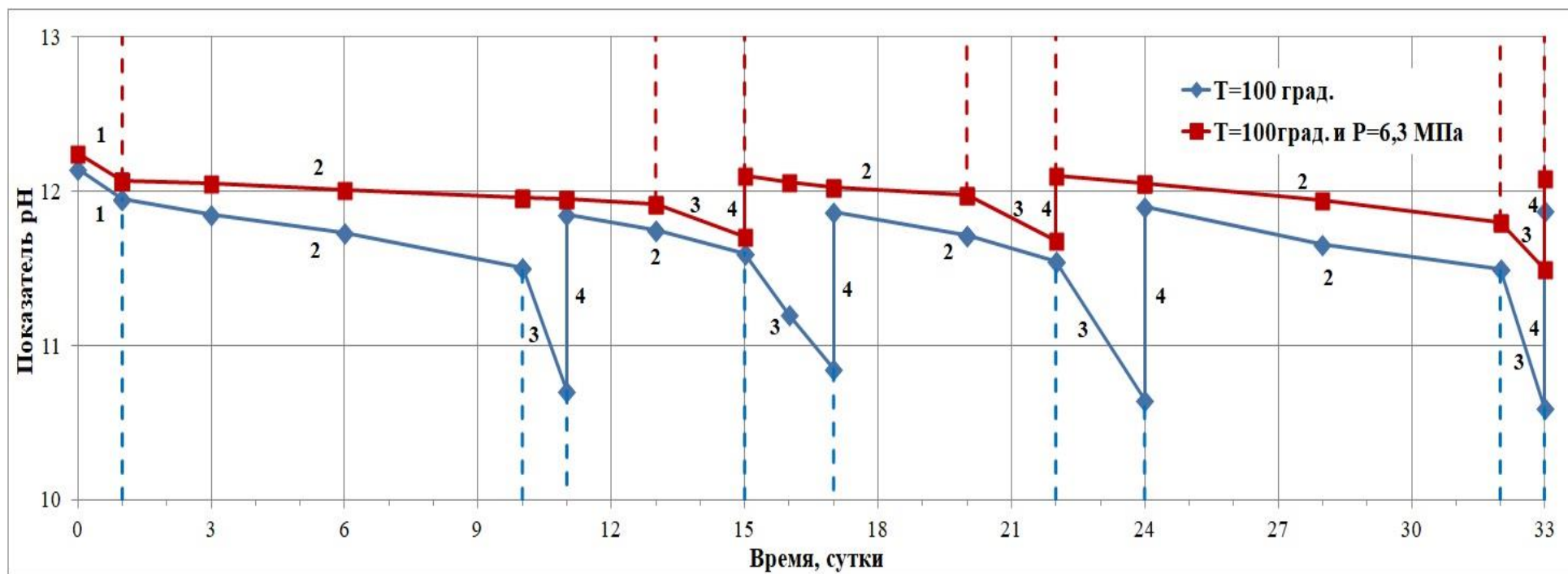


Рисунок 3.94 – Диаграмма деструкции безглинистого высокощелочного бурового раствора

(1 – область ионизации; 2 – область стабилизации; 3 – область дестабилизации; 4 – область обработки бурового раствора)

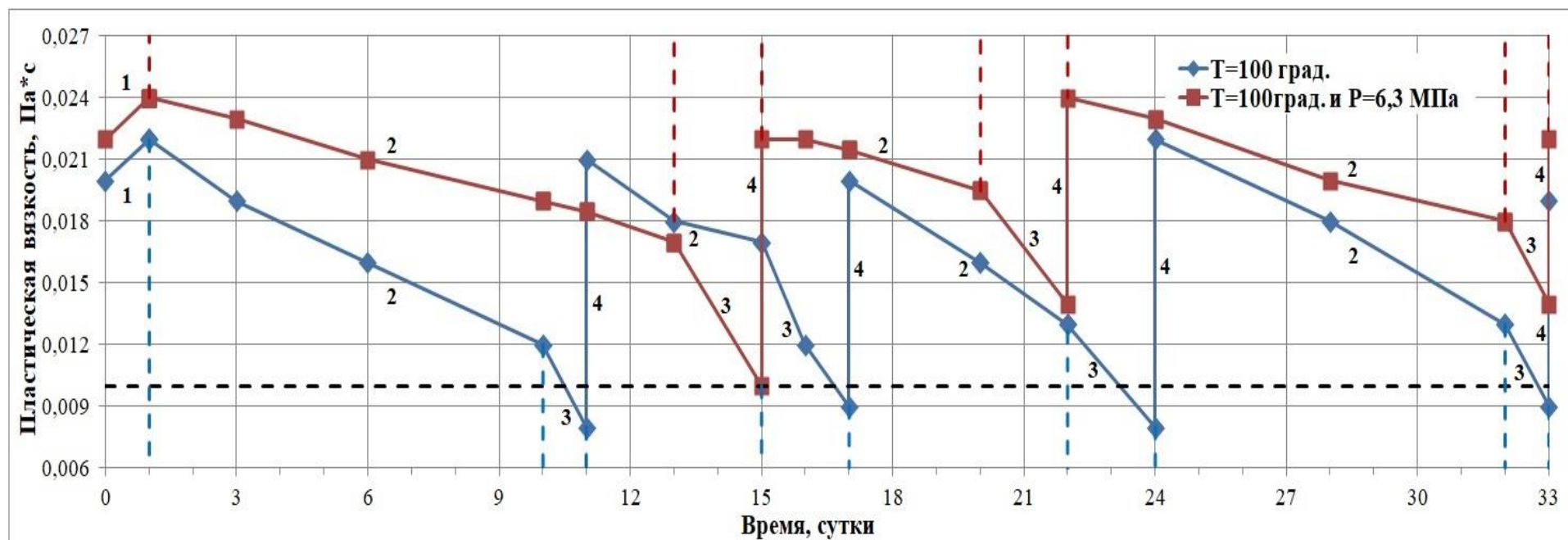


Рисунок 3.95 – Диаграмма изменения пластической вязкости безглинистого высокощелочного бурового раствора (1 – область ионизации; 2 – область стабилизации; 3 – область дестабилизации; 4 – область обработки раствора)

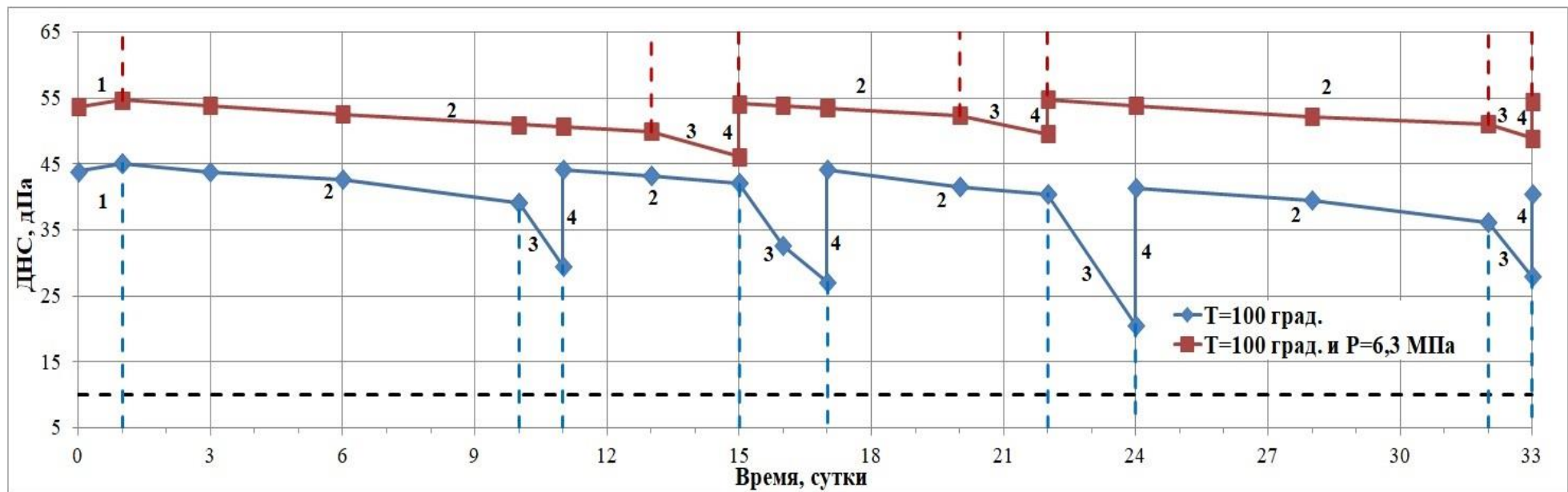


Рисунок 3.96 – Диаграмма изменения динамического напряжения сдвига безглинистого высокощелочного бурового раствора (1 – область ионизации; 2 – область стабилизации; 3 – область дестабилизации; 4 – область обработки раствора)

Таблица 3.20 – Результаты исследований диаграммы деструкции во времени безглинистого высокощелочного бурового раствора

Область диаграммы	T=100°C				T=100°C и P=6,9 МПа			
	Период времени, сут.	Продолжительность периода, сут.	Уравнения регрессии	R ²	Период времени, сут.	Продолжительность периода, сут.	Уравнения регрессии	R ²
1	2	3	4	5	6	7	8	9
1. Ионизации	0-1	1	pH=12,15-0,200•t	1	0-1	1	pH=12,25-0,18•t	1
2. Стабилизации	1-10	10*	pH=12,00-0,048•t	0,995	1-13	13*	pH=12,08-0,012•t	0,998
3. Дестабилизации	10-11	1	pH=19,51-0,800•t	1	13-15	2	pH=13,28-0,105•t	1
4. Стабилизации	11-15	4	pH=12,54-0,062•t	0,986	15-20	5	pH=12,42-0,022•t	0,937
5. Дестабилизации	15-17	2	pH=17,21-0,375•t	0,998	20-22	2	pH=14,98-0,150•t	1
6. Стабилизации	17-22	5	pH=12,95-0,062•t	0,977	22-32	10	pH=12,76-0,030•t	0,995
7. Дестабилизации	22-24	2	pH=21,45-0,045•t	1	32-33	1	pH=21,40-0,300•t	1
8. Стабилизации	24-32	8	pH=13,08-0,050•t	0,986	опыт закончен			
9. Дестабилизации	32-33	1	pH=40,30-0,900•t	1	опыт закончен			

Примечание. * в том числе с периодом ионизации (1 сут.); T - температура, °C; t - время, сут.; P - давление, МПа.

Таблица 3.21 – Результаты исследований диаграммы изменения ПВ и ДНС во времени безглинистого высокощелочного бурового раствора

Область диаграммы	T=100°C				T=100°C и P=6,9 МПа			
	Период времени, сут.	Продолжительность периода, сут.	Уравнения регрессии	R ²	Период времени, сут.	Продолжительность периода, сут.	Уравнения регрессии	R ²
1	2	3	4	5	6	7	8	9
1. Ионизации	0-1	1	$\eta_{пл}=0,020+0,002 \cdot t$ $\tau=43,9+1,200 \cdot t$	1 1	0-1	1	$\eta_{пл}=0,022+0,002 \cdot t$ $\tau=53,7+1,020 \cdot t$	1 1
2. Стабилизации	1-10	10*	$\eta_{пл}=0,022-0,001 \cdot t$ $\tau=45,9-0,647 \cdot t$	0,992 0,968	1-13	13*	$\eta_{пл}=0,024-0,001 \cdot t$ $\tau=55,0-0,396 \cdot t$	0,996 0,998
3. Дестабилизации	10-11	1	$\eta_{пл}=0,052-0,004 \cdot t$ $\tau=134,9-9,580 \cdot t$	1 1	13-15	2	$\eta_{пл}=0,062-0,003 \cdot t$ $\tau=75,2-1,940 \cdot t$	1 1
4. Стабилизации	11-15	4	$\eta_{пл}=0,031-0,001 \cdot t$ $\tau=49,6-0,500 \cdot t$	0,888 0,996	15-20	5	$\eta_{пл}=0,030-0,001 \cdot t$ $\tau=59,3-0,345 \cdot t$	0,934 0,998
5. Дестабилизации	15-17	2	$\eta_{пл}=0,076-0,004 \cdot t$ $\tau=153,9-7,500 \cdot t$	0,979 0,976	20-22	2	$\eta_{пл}=0,079-0,003 \cdot t$ $\tau=80,4-1,400 \cdot t$	1 1
6. Стабилизации	17-22	5	$\eta_{пл}=0,043-0,001 \cdot t$ $\tau=56,9-0,750 \cdot t$	0,998 0,986	22-32	10	$\eta_{пл}=0,037-0,001 \cdot t$ $\tau=62,7-0,368 \cdot t$	0,994 0,986
7. Дестабилизации	22-24	2	$\eta_{пл}=0,068-0,002 \cdot t$ $\tau=259,4-9,950 \cdot t$	1 1	32-33	1	$\eta_{пл}=0,146-0,004 \cdot t$ $\tau=121,5-2,200 \cdot t$	1 1
8. Стабилизации	24-32	8	$\eta_{пл}=0,049-0,001 \cdot t$ $\tau=57,2-0,650 \cdot t$	0,996 0,976	опыт закончен			
9. Дестабилизации	32-33	1	$\eta_{пл}=0,141-0,004 \cdot t$ $\tau=301,8-8,300 \cdot t$	1 1	опыт закончен			

Примечание. * в том числе с периодом ионизации (1 сут.); T - температура, °C; t - время, сут.; P - давление, МПа; $\eta_{пл}$ - пластическая вязкость; τ - динамическое напряжение сдвига.

Области стабилизации (участки 2) носят линейный характер (рисунки 3.95 и 3.96) с интенсивностью уменьшения величин ПВ и ДНС в среднем на 0,001 Па•с/1 сут. и на 0,5 дПа/1 сут. соответственно, что сопоставимо с результатами испытаний полимерных композиций (раздел 3.1.3). Превышение указанных величин свидетельствовало о переходе в области дестабилизации (участки 3) и буровой раствор обрабатывался ВМС и СаО. Области обработки раствора (участки 4) переходили в области стабилизации (участки 2).

Анализ рисунков 3.94-3.96 показывает, что буровой раствор для эффективного восстановления его начальных технологических параметров требует совместной обработки ВМС и СаО в течение 0,5-1,0 суток при снижении текущей величины водородного показателя на 7-10 % от начального значения. Поэтому предпринята попытка установить взаимосвязь между текущей величиной рН (результатирующий признак), временем и температурой среды (факторные признаки) для прогнозирования своевременной обработки бурового раствора [94]. Для установления статистической связи воспользуемся известным приемом корреляционного анализа – установлением связи между факторными признаками и средними значениями результирующего. В таблице 3.22 приведена статистика и данные для определения параметров уравнения регрессии. Анализ экспериментальных данных показывает, что они приближенно изменяются по арифметической прогрессии, что позволяет искать связь между ними в виде линейной зависимости:

$$\hat{pH} = a_0 + a_1 \cdot t + a_2 \cdot T, \quad (3.8)$$

где \hat{pH} – расчетная величина рН; a_i ($i=0,1,2$) – коэффициенты, которые определяются методом наименьших квадратов [135].

Таблица 3.22 – Статистические и расчетные данные для определения параметров уравнения

№ п/п	pH	t, сут.	T, °C	t ²	t · T	pH · t	T ²	pH · T	\hat{pH}	$\hat{pH} - pH$	$\delta, \%$
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
1	11,35	0	20	0	0	0	400	226,98	11,453	-0,104	0,9
2	11,13	3	30	9	90	53,38	900	333,81	11,268	-0,141	1,3
3	11,13	4	40	16	160	44,52	1600	445,2	11,151	-0,021	0,2
4	11,08	6	50	36	300	66,48	2500	554,0	11,000	0,080	0,7
5	11,02	8	60	84	480	88,16	3600	661,2	10,849	0,171	1,6
6	10,94	10	70	100	700	109,4	4900	765,8	10,698	0,242	2,3
7	10,61	13	80	169	1040	137,9	6400	848,8	10,513	0,097	0,9
8	10,32	15	90	225	1350	154,8	8100	928,8	10,362	-0,042	0,4
9	9,88	18	100	324	1800	177,9	10000	998,2	10,177	-0,295	2,9
Σ	97,45	77	540	963	5920	812,5	38400	5752,8	–	–	–
среднее	10,83	8,56	60	107	657,78	90,28	4266,7	639,2	–	–	–

Тогда нормальная система уравнений для определения коэффициентов примет вид:

$$\begin{cases} 9 \cdot a_0 + 77 \cdot a_1 + 540 \cdot a_2 = 97,45 \\ 77 \cdot a_0 + 963 \cdot a_1 + 5920 \cdot a_2 = 812,55 \\ 540 \cdot a_0 + 5920 \cdot a_1 + 38400 \cdot a_2 = 5752,79 \end{cases} \quad (3.9)$$

Решение этой системы: $a_0 = 11,619$; $a_1 = -0,034$; $a_2 = -0,0083$.

В результате уравнение регрессии (3.8) примет вид:

$$pH = 11,619 - 0,034 \cdot t - 0,0083 \cdot T. \quad (3.10)$$

Для выяснения тесноты связей между факторами вычислены парные коэффициенты корреляции: $r_{pH,t} = -0,58$; $r_{pH,T} = -0,57$; $r_{t,T} = 0,96$. Наиболее сильная корреляционная связь наблюдается между временем и температурой (0,96). Парные коэффициенты корреляции между величиной pH бурового раствора и временем, а также температурой отрицательные, указывая на обратную связь между ними. Действительно, на основании проведенных исследований [108, 113] и опыта ведения буровых работ можно утверждать, что с увеличением времени и температуры среды наблюдается снижение величины pH бурового раствора по причине ферментативной деструкции ВМС и изменения константы диссоциации воды соответственно.

Для выяснения общей тесноты связей между факторами вычислим совокупный коэффициент множественной корреляции:

$$R_{pH,t,T} = \sqrt{\frac{r_{pH,t}^2 + r_{pH,T}^2 - 2 \cdot r_{pH,t} \cdot r_{pH,T} \cdot r_{t,T}}{1 - r_{t,T}^2}} = \sqrt{\frac{0,58^2 + 0,57^2 - 2 \cdot 0,58 \cdot 0,57 \cdot 0,96}{1 - 0,96^2}} = 0,58. \quad (3.11)$$

Этот результат указывает на достаточную статистическую связь между факторами. Проверим адекватность полученной модели с помощью F-критерия Фишера:

$$F_{расч} = \frac{\sigma_{pH}^2}{\sigma_{ост}^2} \cdot \frac{n - k}{k - 1} = \frac{0,52}{0,025} \cdot \frac{9 - 2}{2 - 1} = 145,6. \quad (3.12)$$

При доверительной вероятности $\gamma = 0,95$ значение критерия Фишера составляет 5,59 [122]. Поскольку $F_{расч} > F_{табл}$ ($145,6 > 5,59$), то полученное уравнение является адекватным.

Уравнение регрессии (3.10) получено при условии усреднения водородного признака pH во времени. Свободный член уравнения получается при $t = T = 0$. Поэтому при расчетах для получения адекватных результатов следует в качестве свободного члена (a_0) принять значения pH_0 при начальном состоянии, т. е. при $t = 0$. Тогда уравнение (3.10) запишется в виде [94]:

$$pH = pH_0 - 0,034 \cdot t - 0,0083 \cdot T. \quad (3.13)$$

где pH_0 – начальное значение водородного показателя; t – время, сут.; T – температура, °C.

Проверочные расчеты показали, что относительная погрешность результатов расчета не превышает 7 %.

На основании проведенных исследований и выполненных расчетов можно заключить, что полученная зависимость позволяет оценивать и прогнозировать текущую величину

водородного показателя от его начального значения, времени и температуры среды (20°-100°С) для своевременной химической обработки высокощелочного бурового раствора [94].

В итоге, разработан состав высокощелочного бурового раствора, низкая материалоемкость которого делает его экономически и экологически более выгодным по сравнению с другими испытанными промывочными жидкостями. Получены диаграммы деструкции и изменения реологических параметров. Уточнена экспресс-методика необходимости обработки бурового раствора, согласно которой при снижении текущей величины рН на 7-10 % от начального значения требуется обработать промывочную жидкость ВМС и СаО. Установлена зависимость, позволяющая прогнозировать текущую величину рН от его начального значения, времени и температуры среды (20°-100°С).

3.1.6 Влияние природного сероводорода на технологические свойства высокощелочного бурового раствора

Оценка влияния сероводорода на технологические свойства разработанного бурового раствора осуществлялась в герметичной емкости (эксикаторе) при температуре 20°С. Концентрация H₂S определялась расчетным методом путем регулирования объема соляной кислоты (HCl), добавляемой к сульфиду натрия (NaS). Исследования технологических параметров разработанного раствора проводились в трех комбинациях: высокощелочной буровой раствор без H₂S и насыщенный сероводородом в концентрациях 1 и 6 % об. Технологические параметры раствора (результаты экспериментов) в зависимости от концентрации H₂S представлены в таблице 3.23 и на рисунках 3.97 и 3.98.

Таблица 3.23 – Технологические параметры высокощелочного бурового раствора

Параметры	Значение параметров в зависимости от концентрации H ₂ S		
	без H ₂ S	1 % H ₂ S	6 % H ₂ S
1	2	3	4
Плотность, кг/м ³	1020	1010	1010
Условная вязкость, с	36	37	40
Фильтрация, см ³ /30 мин.	7	7,5	8,5
Толщина корки, мм	1	1	1,5
СНС _{1/10} , Па	4 / 7	4 / 7	4 / 5
ДНС, Па	2,6	2,7	3,2
ПВ / ЭВ, мПа•с	20 / 45	21 / 46	26 / 53
Показатель рН	12,1	12,0	11,6

Примечание. СНС - статическое напряжение сдвига; ДНС - динамическое напряжение сдвига; ПВ - пластическая вязкость; ЭВ - эффективная вязкость.

Результаты исследований технологических параметров безглинистого высокощелочного бурового раствора, насыщенного сероводородом (таблица 3.23, рисунки 3.97 и 3.98),

свидетельствуют о незначительном снижении плотности, СНС, показателя рН и увеличении реологических и фильтрационных параметров. В целом, показатели исследуемого бурового раствора при увеличении концентрации сероводорода до 6 % об. изменились незначительно, указывая на возможность его использования в условиях сероводородной агрессии.

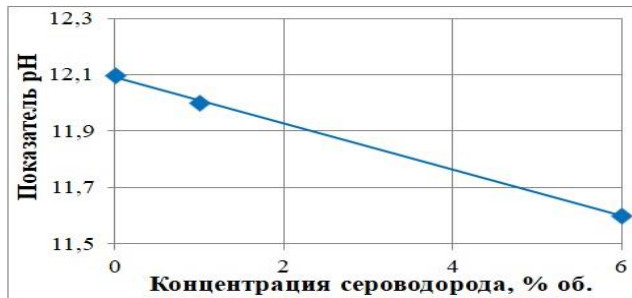


Рисунок 3.97 – Зависимость показателя pH высокощелочного бурового раствора от концентрации сероводорода

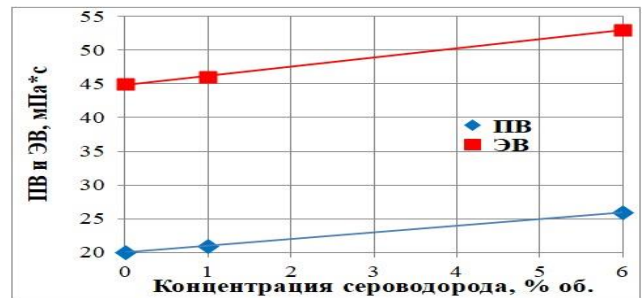


Рисунок 3.98 – Зависимость пластической (ПВ) и эффективной (ЭВ) вязкости от концентрации сероводорода

В итоге, разработанный высокощелочной буровой раствор обладает ферментативной устойчивостью по отношению к H_2S как природного, так и биогенного происхождения. Увеличение концентрации H_2S , полученного искусственным путем ($Na_2S + 2HCl \rightarrow H_2S \uparrow + 2NaCl$), до 6 % об. практически не изменяет технологические параметры бурового раствора.

3.2 Исследование кольматирующей способности высокощелочного бурового раствора

В качестве кольманта используется CaO , образующий при контакте с дисперсионной средой бурового раствора (водой) гидроксид кальция, который, взаимодействуя с сероводородом, нейтрализует его в результате кислотно-щелочной реакции по формуле:



Сульфид кальция (CaS), образовавшийся в результате реакции, выпадает в осадок и закупоривает (кольматирует) высокопроницаемые отложения.

С целью оценки кольматирующей способности безглинистого высокощелочного бурового раствора на кафедре бурения ФГБОУ ВО «УГТУ» [92, 108, 110] проведены эксперименты на тестере проницаемости (рисунок 2.7) с использованием керамических фильтров различной проницаемости. Исследования проводились при перепаде давления 2,07 МПа и температуре 20°C. Дополнительно для усиления кольматирующего эффекта возможно использование фибры и гранулированного пеностекла различной дисперсности. Результаты эксперимента представлены в таблице 3.24 и на рисунке 3.99.

Таблица 3.24 – Кинетика фильтрации высокощелочного бурового раствора при перепаде давления 2,07 МПа и температуре 20°C

Проницаемость, мД	Объем фильтрата (мл) при времени фильтрации (мин.)												
	5	10	15	20	30	60	120	180	240	300	360	420	480
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
54	173	236	237	238	239	241	243	244	245	246	246	–	–
59	192	260	264	267	270	272	274	276	277	278	279	279	–
65	260	285	297	306	313	318	322	326	328	330	331	332	332
76	448	449	449	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–

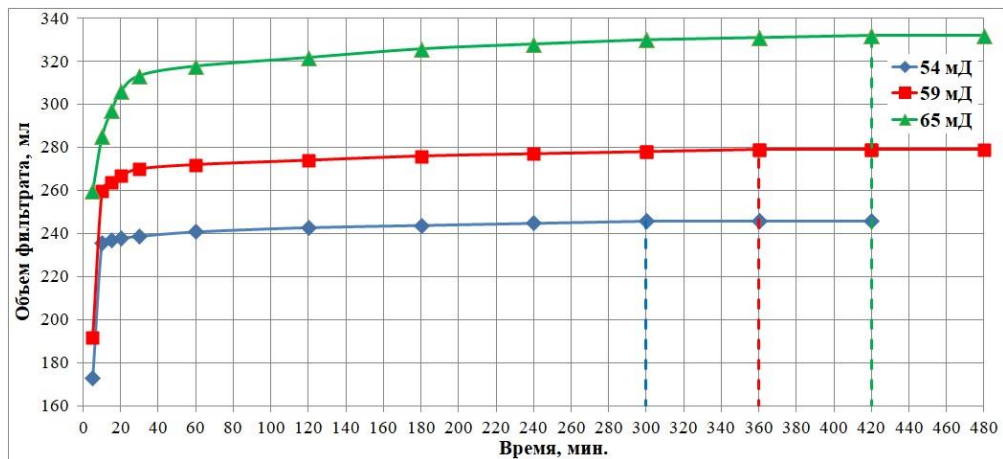


Рисунок 3.99 – Кинетика фильтрации высокощелочного раствора через керамические фильтры проницаемостью 54, 59 и 65 мД при перепаде давления 2,07 МПа и температуре 20°C

Анализ результатов исследований (таблица 3.24, рисунок 3.99) показывает, что высокощелочной буровой раствор кольтматрирует керамические фильтры проницаемостью 54 мД в течение 5 часов, 59 мД – 6 часов, 65 мД – 7 часов. При проницаемости 76 мД наблюдается полная фильтрация жидкой фазы бурового раствора в течение 10 минут без изменения перепада давления, т. е. все-таки раствор закольтматировал керамический фильтр. Во всех экспериментах отмечается высокая начальная скорость фильтрации (5 мин.) от 173 мл (54 мД) до 448 мл (76 мД). Фильтры после кольтматации буровым раствором представлены на рисунке 3.100.



Рисунок 3.100 – Керамические фильтры после кольтматации проницаемостью:

а – 54 мД; б – 59 мД; в – 65 мД; г – 76 мД

С целью снижения времени кольтматации и объема фильтрата высокощелочной буровой раствор обработан газблоком в концентрации 0,5 %. Результаты исследований с

использованием фильтра проницаемостью 76 мД представлены на рисунке 3.101, образовавшийся при этом на фильтре субстрат – на рисунке 3.102.

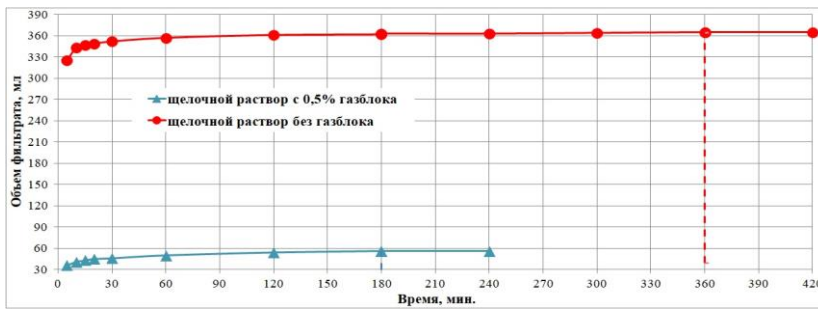


Рисунок 3.101 – Кинетика фильтрации высокощелочного раствора с газблоком (0,5 %) через керамические фильтры проницаемостью 76 мД при температуре 74°C и перепаде давления 0,69 МПа



Рисунок 3.102 – Субстрат с фильтром проницаемостью 76 мД при перепаде давления 0,69 МПа и температуре 74°C

Результаты экспериментов (рисунок 3.101) свидетельствуют об уменьшении времени кольтации в 2 раза, указывая на эффективность обработки высокощелочного бурового раствора реагентом газблок, обладающим свойствами компаунда.

Аналогичные исследования проведены с фильтром проницаемостью 54 мД (рисунок 3.103). Образовавшийся на фильтре субстрат представлен на рисунке 3.104.

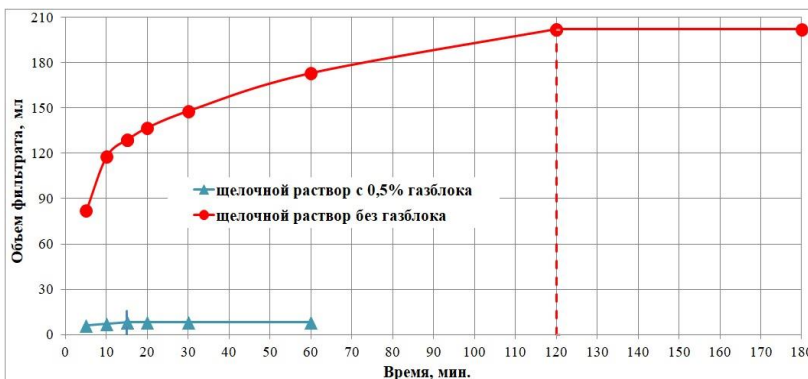


Рисунок 3.103 – Кинетика фильтрации высокощелочного раствора с газблоком (0,5 %) через керамические фильтры проницаемостью 54 мД при температуре 74°C и перепаде давления 0,69 МПа



Рисунок 3.104 – Субстрат с фильтром проницаемостью 54 мД при перепаде давления 0,69 МПа и температуре 74°C

Анализ результатов исследований (рисунок 3.103) показывает снижение времени кольтации в 8 раз, подтверждая эффективность обработки бурового раствора газблоком.

Для оценки влияния газблока на время и эффективность кольтации при различных перепадах давления проведены исследования на керамических фильтрах проницаемостью 76 и 54 мД. Результаты исследований представлены на рисунках 3.105 и 3.106 соответственно.

Анализ рисунков 3.105 и 3.106 показывает прямопропорциональную зависимость времени кольтации фильтров проницаемостью 76 и 54 мД от перепада давления.

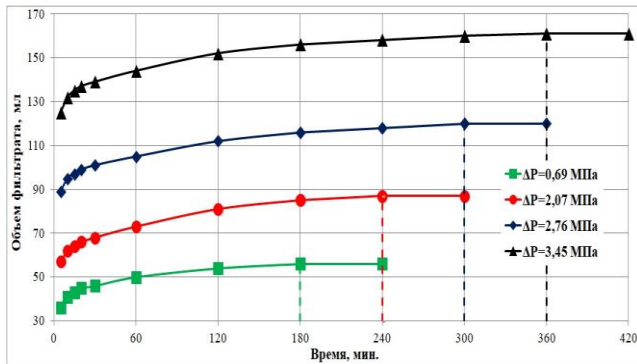


Рисунок 3.105 – Кинетика фильтрации

высокощелочного раствора с газблоком через керамические фильтры проницаемостью 76 мД при температуре 74°C и различных перепадах давления 0,69; 2,07; 2,76; 3,45 МПа

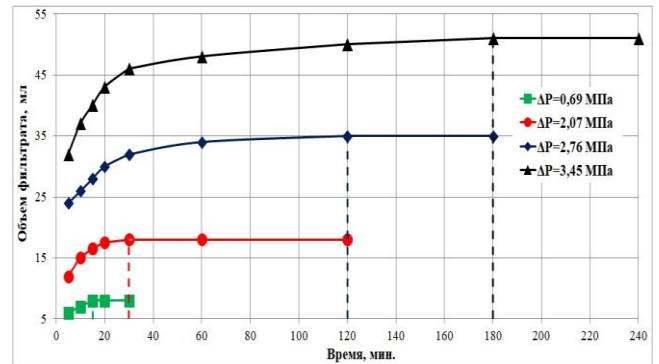


Рисунок 3.106 – Кинетика фильтрации

высокощелочного раствора с газблоком через керамический фильтр проницаемостью 54 мД при температуре 74°C и различных перепадах давления 0,69; 2,07; 2,76; 3,45 МПа

Для оценки проницаемости на интенсивность кольматации проведены эксперименты с фильтром проницаемостью 367 мД при перепаде давления 2,76 МПа и температуре 74°C (рисунок 3.107), анализ которого показывает, что время кольматации увеличилось до 7 часов по сравнению с фильтрами проницаемостью 54 и 76 мД. Образовавшийся при кольматации субстрат на фильтре представлен на рисунке 3.108.

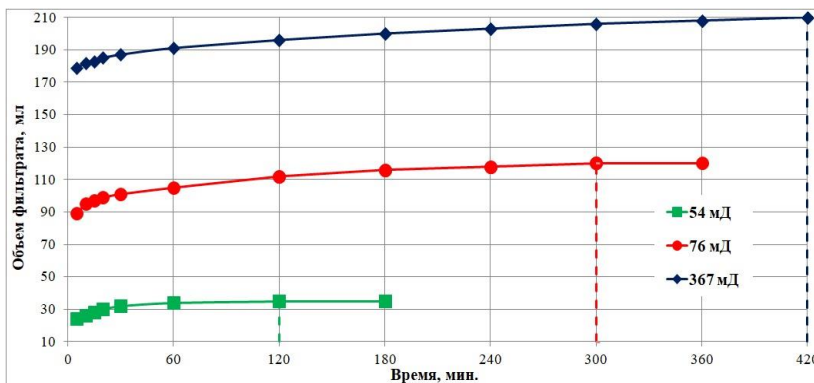


Рисунок 3.107 – Кинетика фильтрации высокощелочного раствора с газблоком (0,5 %) через керамические фильтры проницаемостью 54, 76, 367 мД при температуре 74°C и перепаде давления 2,76 МПа



Рисунок 3.108 – Субстрат с фильтром проницаемостью 367 мД при перепаде давления 2,76 МПа и температуре 74°C

На основании проведенных исследований установлены следующие закономерности.

1. Разработанный высокощелочной буровой раствор обладает кольматирующими свойствами, усилить которые возможно обработкой промывочной жидкости газблоком (сульфированным полимером) в концентрации 0,5 %.

2. С увеличением температуры и перепада давления эффективность кольматации снижается. Время кольматации и интенсивность фильтрации прямопропорционально зависят от перепада давления.

3.3 Оценка влияния сероводорода и высокощелочной промывочной жидкости на породоразрушающий и бурильный инструмент

С целью оценки влияния сероводорода и показателя pH бурового раствора на стойкость долот использованы результаты статистического анализа результатов обработки шарошечных долот на 16 месторождениях ТПНГП [96, 107, 112]. Целью анализа являлось определение коэффициентов, влияющих на стойкость (ресурсы) опор и вооружения шарошечных долот, в том числе влияние показателя pH и H_2S . Присутствие H_2S в буровом растворе до 6 % об. установлено на основании лабораторных исследований промывочной жидкости (ПГО «Ухтанефтегазгеология») и по данным исследований керна («ВНИИГРИ»).

На основании статистического анализа [96, 107, 112] установлены зависимости ресурсов вооружения (таблица 3.25, рисунки 3.109 и 3.110) и опор (таблица 3.26, рисунки 3.111-3.114) шарошечных долот в процентном отношении от величины pH бурового раствора при отсутствии и наличии сероводорода.

Таблица 3.25 – Влияние величины pH раствора на стойкость вооружения шарошечных долот

Тип вооружения	Значения ресурсов вооружения (в %) от pH раствора при отсутствии H_2S					Значения ресурсов вооружения (в %) от pH раствора при наличии H_2S				
	6	7	8	9	10	6	7	8	9	10
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
фрезерованное	76	84	90	96	100	42	58	71	84	94
твердосплавное	98	98	99	100	100	54	62	74	87	96

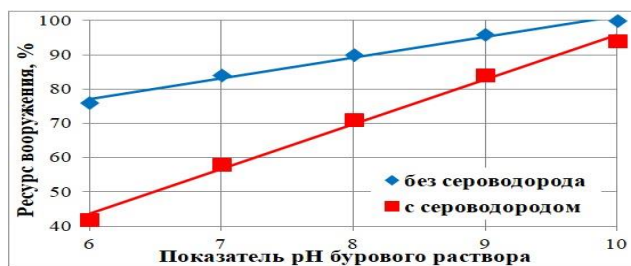


Рисунок 3.109 – Зависимость ресурса фрезерованного вооружения от pH бурового раствора при отсутствии и наличии H_2S



Рисунок 3.110 – Зависимость ресурса твердосплавного вооружения от pH бурового раствора при отсутствии и наличии H_2S

Таблица 3.26 – Влияние показателя pH бурового раствора на стойкость опор шарошечных долот

Тип опоры	Значения ресурсов опор (в %) от pH раствора при отсутствии H_2S					Значения ресурсов опор (в %) от pH раствора при наличии H_2S				
	6	7	8	9	10	6	7	8	9	10
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
В	74	81	89	95	100	49	60	72	86	96
Н	81	87	93	97	100	52	63	75	89	97
НУ	98	99	99	100	100	61	72	82	91	100
АУ	98	99	100	100	100	62	73	84	93	100



Рисунок 3.111 – Зависимость ресурса опоры типа В от pH бурового раствора при отсутствии и наличии H₂S



Рисунок 3.112 – Зависимость ресурса опоры типа Н от pH бурового раствора при отсутствии и наличии H₂S



Рисунок 3.113 – Зависимость ресурса опоры типа НУ от pH бурового раствора при отсутствии и наличии H₂S



Рисунок 3.114 – Зависимость ресурса опоры типа АУ от pH бурового раствора при отсутствии и наличии H₂S

Анализ результатов исследований (таблицы 3.25 и 3.26, рисунки 3.109-3.114) позволил установить следующие закономерности:

- ресурсы фрезерованного вооружения и открытых опор типов В и Н при снижении показателя pH с 10 до 6 уменьшаются на 24, 26 и 19 % соответственно при отсутствии H₂S;
- влияние величины pH бурового раствора на твердосплавное вооружение и герметизированные опоры типов НУ и АУ статистически не установлено при отсутствии H₂S;
- в присутствии H₂S ресурс фрезерованного вооружения и открытых опор типов В и Н при уменьшении величины pH с 10 до 6 снижается на 52, 47 и 45 % соответственно;
- при наличии H₂S ресурс твердосплавного вооружения и опор типов НУ и АУ при снижении величины pH с 10 до 6 уменьшается на 42, 39 и 38 % соответственно.

Практически аналогичные выводы сделаны в работе [151], в которой указывается, что нейтрализация H₂S в растворе позволила увеличить показатели отработки долот на 40 %.

Для оценки влияния H₂S на показатели отработки PDC долот проанализированы результаты бурения трех месторождений Денисовской впадины ТПНГП, вмещающих согласно ООО «Лукойл-Коми» сероводород в концентрациях 4,4; 6,2; 15,3 и 18,5 % об. Результаты исследований [100] представлены на рисунках 3.115 и 3.116.

В результате проведенных исследований (рисунки 3.115 и 3.116) установлено, что увеличение концентрации H₂S с 4,4-6,2 до 15,3-18,5 % об. снижает время долбления и проходку на PDC долота на 61 и 55 % соответственно.

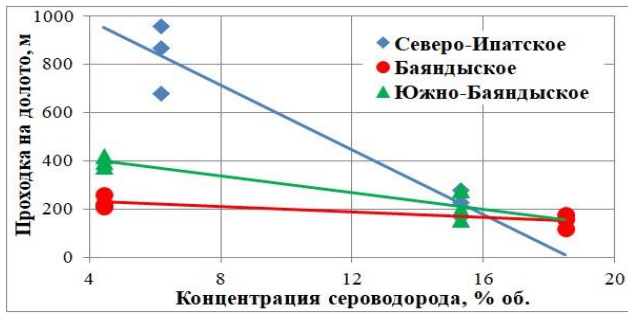


Рисунок 3.115 – Зависимость проходки на долото PDC от концентрации H₂S

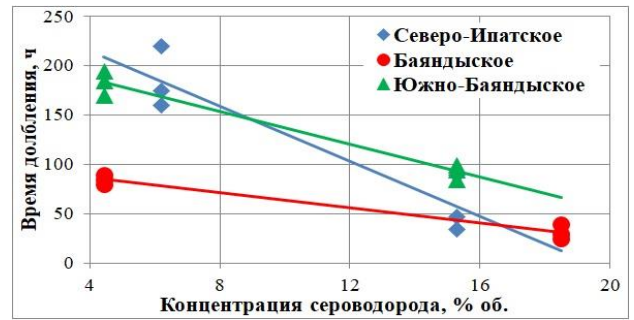


Рисунок 3.116 – Зависимость времени долбления от концентрации H₂S

На кафедре бурения ФГБОУ ВО «УГТУ» оценено влияние H₂S в течение 365 суток на образцы обсадной, бурильной и насосно-компрессорной труб в герметичной емкости (эксикатор) с нефтью, насыщенной H₂S (таблица 3.27). Результаты исследований представлены в таблице 3.28 [100]. Установлено, что скорость коррозии образцов труб группы прочности Д в нефти, насыщенной H₂S, составляет 0,4 мм в год при температуре 20°C [100].

Таблица 3.27 – Свойства нефти месторождения им. А. Алабушина (ТПП «Усинскнефтегаз»)

Показатели	Значения
1	2
- средняя глубина залегания кровли (абсолютная отметка) пласта (D _{3fm1} zd), м	- 3926,5
- пластовая температура, °C	87,2
- пластовое давление, МПа	40,8
- плотность нефти в поверхностных / пластовых условиях, кг/м ³	820 / 719
- вязкость нефти в пластовых условиях, мПа•с	0,70
- содержание компонентов в нефти, %	
парафина / серы	3,57 / 0,82
H ₂ S / CO ₂	17,14 / 1,18

Исследовано влияние высокощелочного бурового раствора на интенсивность коррозии образцов бурильной и обсадной труб. Эксперименты проводились в течение 122 суток с заменой бурового раствора в емкости свежеприготовленной порцией каждые 12-15 суток для предупреждения его дестабилизации. Результаты эксперимента представлены в таблице 3.28. Установлено, что скорость коррозии образцов группы прочности Д в высокощелочном буровом растворе составляет 0,1 мм/год и в 4 раза меньше, чем в нефти, содержащей H₂S.

Таблица 3.28 – Результаты исследований скорости коррозии труб группы прочности Д

Наименование трубы	Толщина стенки, мм			Масса образца, г			Средняя скорость коррозии, мм/год
	до опыта	после опыта	уменьшение	до опыта	после опыта	уменьшение	
1	2	3	4	5	6	7	8
Результаты эксперимента (365 сут.) в нефти, насыщенной сероводородом							
Насосно-компрессорная	4,3	3,9	0,4	840	835	5	0,4
Бурильная	9,2	8,9	0,3	4074	4058	16	
Обсадная	4,8	4,4	0,4	1200	1194	6	
Обсадная	5,0	4,6	0,4	1810	1802	8	
Результаты эксперимента (122 сут.) в высокощелочном буровом растворе							
Бурильная	8,9	8,85	0,05	4058	4056	2	0,1
Обсадная	4,6	4,55	0,05	1802	1801	1	

Дополнительно оценена скорость коррозии образцов обсадных труб групп прочности С90SS, Д и Л (рисунок 3.117) в герметичной емкости (365 суток) с нефтью, насыщенной H_2S (таблица 3.27). Установлено, что скорость коррозии стали групп прочности С90SS, Д и Л составляет соответственно 0,2, 0,4 и 0,8 мм/год (таблица 3.29, рисунок 3.118) [100].

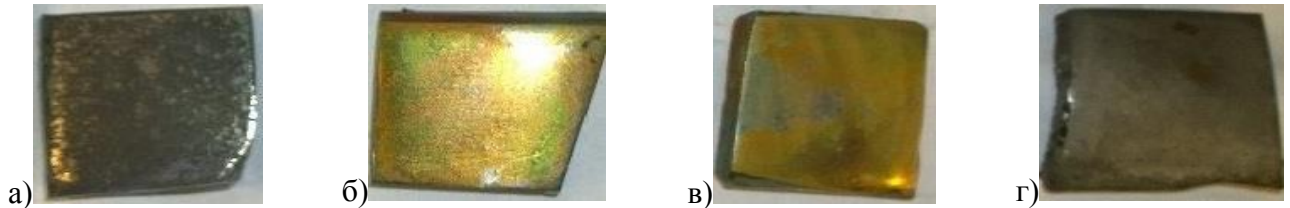


Рисунок 3.117 – Образцы обсадных труб групп прочности: а) – Л, б) – Д, в) – Д, г) – С90SS

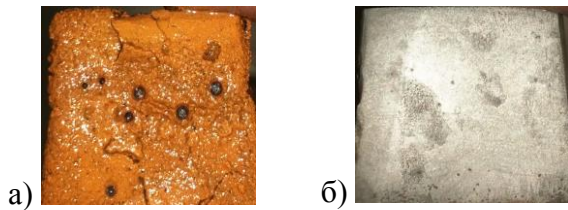


Рисунок 3.118 – Образцы обсадных труб после опыта:

а – с пленкой сульфида железа (Л),
б – без сульфидной пленки (С90SS)

Таблица 3.29 – Результаты исследований скорости коррозии образцов обсадных труб

Группа прочности	Толщина стенки, мм	Масса, г	Уменьшение толщины стенки, мм	Уменьшение массы, г	Скорость коррозии, мм/год
1	2	3	4	5	6
Л	9,1	30,21	0,8	0,85	0,8
Д	8,1	22,56	0,4	0,58	0,4
Д	9,2	24,81	0,4	0,63	0,4
С90SS	10,1	32,67	0,2	0,48	0,2

На основании проведенных исследований выявлены следующие закономерности.

1. Снижение величины pH с 10 до 6 уменьшает стойкость шарошечных долот на 19-24%, при наличии H_2S до 6 % об. это уменьшение достигает 38-52 %, повышение содержания H_2S до 18,5 % об. снижает время долбления и проходку на PDC долота на 61 и 55 % соответственно.

2. Скорость коррозии труб (С90SS, Д и Л) составляет 0,2; 0,4 и 0,8 мм/год, указывая на необходимость применения «мягких» сталей в условиях сероводородной агрессии.

3. Применение высокощелочного бурового раствора обеспечит слабоинтенсивную коррозию бурильного инструмента за счет повышенной щелочности среды.

3.4 Рецептúra и свойства высокощелочного бурового раствора с повышенными кольматирующими свойствами для бурения в агрессивных средах

По результатам проведенных экспериментальных исследований (разделы 3.1, 3.2, 3.3) с использованием факторного анализа разработана рецептúra безглинистого высокощелочного

бурового раствора для бурения в агрессивных средах (RU № 2016126737 А) [161]. Состав и параметры высокощелочного бурового раствора представлены в таблице 3.30.

Таблица 3.30 – Состав и параметры безглинистого высокощелочного бурового раствора

Название агента	Назначение агента	Концентрация агента, кг (л)/м ³	Параметры бурового раствора
Duovis	Структурообразователь	1-3	Плотность – 1010-1020 кг/м ³ ; Условная вязкость – 30-60 с; ПВ – 7-16 мПа•с; СНС _{1/10} – 30-70 / 40-100 дПа; ДНС – 25-55 дПа; Фильтрация ≤ 7 см ³ /30 мин.; рН = 12,0-12,5.
РАС-R	Понизитель водоотдачи	1-3	
РАС-LV	Понизитель водоотдачи	2-3	
Dextrid	Разжижитель	3-5	
Defoamer	Пеногаситель	1-2	
Оксид кальция	Регулятор рН, нейтрализатор Н ₂ S, кольматант	2-4	
МК-5	Утяжелитель, кольматант	до получения расчетной плотности	

Примечание. ПВ - пластическая вязкость; СНС и ДНС - статическое и динамическое напряжения сдвига.

Водородный показатель промывочной жидкости (рН=12,0-12,5) регулируется оксидом кальция, обеспечивая эффективную нейтрализацию биогенного и природного сероводорода щелочностью среды, качественную кольматацию проницаемых отложений продуктами реакции Н₂S с Са(ОН)₂ и слабоинтенсивную коррозию инструмента и оборудования. В результате отпадает необходимость в использовании затратных и токсичных реагентов: бактерицида, нейтрализатора Н₂S, ингибитора коррозии и различных кольматантов, что делает рецептуру экономически более выгодной и экологически менее ущербной.

При снижении текущей величины рН на 7-10 % от начального значения требуется совместная обработка бурового раствора ВМС (Duovis, РАС-R, РАС-LV, Dextrid) и СаО для восстановления его технологических параметров. Текущая величина водородного показателя рН в зависимости от его начального значения рН₀, времени t и температуры среды Т (20-100°С) оценивается зависимостью: $pH = pH_0 - 0,034 \cdot t - 0,0083 \cdot T$, относительная погрешность результатов расчетов которой на скв. № 101 Кочмесс составила 0,9-2,7 %.

В итоге, разработана рецептура безглинистого высокощелочного бурового раствора (RU № 2016126737 А) [161], включающая разветвленный биополимер 0,1-0,3 %, целлюлозу 0,1-0,3 %, модифицированный крахмал 0,3-0,5 %, оксид кальция 0,2-0,4 %, пеногаситель 0,1-0,2 % и высокодисперсный карбонатный материал (МК-5) для регулирования плотности. Безглинистый высокощелочной буровой раствор (рН=12,0-12,5) обеспечивает ферментативную устойчивость ВМС к деструкции при воздействии биогенного и природного сероводорода, кольматацию проницаемых отложений продуктами реакции Н₂S с Са(ОН)₂ и слабоинтенсивную коррозию инструмента. Низкая материалоемкость рецептуры и отсутствие бактерицида, нейтрализатора Н₂S, ингибитора коррозии и кольматантов делают буровой раствор более выгодным по сравнению с другими промывочными жидкостями. Все эти преимущества

обуславливают эффективность, экономичность и экологичность рецептуры высокощелочного бурового раствора в условиях сероводородной агрессии.

Строительство скважин на месторождениях ТПНГП сопровождается возникновением поглощений различной интенсивности и дифференциальных прихватов в высокопроницаемых пластах, содержащих сероводород. Поэтому для качественной проводки скважин в подобных условиях предлагается трансформировать высокощелочной буровой раствор в кольматирующую смесь для профилактики дифференциальных прихватов, предупреждения и ликвидации поглощений.

3.5 Исследование и разработка кольматирующей смеси для профилактики дифференциальных прихватов, предупреждения и ликвидации поглощений

Для качественной изоляции высокопроницаемых пластов, вмещающих сероводород, необходимо исследовать основные причины поглощений и дифференциальных прихватов, разработать состав кольматирующей смеси с оценкой ее параметров и моделированием процесса кольматации.

3.5.1 Исследование причин поглощений и дифференциальных прихватов

На основании промыслового опыта ведения буровых работ и анализа ряда научных исследований отечественных и зарубежных ученых [58-61, 80, 87, 92, 95, 110, 114, 115, 124, 127, 128, 157, 183, 187, 190, 191, 201, 205, 212, 218, 219, 221, 227-229, 232, 234, 237, 245, 246, 252 и др.] установлено, что основными причинами поглощений являются:

- проницаемость горных пород;
- дифференциальное давление (перепад давления в системе «скважина-пласт»).

Для изучения и оценки причин поглощений проведены исследования кольматирующей способности технологических жидкостей на тестере проницаемости (рисунок 2.7) [92, 110, 219] с использованием керамических фильтров различной проницаемости, которая определялась по закону Дарси (таблица 3.31).

В таблице 3.31 указано две величины проницаемости для пресной и минерализованной воды, в которой замачивались фильтры перед проведением исследований согласно инструкции

тестера. При этом величины проницаемости для пресной и минерализованной воды кратно различаются. Дело в том, что пресная вода адсорбируется в порах фильтра при замачивании, уменьшая тем самым его проницаемость, а минерализованная пластовая вода, содержащая ионы хлора до 75000 мг/дм^3 , калия и натрия до 35000 мг/дм^3 , наоборот, снижая интенсивность смачивания порового пространства фильтра, повышает в итоге его проницаемость.

Таблица 3.31 – Параметры керамических фильтров (OFITE и FANN)

Средний размер зерен, мкм		Проницаемость, Д			
ртуть*	воздух*	вода**		ртуть*	воздух*
		пресная	минерализованная		
1	2	3	4	5	6
120	90	0,054	0,367	40	100
–	120	0,059	0,448	–	–
–	150	0,065	0,507	–	180
–	190	0,076	0,616	–	–

Примечание. * согласно технических характеристик керамических фильтров;

** согласно лабораторным исследованиям автора.

В качестве кольматирующих жидкостей использовались:

- безглинистый высокощелочной буровой раствор;
- безглинистый высокощелочной буровой раствор с повышенной концентрацией СаО (до 6 кг/м^3), обработанный биоцидолом (10 л/м^3);
- безглинистый высокощелочной буровой раствор, обработанный газблоком (5 кг/м^3).

На основании проведенных исследований установлено, что зависимости интенсивности фильтрации и времени кольматации от проницаемости и действующего перепада давления носят степенной характер, подтверждая закон Дарси о статической фильтрации. Подтверждено, что с увеличением проницаемости и перепада давления интенсивность фильтрации и время кольматации повышаются. Достаточно распространенным, эффективным и надежным методом предупреждения и ликвидации поглощений является кольматация проницаемых пород с использованием технологических (кольматирующих) жидкостей (раздел 1.4).

Прихваты бурильного инструмента, в том числе и дифференциальные, являются одним из самых распространенных, сложных и трудоемких видов аварий [21, 56, 68, 74, 78, 85, 91, 98, 104, 115, 136, 157, 181, 198, 220, 224, 227, 231, 236, 240, 241, 243, 244 и др.]. Поэтому разработка технологии предупреждения дифференциальных прихватов при строительстве скважин является важной задачей и требует детального изучения основных причин их возникновения.

Согласно проведенному анализу (раздел 1.1) установлено, что основными причинами возникновения дифференциальных прихватов являются:

- проницаемость горных пород [56, 68, 85, 91, 98, 104, 115, 136, 157, 181, 198, 220 и др.];
- дифференциальное давление [21, 56, 68, 74, 75, 78, 85, 91, 98, 104, 115, 136, 157, 181, 198, 218, 220, 224, 227, 231, 236, 240, 243, 244 и др.];

- площадь и время контакта инструмента с фильтрационной коркой [21, 56, 78, 85, 91, 98, 104, 115, 136, 157, 181, 198, 220, 224, 227, 231, 243, 244 и др.];

- свойства и параметры буровых растворов (содержание твердой фазы, фильтрация, смазывающая способность, обработка, степень очистки и др.) [21, 22, 56, 58, 68, 74, 75, 78, 91, 104, 115, 119, 131, 136, 157, 179, 181, 198, 202, 216, 220, 225-227, 231, 236, 240, 241 и др.];

- температура в пласте [91, 104, 181, 198 и др.];

- силы адгезионного взаимодействия и механического трения на границе «металл-корка» [58, 74, 75, 78, 91, 104, 115, 119, 136, 157, 179, 181, 198, 202, 216, 241 и др.].

Исследование основных причин дифференциальных прихватов проводилось с помощью прихватомера фирмы «OFITE» (рисунок 2.3) и прибора СНС-2 (рисунок 2.4) с внутренними цилиндрами, имеющими гофрированную и гладкую поверхности (рисунок 2.5) [74, 75, 91, 104].

Проведенные исследования [91, 104] позволили оценить влияние современных буровых растворов на момент страгивания. Составы и свойства буровых растворов представлены в таблицах 3.32 и 3.33 соответственно, результаты исследований – на рисунке 3.119.

Буровые промывочные растворы (рисунок 3.119) по прихватоопасности можно разделить на 4 группы: РУО (1); ингибирующие I и II (2 и 3); безглинистые (4 и 5); полимерглинистые (6 и 7) и глинистый (8).

Таблица 3.32 – Составы тестируемых буровых растворов

Наименование реагента	Назначение реагента	Рецептура бурового раствора, кг (л)/м ³			
		РУО* Versaclean	Глинистый раствор	Полимер- глинистый раствор	Полимер- глинистый с полигликолем
1	2	3	4	5	6
Минеральное масло	Основа РУО* (дисперсная среда)	560	–	–	–
Versamul	Эмульгатор, предотвращает коалесценцию	35	–	–	–
VG-Plus	Структурообразователь (органофильная глина)	8	–	–	–
Известь	Регулятор pH, нейтрализатор H ₂ S и CO ₂	20	–	–	–
Versacoat HT	Модификатор реологии (органический загуститель)	4	–	–	–
Вода	Основа РУО* (дисперсная фаза)	140	–	–	–
Кальций хлористый	Ингибитор гидратации и набухания глин, снижение активности водной фазы	80	–	–	–
Карбонат кальция	Кольматант, утяжелитель	80	–	–	–
Бентонит	Структурообразователь	–	50	30	20
РАС-R	Понизитель водоотдачи	–	–	2	2
РАС-LV	Понизитель водоотдачи	–	–	3	4
Полигликоль	Ингибитор набухания глин, смазочная добавка	–	–	–	20
Кальцинированная сода	Понизитель жесткости фильтрата	–	2	1	1
NaOH	Регулятор pH	–	–	2	2

Продолжение таблицы 3.32

Наименование реагента	Назначение реагента	Рецептура бурового раствора, кг (л)/м ³			
		Ингибирующий I	Ингибирующий II	Биополимерный	Высокощелочной
1	2	3	4	5	6
Бентонит	Структурообразователь	5	5	–	–
Duovis	Структурообразователь	1,5	1,5	–	3
Barazan	Структурообразователь	–	–	4	–
Хлорид калия	Ингибитор набухания глин	40	40	–	–
PAC-R	Понизитель водоотдачи	2	3	4	3
PAC-LV	Понизитель водоотдачи	3	–	–	3
PAC-L	Понизитель водоотдачи	–	–	4	–
Крахмал	Понизитель водоотдачи, загуститель	–	–	2-3	–
Thinsmart	Разжижитель	1,5	1,5	–	–
Poly Plus	Ингибитор набухания глин	–	3	–	–
SP-101	Ингибитор набухания глин	–	1,5	–	–
Dextrid	Понизитель водоотдачи, загуститель	–	–	–	5
Кальцинированная сода	Понизитель жесткости фильтрата	1	1	1	–
NaOH	Регулятор pH	2	2	–	–
CaO	Регулятор pH	–	–	–	2-4
Мраморная крошка	Утяжелитель	–	–	50	–

Примечание. * РУО - раствор на углеводородной основе.

Таблица 3.33 – Параметры тестируемых буровых растворов

Тип раствора	Плотность, кг/м ³	Фильтрация, см ³ /30 мин.	Вязкость			СНС _{1/10} , дПа	ДНС, дПа	pH
			Условная, с	Пластическая, мПа•с	Эффективная, мПа•с			
1	2	3	4	5	6	7	8	9
Глинистый	1050	44	28	2	3	10/15	9,8	9,0
Полимерглинистый	1100	12	30	11	14	10/20	34,2	10,0
Полимерглинистый с полигликолем	1010	7	64	21	29	60/120	82,0	10,5
Ингибирующий I	1050	12	35	17	25	50/100	78,0	10,0
Ингибирующий II	1030	10	45	20	27	100/150	68,3	10,0
Высокощелочной	1010	10	61	12	020	50/70	78,1	12,3
Биополимерный	1060	8	–	13	–	50/80	20,1	8,3
РУО* (ЭС**=560 В)	1070	2-4	43	47	63	10/21	29,0	8,5

Примечание. * РУО - раствор на углеводородной основе; ** ЭС - электростабильность.

Наименьшей прихватаопасностью (0,008 Н•м) обладает раствор на углеводородной основе (1), который характеризуется достаточно малым показателем фильтрации, стабильной и пластичной фильтрационной коркой за счет использования VG-Plus и карбоната кальция, хорошей смазывающей способностью по причине применения минерального масла.

Ингибирующие буровые растворы I и II (2 и 3) имеют относительно малый момент страгивания (от 0,141 до 0,283 Н•м), что обусловлено использованием лигносульфоната (Thinsmart), акрилата (SP-101) и полимера (Poly Plus). Буровой раствор ингибирующий II (2) имеет момент страгивания в два раза меньший, чем ингибирующий I (3), что обусловлено

использованием акрилата (SP-101) и полимера (Poly Plus). Значительную, но не решающую роль играет малое содержание твердой фазы (5 кг/м^3) в ингибирующих растворах I и II (2 и 3). Таким образом, акрилат, лигносульфонат и полимер в наибольшей степени снижают момент страгивания.

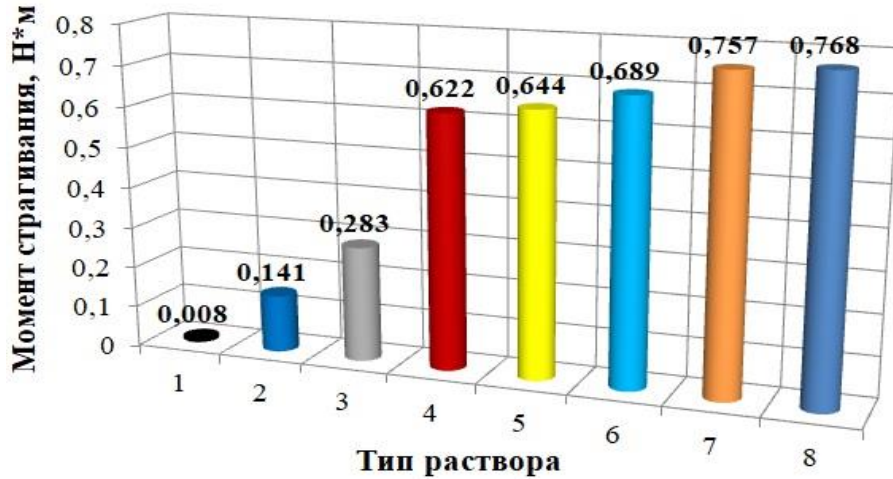


Рисунок 3.119 – Зависимость момента страгивания от типа бурового раствора (1-РУО, 2-Ингибирующий II; 3-Ингибирующий I; 4-Высокощелочной; 5-Биополимерный; 6-Полимерглинистый с полигликолем; 7-Полимерглинистый; 8-Глинистый)

Безглинистые буровые растворы (4 и 5) имеют примерно равный момент страгивания в диапазоне $0,622\text{-}0,644 \text{ Н}\cdot\text{м}$, который несколько ниже полимерглинистых (6 и 7) и глинистого (8) растворов за счет использования биополимеров (Duovis и Varazan). Биополимерный раствор (5) имеет несколько больший момент страгивания по сравнению с высокощелочным (4) из-за использования мраморной крошки, которая увеличивает толщину фильтрационной корки, а, следовательно, и момент страгивания. Высокощелочной раствор (4), являясь безглинистым, имеет в 2,2 раза больший момент страгивания по сравнению с ингибирующим I (3) за счет высокого показателя рН, способствующего конформационным изменениям макромолекул высокомолекулярных соединений.

Полимерглинистые (6 и 7) и глинистый (8) растворы имеют наибольший из испытанных промывочных жидкостей момент страгивания от $0,689$ до $0,768 \text{ Н}\cdot\text{м}$ за счет использования в качестве твердой фазы бентонита. Полимерглинистый буровой раствор с полигликолем (6) имеет момент страгивания $0,689 \text{ Н}\cdot\text{м}$ за счет снижения твердой фазы по сравнению с полимерглинистым (7) и глинистым (8) растворами и по причине использования полигликоля, который является не только ингибитором глин, но и смазочной добавкой.

На основании проведенных исследований установлено, что обработка промывочной жидкости акрилатами позволяет снизить момент страгивания в среднем на 80 %, лигносульфонатами – на 60 %, биополимерами – на 20 % по сравнению с химически необработанным глинистым буровым раствором.

Экспериментальные исследования остальных причин дифференциальных прихватов с оценкой адгезионного взаимодействия подробно рассмотрены в работах [74, 75, 91, 104], в которых получены следующие результаты.

1. Наименьшей прихватопасностью обладают растворы на углеводородной основе, применение которых по ряду причин ограничено. Высокоингибирующие буровые растворы с малым содержанием твердой фазы также обладают малой прихватопасностью за счет использования полимера, лигносульфоната и акрилата. Последний наиболее эффективен, т. к. увеличивает влажность фильтрационной корки и обладает капсулирующим эффектом, в результате чего на стенке скважины образуется тонкая и плотная корка. В биополимерных буровых растворах при увеличении концентрации мраморной крошки следует повышать содержание смазочных добавок. Наибольшей прихватопасностью обладают глинистый и полимерглинистый растворы из-за использования в качестве твердой фазы бентонита.

2. С ростом проницаемости горных пород, перепада давления в системе «скважина-пласт», площади и времени контакта с фильтрационной коркой момент страгивания увеличивается.

3. Значительное влияние оказывает плотность бурового раствора, увеличение которой при использовании барита в 1,3 раза повышает момент страгивания в 11,1 раза. Применение мраморной крошки (МК) и мела увеличивают момент страгивания в 2,5 и 1,5 раза соответственно по сравнению с баритом. Это связано с меньшей дисперсностью барита по сравнению с МК и мелом, в результате чего прочность фильтрационной корки увеличивается, а, следовательно, момент страгивания уменьшается. При этом у МК наблюдается наибольший рост момента по сравнению с мелом за счет меньшей дисперсности, что обуславливает увеличение содержания коллоидной фазы в буровом растворе.

4. Значительное влияние на вероятность возникновения прихвата оказывает степень очистки бурового раствора. Увеличение содержания шлама в растворе до 15 % повышает момент страгивания в 1,4 раза, до 45 % – в 1,5 раза, что обусловлено высоким содержанием шлама в промывочной жидкости, приводящим к уменьшению коллоидной фазы и увеличению абразивных частиц, которые формируют толстые и липкие фильтрационные корки.

5. Смазочные вещества – неотъемлемая часть бурового раствора, которые за счет гидрофобизации образуют граничные слои на поверхностях раздела, снижают фазовую проницаемость фильтрационной корки и проницаемость приствольного участка, уменьшая тем самым момент страгивания и фрикционного взаимодействия трущихся пар. В настоящее время известно более 100 различных видов материалов для улучшения смазочных свойств буровых растворов [21, 22, 32, 68, 74, 75, 77, 81, 104, 119, 131, 143, 152, 162, 172, 179, 194, 198, 202, 216, 225, 226, 241 и др.]. Момент страгивания уменьшается при обработке раствора смазочными

добавками, эффективность использования которых усиливается при увеличении перепада давления. В подтверждение исследований Н. А. Петрова и других отечественных и зарубежных ученых установлено, что увеличение концентрации смазывающей добавки Полиэколуб с 1 % до 3 % снижает момент страгивания в 1,1-1,5 раза в зависимости от перепада давления. В работах [74, 75] показано, что каждая смазочная добавка эффективна для определенного типа бурового раствора и перепада давления. Например, из исследованных смазочных добавок в концентрации 1 % (Полиэколуб, ФК ЛУБ, Микан-40, Глитал, ЛУБ-БКЕ, Силанж, Графит, Verlead, BDF-612, TORQ-TRIM II PLUS, ATREN-FK) наиболее эффективными оказались:

- ФК ЛУБ и Микан-40 для глинистого бурового раствора при перепаде давления от 2 до 3,5 МПа и от 3,5 до 5 МПа соответственно;

- TORQ-TRIM II PLUS и Verlead для полимерглинистого раствора при перепаде давления от 2 до 3 МПа и от 3 до 5 МПа соответственно;

- Глитал для биополимерного раствора при перепаде давления от 2 до 5 МПа.

Смазочные добавки снижают показатель липкости фильтрационных корок в 4,7 раз. Наиболее эффективными оказались жидкие гидрофобные смазки BDF-612 и Verlead.

Наименьшей интенсивностью адгезионного взаимодействия обладает смазочная добавка ATREN-FK. Исследуемые твердые смазочные добавки (силанж и графит) увеличивают интенсивность адгезии, т. к. повышают содержание дисперсной фазы в растворе.

6. Повышение температуры с 23 до 79°C увеличивает момент страгивания в 1,4-2,0 раза, что обусловлено:

- снижением эффективности использования полимеров;
- усилением диффузионных процессов, ускоряющих отделение фильтрата и коркообразование;

- усилением коагуляционных процессов;

- уменьшением толщины адсорбционных слоев, приводящих к сближению контактирующих поверхностей и росту их фрикционной связи.

7. Наименьшим адгезионным взаимодействием обладает раствор на углеводородной основе и далее в порядке убывания: полимерглинистый с полигликолем, высокощелочной, ингибирующий I, полимерглинистый, ингибирующий II, глинистый. Основное влияние на адгезионное взаимодействие оказывает наличие в буровом растворе бентонита, полимеров, смазочных добавок и щелочность среды. Наличие смазочных добавок и увеличение щелочности среды уменьшают адгезионные силы, бентонит и полимеры – увеличивают.

В ходе проведения экспериментов выявлена зависимость момента страгивания от показателя рН бурового раствора в диапазоне от 9 до 13,2 при избыточном давлении 3,3 МПа с использованием полимерглинистого и высокощелочного растворов (рисунки 3.120 и 3.121).

Анализ результатов экспериментов (рисунки 3.120 и 3.121) показывает, что с ростом показателя рН с 9 до 13,2 момент страгивания увеличивается в 2 раза у полимерглинистого бурового раствора, что обусловлено пептизацией по причине содержания в промывочной жидкости бентонита, и в 3,1 раза у высокощелочной промывочной жидкости за счет конформационных изменений размера макромолекул высокомолекулярных соединений.

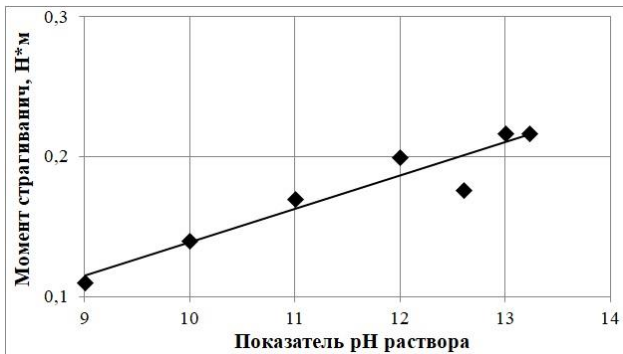


Рисунок 3.120 – Зависимость момента страгивания от показателя рН раствора (полимерглинистый буровой раствор)

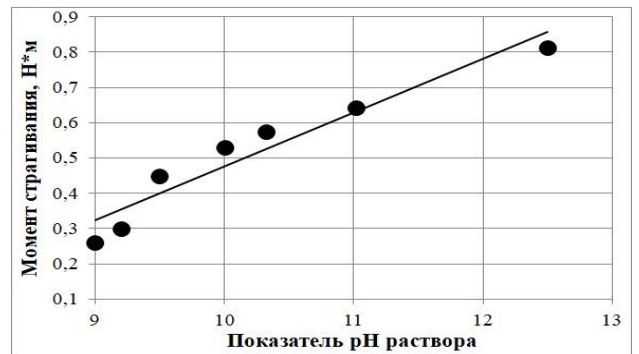


Рисунок 3.121 – Зависимость момента страгивания от показателя рН раствора (высокощелочной буровой раствор)

Дополнительно исследовано влияние показателя рН на интенсивность адгезии глинистого (рисунки 3.122) и высокощелочного (рисунки 3.123) буровых растворов.

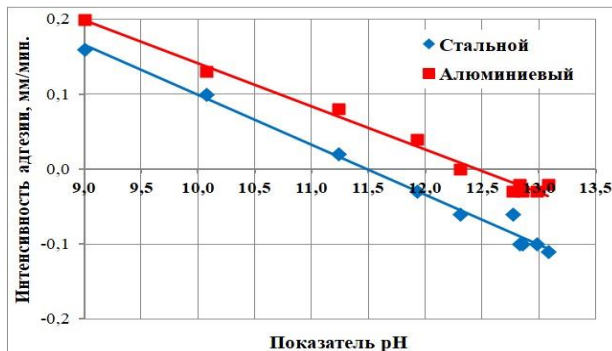


Рисунок 3.122 – Влияние показателя рН глинистого бурового раствора на интенсивность адгезии

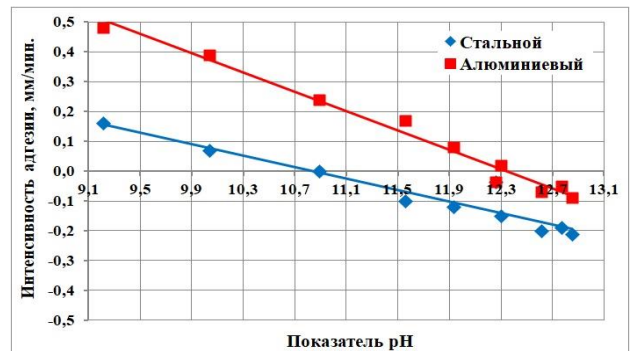


Рисунок 3.123 – Влияние показателя рН высокощелочного бурового раствора на интенсивность адгезии

Анализ зависимостей (рисунки 3.122 и 3.123) показывает, что с увеличением показателя рН бурового раствора наблюдается снижение интенсивности адгезионного взаимодействия.

В целом, проведенные в разделе исследования выявили следующие закономерности.

1. Основными причинами поглощений и дифференциальных прихватов являются проницаемость среды и перепад давления. Зависимости интенсивности фильтрации от проницаемости и действующего перепада давления носят степенной характер, подтверждая закон Дарси о статической фильтрации.

2. Достаточно часто применяемым, эффективным и простым методом предупреждения поглощений и дифференциальных прихватов является кольматация проницаемых пород.

3. Увеличение показателя рН с 9 до 13, с одной стороны, повышает момент страгивания, а, с другой стороны, уменьшает силы адгезионного взаимодействия.

3.5.2 Разработка состава кольматирующей смеси

К настоящему времени проведен обширный объем исследований, связанных с причинами возникновения, профилактикой и ликвидацией поглощений и дифференциальных прихватов, на основании которых разработан широкий ряд методов и способов борьбы с ними. Однако многообразие горно-геологических условий бурения и характеристик проницаемых пластов, которое может широко варьироваться не только на соседних площадях и месторождениях, но и на скважинах в одном кусте, не позволяет повсеместно использовать «традиционные» и однотипные методы профилактики дифференциальных прихватов, предупреждения и ликвидации поглощений, что, естественно, снижает эффективность их применения. Проведенный анализ и опыт ведения буровых работ показывает, что достаточно перспективным и эффективным методом профилактики и ликвидации поглощений и предупреждения дифференциальных прихватов является кольматация проницаемых горных пород, но опять же широкая вариация характеристик и параметров горных пород не всегда позволяет достичь желаемого результата. Достаточно широкое применение в технологии кольматации проницаемых горных пород нашли кольматирующие вязкоупругие составы (ВУС), которые затвердевают в проницаемом пространстве осложненного интервала скважины [42, 127, 128, 173]. Основным недостатком ВУС [42, 127, 128, 173] – отсутствие коррозионной устойчивости компонентов к воздействию H_2S . Поэтому, учитывая наличие сероводорода, сконцентрированного в высокопроницаемых отложениях, разрабатываемая кольматирующая смесь должна одновременно качественно изолировать высокопроницаемые горные породы и обеспечивать коррозионную устойчивость (стабильность) компонентов по отношению к H_2S .

В разделе 3.1.1 (рисунок 3.19 а) показано, что при контакте полимерной композиции (Duovis, PAC-R, PAC-LV, Dextrid), обработанной CaO (3 кг/м^3), с биоцидом (5 л/м^3) образуется смесь, которая, находясь в покое, в течение 10-15 минут переходит в гелеобразное состояние, приняв форму стакана. При дальнейшем перемешивании гелеобразной смеси она снова перешла в жидкое (подвижное) состояние, подтверждая тем самым наличие вязкоупругих свойств. С целью повышения кольматирующей способности смеси принято решение:

- повысить концентрацию биоцида (сшиватель) до 20 л/м^3 ;
- использовать МК-50 вместо МК-5 в той же концентрации (50 кг/м^3).

Экспериментальные исследования кольматирующего состава проводились на тестере проницаемости с керамическими фильтрами проницаемостью 54, 59, 65 и 76 мД при перепаде давления (ΔP) 2,07 МПа и температуре (Т) 20°C [92, 110, 219]. Результаты эксперимента представлены на рисунке 3.124, керамические фильтры в разрезе после кольматации – на рисунке 3.125.

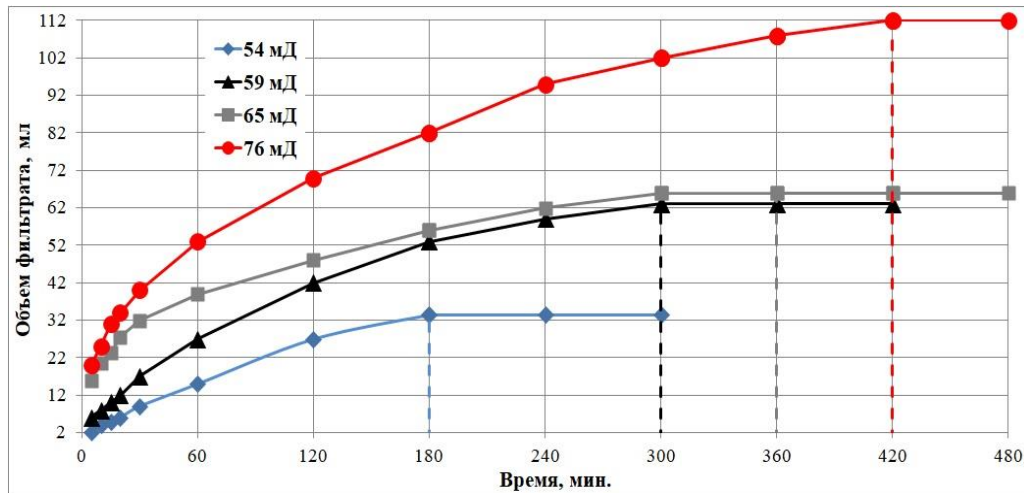
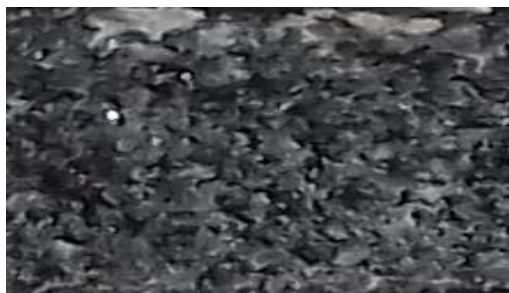


Рисунок 3.124 – Кинетика фильтрации кольматирующей смеси через керамические фильтры проницаемостью 54, 59, 65 и 76 мД при $\Delta P = 2,07$ МПа и $T = 20^\circ\text{C}$



а) проницаемость 54 мД



б) проницаемость 59 мД



в) проницаемость 65 мД



г) проницаемость 76 мД

Рисунок 3.125 – Фильтры после кольматации при $\Delta P = 2,07$ МПа и $T = 20^\circ\text{C}$ в разрезе

Анализ результатов экспериментов (рисунок 3.124) показывает, что время кольматации керамических фильтров проницаемостью 54, 59, 65 и 76 мД составляет соответственно 3, 5, 6 и 7 часов. По сравнению с высокощелочным буровым раствором (рисунок 3.99) время кольматации и объем фильтрата значительно уменьшились. В результате установлено время кольматации керамических фильтров проницаемостью 54, 59, 65 и 76 мД при перепаде

давления 2,07 МПа и температуре 20°C высокощелочным буровым раствором и кольтатирующей смесью (таблица 3.34) [92, 110, 219].

Таблица 3.34 – Время кольтатации фильтров буровым раствором и кольтатирующей смесью

Проницаемость фильтра, мД	Время кольтатации, ч (мин.)	
	Высокощелочной раствор	Кольматирующая смесь
1	2	3
54	5,0 (300)	3,0 (180)
59	6,0 (360)	5,0 (300)
65	7,0 (420)	6,0 (360)
76	0,2 (10)*	7,0 (420)

Примечание. * жидкая фаза полностью отфильтровалась через керамический фильтр, но давление в ячейке сохранилось, т. е. фильтр закольтатировался.

Результаты экспериментов (таблица 3.34) показывают, что использование кольтатирующей смеси по сравнению с высокощелочным буровым раствором (раздел 3.2), снижает время кольтатации на 14-40 %.

С целью оценки влияния горно-геологических и термобарических условий на эффективность кольтатации проведены исследования при разных перепадах давления (0,69; 2,07; 2,76; 3,45 МПа) и температурах (20°, 60°, 74°C) с использованием керамических фильтров проницаемостью 54 и 76 мД. Результаты исследований представлены на рисунках 3.126-3.129.

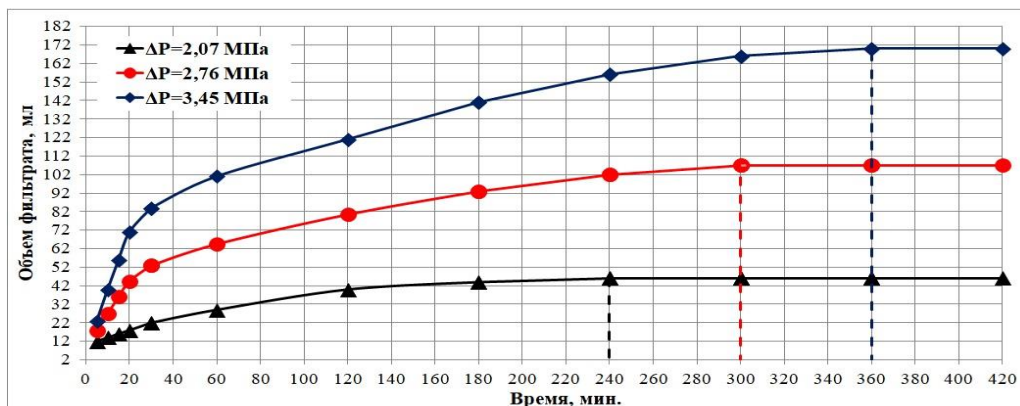


Рисунок 3.126 – Кинетика фильтрации кольтатирующей смеси через керамические фильтры проницаемостью 54 мД при T = 74°C и перепадах давления 2,07; 2,76 и 3,45 МПа

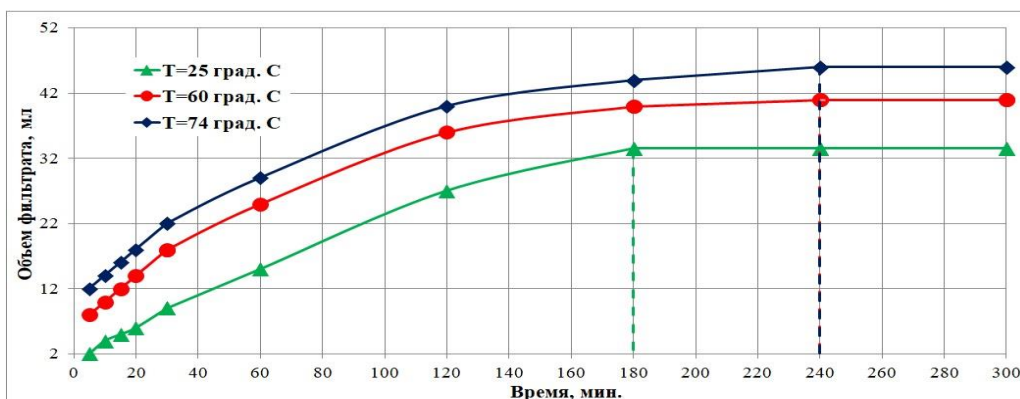


Рисунок 3.127 – Кинетика фильтрации кольтатирующей смеси через керамические фильтры проницаемостью 54 мД при ΔP = 2,07 МПа и температурах 20°C, 60°C и 74°C

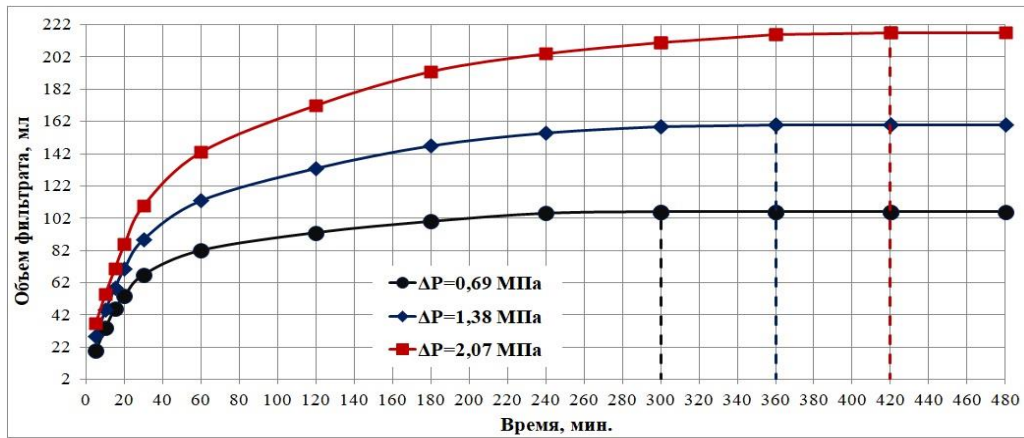


Рисунок 3.128 – Кинетика фильтрации кольматирующей смеси через керамические фильтры проницаемостью 76 мД при $T = 74^\circ\text{C}$ и перепадах давления 0,69; 1,38 и 2,07 МПа

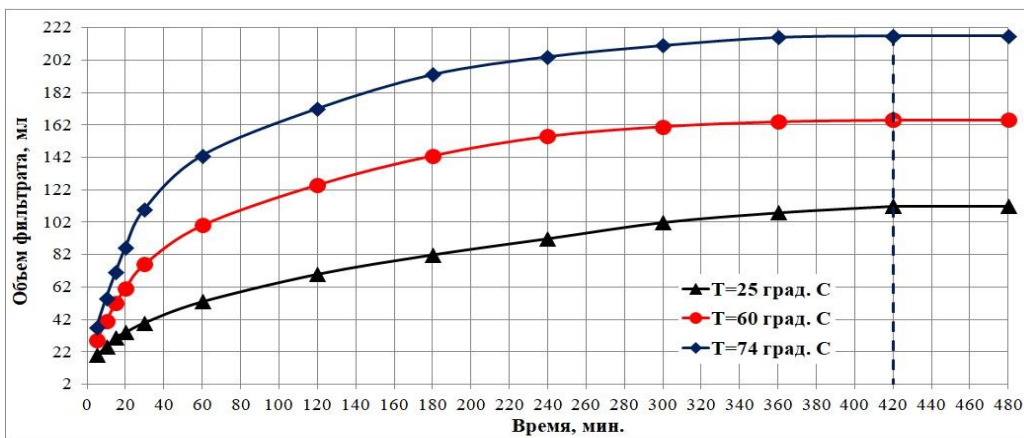


Рисунок 3.129 – Кинетика фильтрации кольматирующей смеси через керамические фильтры проницаемостью 76 мД при $\Delta P = 2,07$ МПа и температурах 20°C , 60°C и 74°C

Проведенные исследования (рисунки 3.126 и 3.128) показывают, что время кольматации фильтров проницаемостью 54 и 76 мД прямопропорционально зависит от перепада давления.

Анализ результатов исследований (рисунок 3.127) показывает, что время кольматации керамических фильтров проницаемостью 54 мД при температурах 60° и 74°C совпало и составляет 4 часа (240 мин.), незначительно превышая время при температуре 20°C – 3 часа (180 мин.). Практически аналогичные выводы получены при проведении исследований с керамическими фильтрами проницаемостью 76 мД (рисунок 3.129). Время кольматации при температурах 20° , 60° и 74°C совпало и составило 7 часов (420 мин.). Получается, что температура, в отличие от давления, незначительно влияет на время кольматации.

С целью оценки изолирующих возможностей различных наполнителей с кольматирующей смесью исследованы другие типы кольматантов Kwik-Seal и EZ-Plug в концентрации 4 % об. Результаты исследований кольматирующей способности мраморной крошки (МК), Kwik-Seal и EZ-Plug при температуре 74°C и перепаде давления 2,07 МПа представлены на рисунке 3.130, полученный при этом субстрат на керамических фильтрах – на рисунке 3.131.

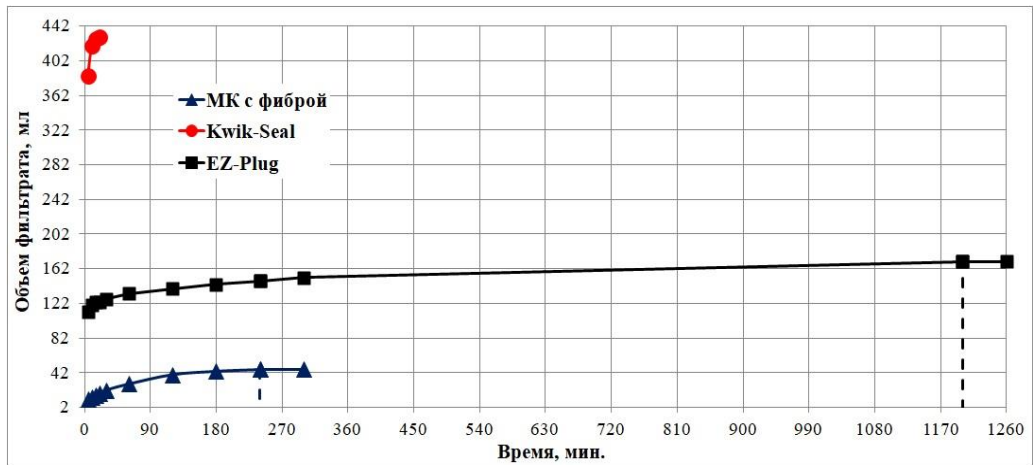


Рисунок 3.130 – Кинетика фильтрации кольматирующей смеси с различными наполнителями через керамические фильтры проницаемостью 54 мД при $T = 74^{\circ}\text{C}$ и $\Delta P = 2,07 \text{ МПа}$



Рисунок 3.131 – Субстрат кольматирующей смеси на керамических фильтрах проницаемостью 54 мД при $T = 74^{\circ}\text{C}$ и $\Delta P = 2,07 \text{ МПа}$: а) с МК и фиброй, б) с Kwik-Seal, в) с EZ-Plug

В результате проведенных исследований (рисунок 3.130) установлено, что из протестированных кольматантов наиболее эффективна мраморная крошка.

Согласно опыта ликвидации поглощений в промышленных условиях после закачки кольматирующего состава в поглощающий пласт скважину оставляют в покое. Поэтому, моделируя промышленный опыт, кольматирующую смесь выдерживали в испытательном цилиндре с фильтром проницаемостью 54 мД в течение 2 часов в покое при температуре 74°C и давлении 2,07 МПа (рисунок 3.132).

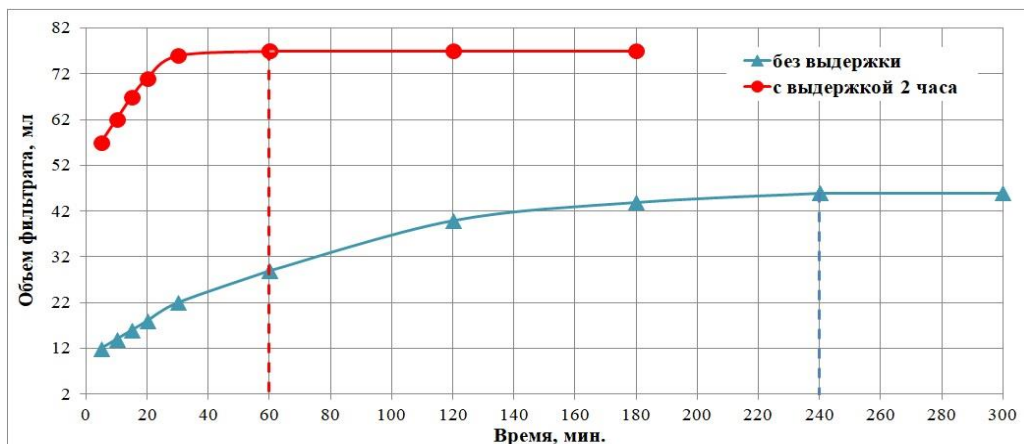


Рисунок 3.132 – Кинетика фильтрации кольматирующей смеси через фильтр проницаемостью 54 мД при $T = 74^{\circ}\text{C}$ и $\Delta P = 2,07 \text{ МПа}$ (с выдержкой под давлением и температурой 2 часа)

Анализ проведенных исследований (рисунок 3.132) показывает, что время колюматации с выдержкой составило всего 60 минут и в 4 раза меньше времени колюматации без выдержки (240 мин.). При этом интенсивность фильтрации колюматирующей смеси с выдержкой в течение двух часов за 5 минут увеличилась с 12 до 57 мл (в 4,75 раза).

Аналогичные эксперименты проведены с керамическим фильтром проницаемостью 65 мД. Результаты исследований представлены на рисунке 3.133.

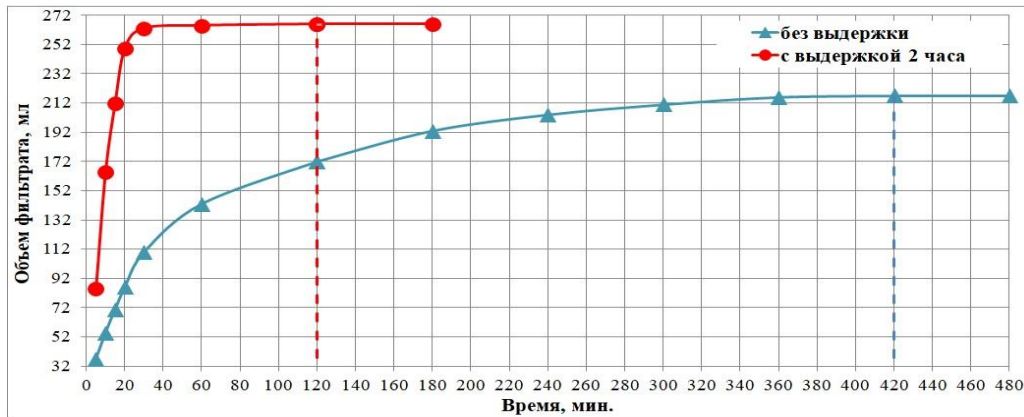


Рисунок 3.133 – Кинетика фильтрации колюматирующей смеси через фильтр проницаемостью 65 мД при $T = 74^{\circ}\text{C}$ и $\Delta P = 2,07$ МПа (с выдержкой под давлением и температурой 2 часа)

Анализ результатов исследований (рисунок 3.133) показывает, что время колюматации с выдержкой составило всего 120 минут и в 3,5 раза меньше времени колюматации без выдержки (420 мин.). При этом интенсивность фильтрации колюматирующей смеси с выдержкой в течение двух часов за 5 минут увеличилась с 37 до 85 мл (в 2,3 раза).

Дополнительно исследовано влияние проницаемости фильтров, замоченных в пресной и минерализованной воде (таблица 3.31), на время колюматации. Эксперименты проводились при избыточном давлении 2,07 МПа и температуре 74°C с использованием керамических фильтров проницаемостью 54 и 367 мД, 76 и 616 мД. Результаты исследований представлены на рисунках 3.134 и 3.135.

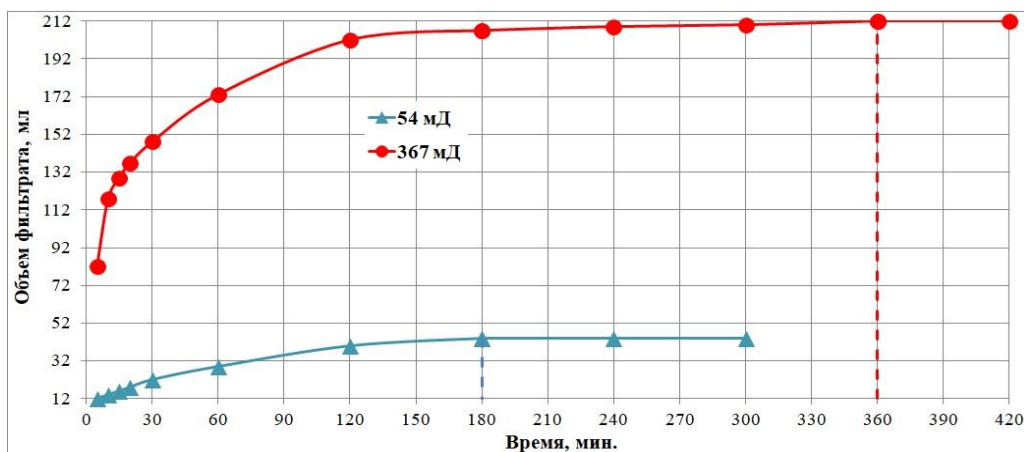


Рисунок 3.134 – Кинетика фильтрации колюматирующей смеси через керамические фильтры проницаемостью 54 и 367 мД при $T = 74^{\circ}\text{C}$ и $\Delta P = 2,07$ МПа

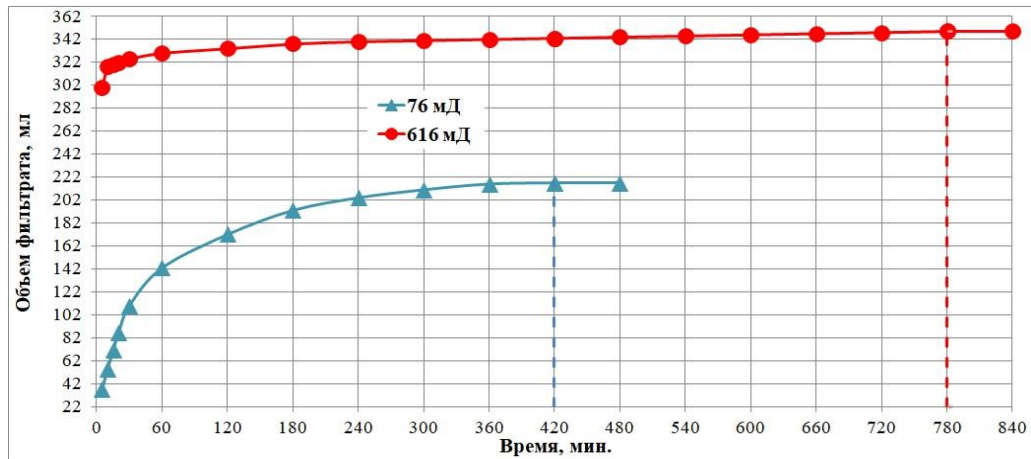


Рисунок 3.135 – Кинетика фильтрации колматирующей смеси через керамические фильтры проницаемостью 76 и 616 мД при $T = 74^{\circ}\text{C}$ и $\Delta P = 2,07 \text{ МПа}$

В результате проведенных экспериментов (рисунки 3.134 и 3.135) с керамическими фильтрами проницаемостью 54 и 367 мД, 76 и 616 мД установлено, что время колматации фильтров, предварительно замоченных в минерализованной воде больше, чем в пресной, в 2,0 и 1,9 раз соответственно. С увеличением проницаемости с 54 до 367 мД и с 76 до 616 мД объем фильтрата (5 мин.) увеличился в 6,8 и 8,1 раз соответственно.

В разделе 3.2 показано на усиление колматирующей способности высокощелочного бурового раствора при его обработке газблоком. Поэтому колматирующая смесь обработана газблоком в концентрации 0,5 %. Результаты исследований представлены на рисунке 3.136, полученный при этом субстрат на керамическом фильтре – на рисунке 3.137.

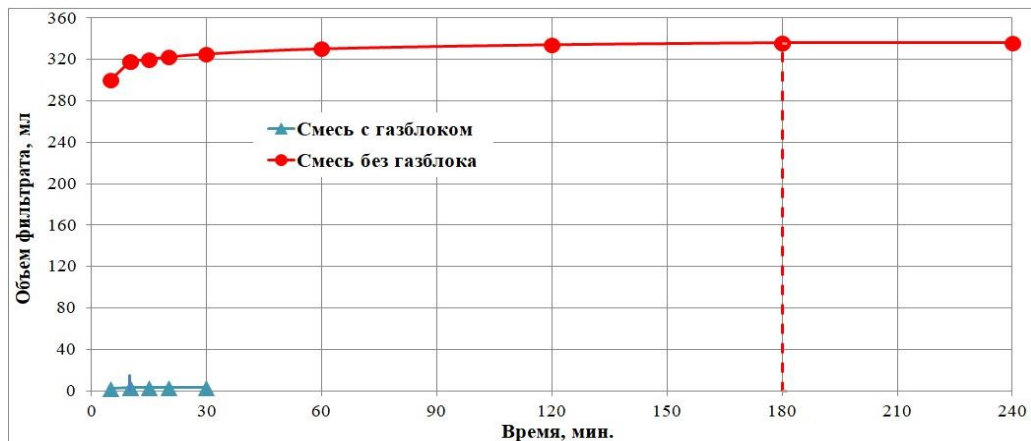


Рисунок 3.136 – Кинетика фильтрации колматирующей смеси с газблоком (0,5 %) через керамический фильтр проницаемостью 76 мД при $T = 74^{\circ}\text{C}$ и $\Delta P = 2,07 \text{ МПа}$



Рисунок 3.137 – Субстрат колматирующей смеси, обработанной газблоком (0,5 %), на керамическом фильтре проницаемостью 76 мД при $T = 74^{\circ}\text{C}$ и $\Delta P = 2,07 \text{ МПа}$

Проведенные эксперименты (рисунок 3.136) свидетельствуют об эффективности обработки кольматирующей смеси газблоком, который уменьшил время кольматации в 18 раз. При этом полученная смесь обладает хорошей подвижностью и пластичностью, а образовавшийся на фильтре субстрат (рисунок 3.137) имеет однородную структуру.

Аналогичные исследования проведены с фильтрами проницаемостью 54 мД. Результаты эксперимента представлены на рисунке 3.138, образовавшийся субстрат – на рисунке 3.139.

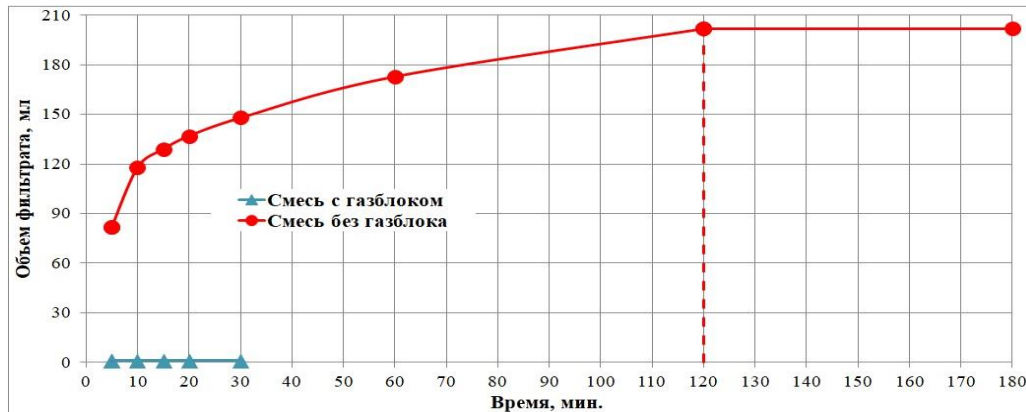


Рисунок 3.138 – Кинетика фильтрации кольматирующей смеси с газблоком (0,5 %) через керамический фильтр проницаемостью 54 мД при $T = 74^{\circ}\text{C}$ и $\Delta P = 2,07 \text{ МПа}$



Рисунок 3. 139 – Субстрат на керамических фильтрах при $T = 20^{\circ}\text{C}$ и $\Delta P = 2,07 \text{ МПа}$: а – кольматирующая смесь без газблока; б – кольматирующая смесь + 0,5 % газблока

Результаты экспериментов (рисунок 3.138) свидетельствуют об отсутствии фильтрации через керамический фильтр проницаемостью 54 мД при температуре 74°C и перепаде давления 2,07 МПа, что снова указывает на эффективность использования газблока.

С целью оценки влияния проницаемости и давления на эффективность кольматации проведены исследования при температуре 74°C и разных перепадах давления (0,69; 2,07; 2,76; 3,45 МПа) с использованием керамических фильтров проницаемостью 54 и 76 мД. Результаты экспериментов представлены на рисунках 3.140 и 3.141.

Представленные на рисунке 3.140 результаты указывают на прямопропорциональную зависимость времени кольматации от перепада давления.

Анализ результатов исследований (рисунок 3.141) показывает, что кольматирующая смесь, обработанная газблоком в концентрации 0,5 %, обладает достаточно эффективными кольматирующими свойствами в относительно короткие сроки.

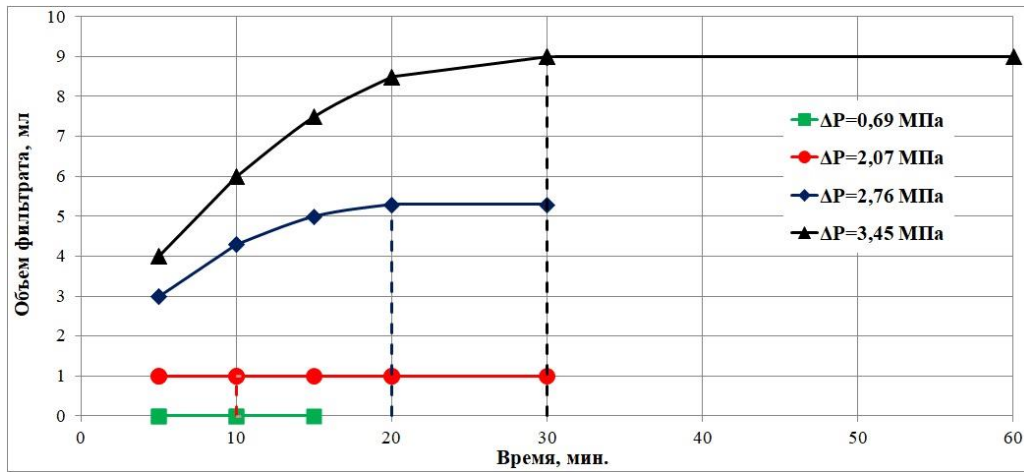


Рисунок 3.140 – Кинетика фильтрации кольматирующей смеси с газблоком (0,5 %) через фильтры проницаемостью 54 мД при $T = 74^{\circ}\text{C}$ и перепадах давления 0,69; 2,07; 2,76; 3,45 МПа

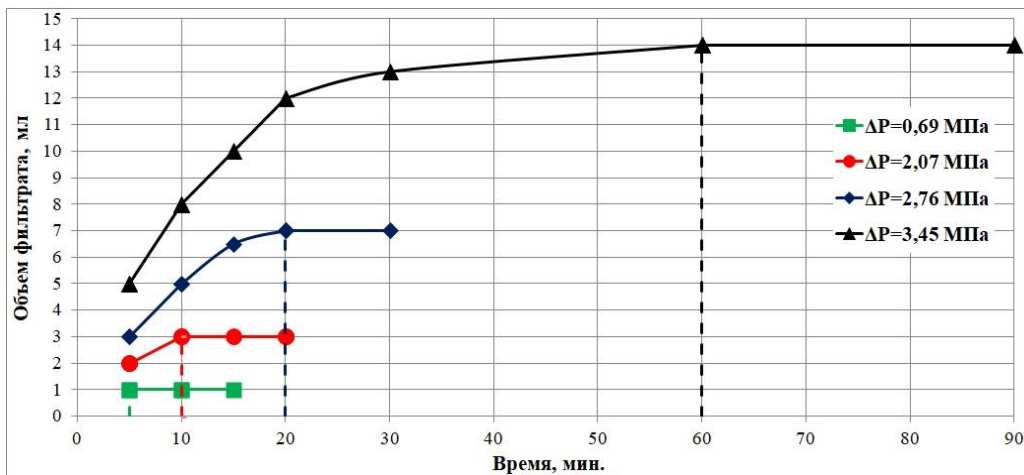


Рисунок 3.141 – Кинетика фильтрации кольматирующей смеси с газблоком (0,5 %) через фильтры проницаемостью 76 мД при $T = 74^{\circ}\text{C}$ и перепадах давления 0,69; 2,07; 2,76; 3,45 МПа

Для определения рациональной концентрации газблока (0,5 и 0,7 %) проведены исследования. Результаты экспериментов представлены на рисунке 3.142, образовавшийся субстрат – на рисунке 3.143, фильтры в разрезе после кольматации – на рисунке 3.144.

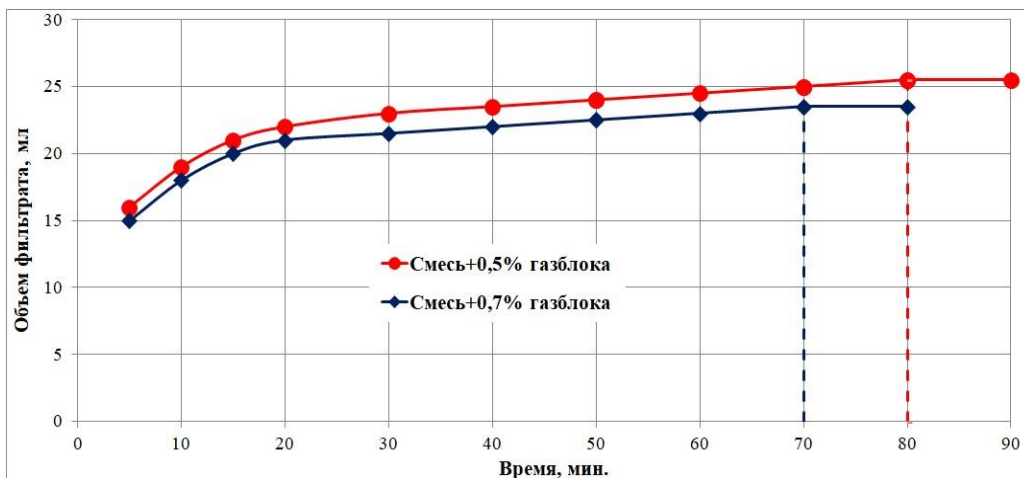


Рисунок 3.142 – Кинетика фильтрации кольматирующей смеси с добавками 0,5 и 0,7 % газблока через керамические фильтры проницаемостью 616 мД при $T = 74^{\circ}\text{C}$ и $\Delta P = 2,07$ МПа

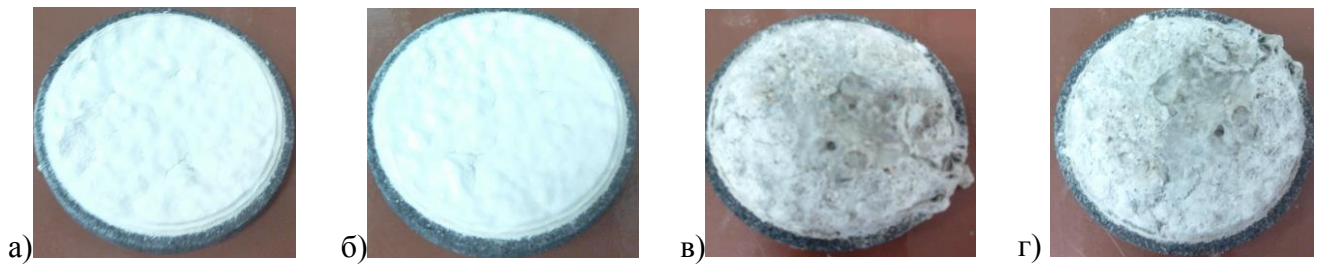
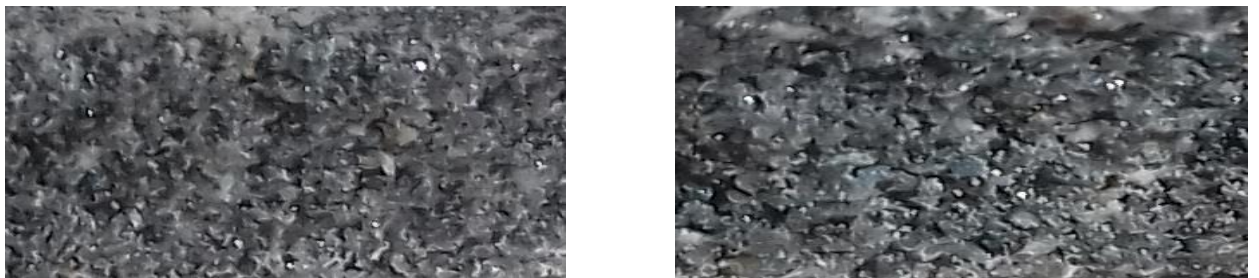


Рисунок 3.143 – Субстрат смеси на фильтрах проницаемостью 616 мД при $T = 74^{\circ}\text{C}$ и $\Delta P = 2,07 \text{ МПа}$: а) и б) – с добавкой газблока 0,5 %; в) и г) с добавкой газблока 0,7 %



а) Кольматирующая смесь + 0,5 % газблока

б) Кольматирующая смесь + 0,7 % газблока

Рисунок 3.144 – Керамические фильтры проницаемостью 616 мД после кольматации при $T = 74^{\circ}\text{C}$ и $\Delta P = 2,07 \text{ МПа}$ в разрезе

Результаты эксперимента (рисунок 3.142) показывают, что увеличение концентрации газблока с 0,5 до 0,7 % в кольматирующей смеси не способствует заметному сокращению времени кольматации и интенсивности фильтрации.

Для оценки влияния добавки 0,5 % газблока на время кольматации фильтров проницаемостью 367, 448, 507 и 616 мД проведены эксперименты (рисунок 3.145).

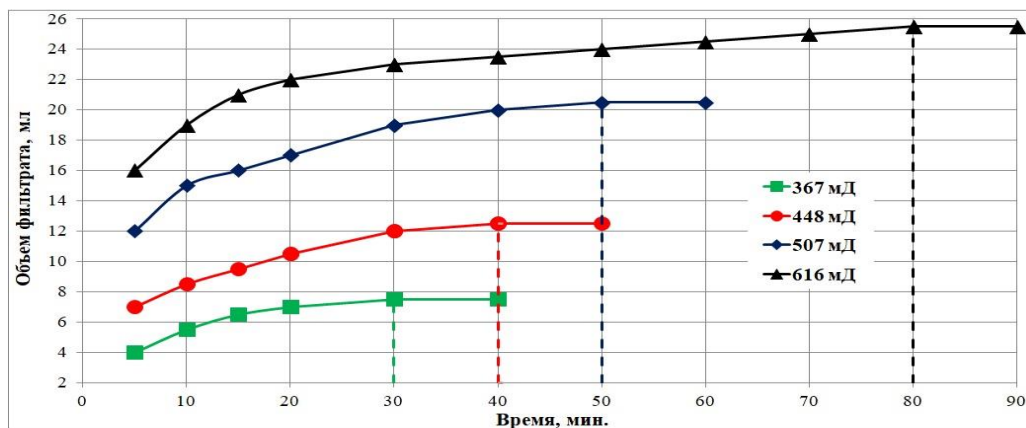


Рисунок 3.145 – Кинетика фильтрации кольматирующей смеси с добавкой 0,5 % газблока через керамические фильтры проницаемостью 367, 448, 507 и 616 мД при $T = 74^{\circ}\text{C}$ и $\Delta P = 2,07 \text{ МПа}$

Анализ результатов экспериментов (рисунок 3.145) позволил установить время кольматации фильтров проницаемостью 367, 448, 507 и 616 мД, составляющее 30, 40, 50 и 80 минут соответственно.

На основании проведенных исследований определено время кольматации керамических фильтров разной проницаемости различными технологическими жидкостями (таблица 3.35).

Таблица 3.35 – Время колюматации фильтров технологическими жидкостями

Проницаемость фильтра, мД	Время колюматации, минут		
	Высокощелочной раствор	Колюматирующая смесь без газблока	Колюматирующая смесь + 0,5 % газблока
1	2	3	4
54	300	180	5
59	360	300	–
65	420	360	–
76	10*	420	10
367	–	–	30
448	–	–	40
507	–	–	50
616	–	–	80

Примечание. * жидкая фаза полностью отфильтровалась через керамический фильтр, но давление в ячейке сохранилось, т. е. фильтр заколюматировался.

Для оценки влияния перепада давления на эффективность колюматации проведены исследования при температуре 74°C и разных перепадах давления (0,69, 2,07, 2,76 и 3,45 МПа) с использованием керамических фильтров различной проницаемости 367 и 616 мД. Результаты исследований представлены на рисунках 3.146 и 3.147.

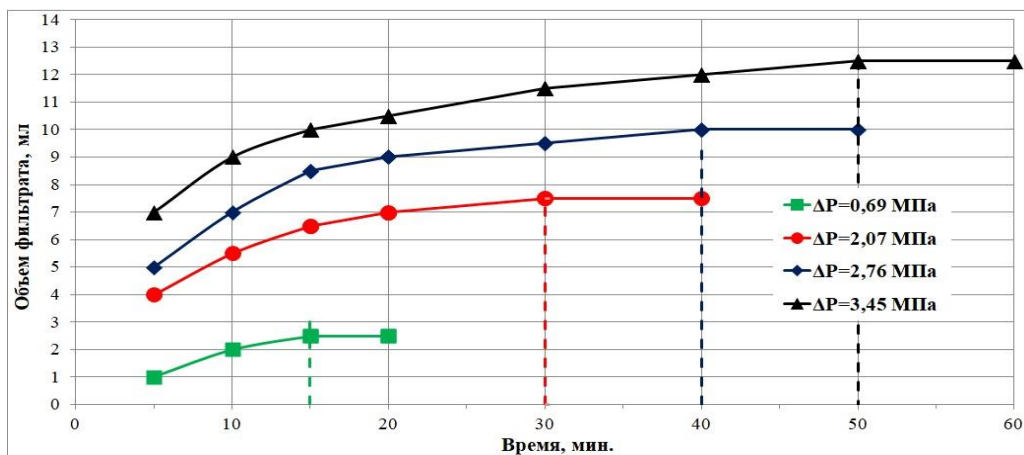


Рисунок 3.146 – Кинетика фильтрации колюматирующей смеси с газблоком (0,5 %) через фильтры проницаемостью 367 мД при T = 74°C и перепадах давления 0,69; 2,07; 2,76; 3,45 МПа

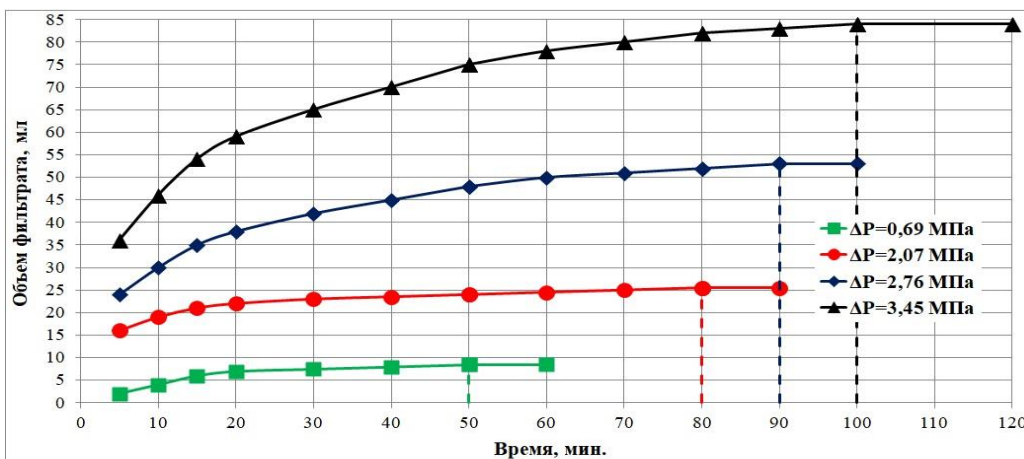


Рисунок 3.147 – Кинетика фильтрации колюматирующей смеси с газблоком (0,5 %) через фильтры проницаемостью 616 мД при T = 74°C и перепадах давления 0,69; 2,07; 2,76; 3,45 МПа

Представленные на рисунках 3.146 и 3.147 результаты показывают, что время кольтации прямопропорционально зависит от перепада давления. Аналогичные эксперименты проведены при других перепадах давления и представлены в таблице 3.36.

Таблица 3.36 – Зависимость времени кольтации от проницаемости и перепада давления

Проницаемость, Д	Время кольтации (мин.) при перепаде давления, МПа				
	0,69	1,38	2,07	2,76	3,45
низкопроницаемые					
0,054	–	–	5	15	30
0,059	–	–	5	15	30
0,065	–	5	10	20	40
0,076	5	10	15	30	60
среднепроницаемые					
0,367	15	20	30	40	50
0,448	15	30	40	50	60
высокопроницаемые					
0,507	20	40	50	70	90
0,616	50	70	80	90	100

Повышение кольтирующей способности и значительное снижение интенсивности фильтрации обусловлено усилением сшивающей способности биоцидола за счет обработки смеси газблоком, обладающим свойствами компаунда. В результате при нагревании газблок начинает затвердевать, связывая высокомолекулярные соединения, сшитые биоцидолом, в более крепкие (плотные) и большие по размеру соединения, которые эффективно и надежно кольтируют поровое пространство керамических фильтров.

В результате проведенных экспериментальных исследований спроектирован компонентный состав биополимерной кольтирующей смеси (БПКС), определены ее основные свойства и параметры (таблица 3.37), которые показывают, что смесь обладает структурно-механическими свойствами и адгезионной активностью, способствующей более качественному сцеплению сформировавшихся искусственных волокон смеси с горной породой.

Таблица 3.37 – Состав и свойства БПКС

Состав БПКС, масс. %	Параметры БПКС							pH
	Плотность, кг/м ³	Фильтрация, мл/30 мин.	ДНС*, дПа	ПВ*, мПа•с	СНС ₁ *, дПа	СНС ₁₀ *, дПа	Интенсивность адгезии**, мм/мин.	
1	2	3	4	5	6	7	8	9
Duovis-0,2; Dextrid-0,4; PAC-R-0,2; PAC-LV-0,3; Defoamer-0,1; CaO-0,6; газблок-0,5; биоцидол-2; МК***-5	1010	≤ 7	60	30	50	70	1,65	12,8

Примечание. * ДНС - динамическое напряжение сдвига; ПВ - пластическая вязкость; СНС - статическое напряжение сдвига. ** Интенсивность адгезии определена согласно методике, разработанной Р. Г. Ахмадеевым, И. В. Куваевым (RU 1772699). *** Используется МК требуемой дисперсности (МК-5, МК-50, МК-100 и др.) в зависимости от характеристик пласта.

Промысловый опыт буровых работ свидетельствует, что достаточно интенсивные поглощения происходят в каверно-поровых коллекторах. Для этих целей предлагается добавить в БПКС гранулированное пеностекло (ГПС). В качестве проницаемой среды использовались образцы кернa толщиной 6,5 мм. Субстрат смеси с добавкой ГПС (0,1-0,3 мкм) на образцах кернa (каверно-поровый коллектор) проницаемостью 550 и 650 мД представлен на рисунке 3.148. Установлено, что БПКС с добавкой ГПС позволяет надежно закольматировать каверно-поровый коллектор и с увеличением проницаемости размер субстрата уменьшается, что связано с более глубоким проникновением пеностекла в проницаемую структуру кернa.

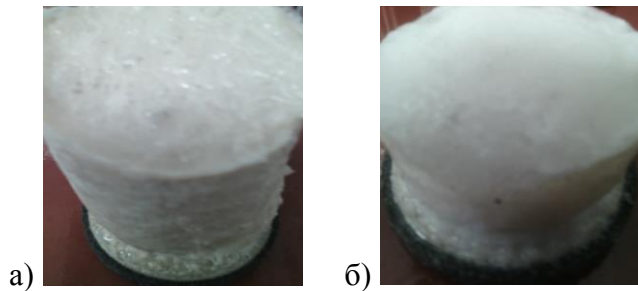


Рисунок 3.148– Субстрат БПКС с ГПС (0,1-0,3 мкм) в концентрации 4 % на образцах кернa при $T=20^{\circ}\text{C}$ и $\Delta P=2,07$ МПа: а) – 550 мД, б) – 650 мД

Разработанная БПКС обладает ферментативной устойчивостью к сероводороду за счет высокощелочных соединений гидроксида кальция, которые нейтрализуют H_2S в пластовых условиях щелочностью среды (3.14), что подтверждается авторами работ [36, 193, 194]. В результате реакции образуется сульфид кальция (CaS), который выпадая в осадок, кольматирует проницаемый пласт.

В целом, на основании проведенных экспериментов сделаны следующие выводы.

1. Спроектирован состав БПКС, трансформируемый из высокощелочного бурового раствора и включающий биополимер, целлюлозу, крахмал, пеногаситель, CaO , биоцидол, газблок и мраморную крошку требуемой дисперсности. Для усиления кольматирующей способности в каверно-поровом коллекторе возможна добавка гранулированного пеностекла.
2. Смесь обладает достаточной подвижностью при транспортировке, принимает форму кольматируемых объектов и переходит в гелеобразное состояние, находясь в покое 10-15 мин.
3. Кольматирующая смесь позволяет одновременно эффективно изолировать высокопроницаемые горные породы и противостоять сероводородной агрессии.

3.5.3 Моделирование процесса кольматации высокопроницаемых пород

Проведенные эксперименты позволили установить взаимосвязь между временем кольматации, перепадом давления и проницаемостью (рисунок 3.149).

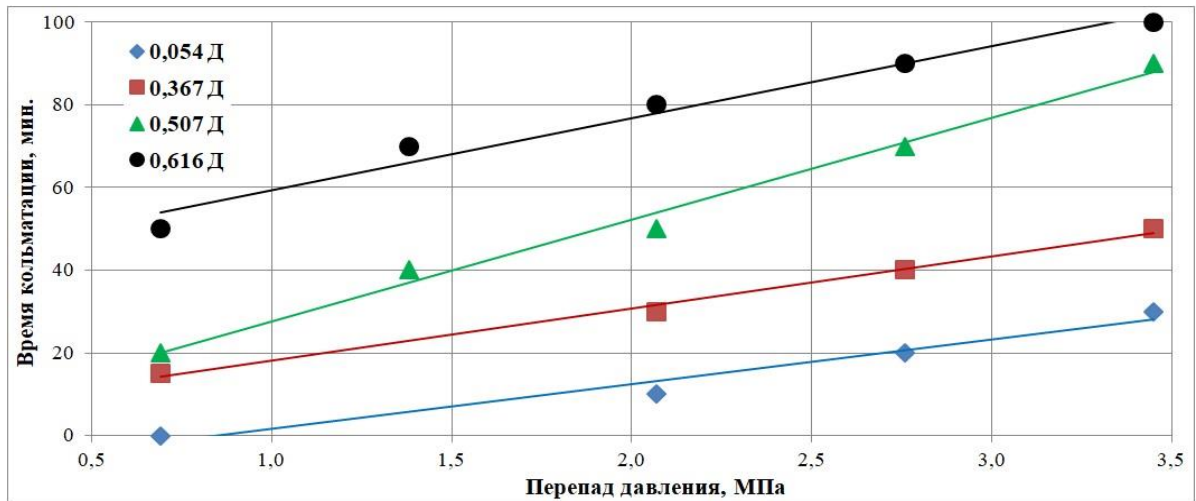


Рисунок 3.149 – Зависимость времени кольтатации от перепада давления и проницаемости

Для выявления статистических связей между проницаемостью (k), перепадом давления (ΔP) и временем кольтатации (t) для высокопроницаемых фильтров (более 0,5 Д) построим двухфакторную линейную статистическую модель. В качестве факторных признаков примем проницаемость и перепад давления. Результирующий признак (t) является зависимым от независимых факторных. Выявление таких связей является задачей регрессионного анализа.

Анализ экспериментальных данных показывает, что между результирующим и факторными признаками наблюдается линейная зависимость. Это позволяет построить линейную модель в виде:

$$\hat{t} = a_0 + a_1 \cdot \Delta P + a_2 \cdot k, \quad (3.15)$$

где \hat{t} – расчетное время кольтатации, ч; a_i ($i=0,1,2$) – коэффициенты, которые определяются методом наименьших квадратов.

Тогда нормальная система уравнений примет вид:

$$\begin{cases} 8 \cdot a_0 + a_1 \cdot \sum \Delta P_i + a_2 \cdot \sum k_i = \sum \hat{t}_i \\ a_0 \cdot \sum \Delta P_i + a_1 \cdot \sum \Delta P_i^2 + a_2 \cdot \sum \Delta P_i \cdot k_i = \sum \hat{t}_i \cdot \Delta P_i \\ a_0 \cdot \sum k_i + a_1 \cdot \sum \Delta P_i \cdot k_i + a_2 \cdot \sum k_i^2 = \sum \hat{t}_i \cdot k_i \end{cases} \quad (3.16)$$

Индексы суммирования в системе (3.16) от 1 до 8. Для решения системы (3.16) составим таблицу 3.38. С учетом результатов таблицы 3.38 система (3.16) примет вид:

$$\begin{cases} 8 \cdot a_0 + 19,32 \cdot a_1 + 4,49 \cdot a_2 = 9,84 \\ 19,32 \cdot a_0 + 51,42 \cdot a_1 + 10,85 \cdot a_2 = 25,32 \\ 4,49 \cdot a_0 + 10,85 \cdot a_1 + 2,55 \cdot a_2 = 5,61 \end{cases} \quad (3.17)$$

Решение системы (3.17):

$$a_0 = -1,490; \quad a_1 = 0,326; \quad a_2 = 3,443.$$

Таблица 3.38 – Статистические и расчетные данные для определения коэффициентов системы

№ п/п	ΔP , МПа	k, Д	t, ч	t^2	ΔP^2	k^2	$t \cdot \Delta P$	$t \cdot k$	$\Delta P \cdot k$	\hat{t}	$\hat{t} - t$
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
1	1,38	0,507	0,67	0,4489	1,9044	0,2570	0,9246	0,3397	0,6997	0,71	-0,04
2	1,38	0,616	1,17	1,3689	1,9044	0,3795	1,6146	0,7207	0,8501	1,08	0,09
3	2,07	0,507	0,83	0,6889	4,2849	0,2570	1,7181	0,4208	1,0495	0,93	-0,10
4	2,07	0,616	1,33	1,7689	4,2849	0,3795	2,7531	0,8193	1,2751	1,31	0,02
5	2,76	0,507	1,17	1,3689	7,6176	0,2570	3,2292	0,5932	1,3993	1,16	0,01
6	2,76	0,616	1,50	2,2500	7,6176	0,3795	4,1400	0,9240	1,7002	1,53	-0,03
7	3,45	0,507	1,50	2,2500	11,9025	0,2570	5,1750	0,7605	1,7492	1,38	0,12
8	3,45	0,616	1,67	2,7889	11,9025	0,3795	5,7615	1,0287	2,1252	1,76	-0,09
Σ	19,32	4,492	9,84	12,9334	51,4188	2,5460	25,3161	5,6069	10,8482	–	–
среднее	2,415	0,562	1,23	1,6167	6,4274	0,3183	3,1645	0,7009	1,3560	–	–

В результате уравнение регрессии (3.15) примет вид:

$$t = 0,326 \cdot \Delta P + 3,443 \cdot k - 1,490. \quad (3.18)$$

Оценим адекватность полученной модели, для чего необходимо вычислить и проанализировать парные, частные и множественные коэффициенты корреляции, множественный коэффициент детерминации, а также квадратичные отклонения всех факторов.

Вычислим среднеквадратичные отклонения:

$$\begin{aligned} \sigma_t &= \sqrt{t^2 - (\bar{t})^2} = \sqrt{1,617 - 1,230^2} = 0,322, \\ \sigma_{\Delta P} &= \sqrt{\Delta P^2 - (\overline{\Delta P})^2} = \sqrt{6,427 - 2,415^2} = 0,771, \\ \sigma_k &= \sqrt{k^2 - (\bar{k})^2} = \sqrt{0,318 - 0,562^2} = 0,050, \end{aligned} \quad (3.19)$$

где $\bar{t}, \overline{\Delta P}, \bar{k}$ – средние значения времени кольматации, перепада давления и проницаемости соответственно.

Рассчитаем парные коэффициенты корреляции, которые определяют статистическую связь между двумя признаками:

$$\begin{aligned} r_{t,\Delta P} &= \frac{\overline{\Delta P \cdot t} - \overline{\Delta P} \cdot \bar{t}}{\sigma_{\Delta P} \cdot \sigma_t} = \frac{3,165 - 2,415 \cdot 1,23}{0,771 \cdot 0,322} = 0,78, \\ r_{t,k} &= \frac{\overline{k \cdot t} - \bar{k} \cdot \bar{t}}{\sigma_k \cdot \sigma_t} = \frac{0,701 - 0,562 \cdot 1,23}{0,05 \cdot 0,322} = 0,60, \\ r_{\Delta P,k} &= \frac{\overline{\Delta P \cdot k} - \overline{\Delta P} \cdot \bar{k}}{\sigma_{\Delta P} \cdot \sigma_k} = \frac{1,356 - 2,415 \cdot 0,562}{0,771 \cdot 0,05} = -0,03. \end{aligned} \quad (3.20)$$

Анализ результатов расчетов показывает, что наиболее сильная корреляционная связь наблюдается между временем кольматации и перепадом давления (0,78). Парный коэффициент корреляции между перепадом давления и проницаемостью отрицательный и имеет небольшую величину (-0,03), указывая на их очень слабую корреляционную взаимосвязь и на возможную

обратную связь между ними, т. е. в отдельных случаях при увеличении ΔP возможно снижение k , и наоборот. Действительно, в промысловой практике известны случаи, когда в высокопроницаемых горных породах при увеличении проницаемости снижается уровень раствора в скважине, а, следовательно, и перепад давления. И, наоборот, при увеличении перепада давления отмечается снижение проницаемости, т. к. происходит сжатие внутривыводной корки.

Вычислим частные коэффициенты корреляции, которые характеризуют тесноту связи между двумя признаками при фиксированном значении третьего:

$$\begin{aligned} r_{t,\Delta P}(k) &= \frac{r_{t,\Delta P} - r_{t,k} \cdot r_{\Delta P,k}}{\sqrt{(1-r_{t,k}^2) \cdot (1-r_{\Delta P,k}^2)}} = \frac{0,78 + 0,60 \cdot 0,03}{\sqrt{(1-0,6^2) \cdot (1-0,03^2)}} = 0,99, \\ r_{t,k}(\Delta P) &= \frac{r_{t,k} - r_{t,\Delta P} \cdot r_{\Delta P,k}}{\sqrt{(1-r_{t,\Delta P}^2) \cdot (1-r_{\Delta P,k}^2)}} = \frac{0,60 + 0,78 \cdot 0,03}{\sqrt{(1-0,78^2) \cdot (1-0,03^2)}} = 0,99, \\ r_{\Delta P,k}(t) &= \frac{r_{\Delta P,k} - r_{t,\Delta P} \cdot r_{t,k}}{\sqrt{(1-r_{t,\Delta P}^2) \cdot (1-r_{t,k}^2)}} = \frac{-0,03 - 0,78 \cdot 0,60}{\sqrt{(1-0,78^2) \cdot (1-0,60^2)}} = -0,99. \end{aligned} \quad (3.21)$$

Из расчетов видно, что между парными признаками наблюдается довольно тесная связь.

Найдем совокупный коэффициент множественной корреляции, который характеризует связь между факторными (ΔP и k) и результирующим (t) признаками:

$$R_{t,\Delta P,k} = \sqrt{\frac{r_{t,\Delta P}^2 + r_{t,k}^2 - 2 \cdot r_{t,\Delta P} \cdot r_{t,k} \cdot r_{\Delta P,k}}{1 - r_{\Delta P,k}^2}} = \sqrt{\frac{0,78^2 + 0,60^2 - 2 \cdot 0,78 \cdot 0,60 \cdot 0,03}{1 - 0,03^2}} = 0,99. \quad (3.22)$$

Полученный коэффициент корреляции указывает на сильную корреляционную связь, т. е. время кольматации тесно связано с перепадом давления и проницаемостью.

Проверим адекватность полученной модели на основе F-критерия Фишера:

$$F_{\text{расч}} = \frac{\sigma_t^2}{\sigma_{\text{ост}}^2} \cdot \frac{n-k}{k-1} = \frac{0,104}{0,04} \cdot \frac{8-2}{2-1} = 15,6. \quad (3.23)$$

Табличное значение критерия Фишера при доверительной вероятности $\gamma=0,95$, т. е. при уровне значимости $\alpha=0,05$ составляет 5,99 [122]. Поскольку $F_{\text{расч}} > F_{\text{табл}}$ ($15,6 > 5,99$), то полученное уравнение регрессии является адекватным.

Оценим достоверность коэффициентов a_1 и a_2 с помощью t-критерия Стьюдента:

$$t_{a_1} = \frac{|a_1| \cdot \sigma_{\Delta P} \cdot \sqrt{1-r_{\Delta P,k}^2} \cdot \sqrt{n-k-1}}{\sigma_t \cdot \sqrt{1-R_{t,\Delta P,k}^2}} = \frac{0,326 \cdot 0,771 \cdot \sqrt{1-0,03^2} \cdot \sqrt{8-2-1}}{0,322 \cdot \sqrt{1-0,99^2}} = 12,3, \quad (3.24)$$

$$t_{a_2} = \frac{|a_2| \cdot \sigma_k \cdot \sqrt{1-r_{\Delta P,k}^2} \cdot \sqrt{n-k-1}}{\sigma_t \cdot \sqrt{1-R_{t,\Delta P,k}^2}} = \frac{3,443 \cdot 0,05 \cdot \sqrt{1-0,03^2} \cdot \sqrt{8-2-1}}{0,322 \cdot \sqrt{1-0,99^2}} = 8,4. \quad (3.25)$$

Табличные значения t-критерия при 5 степенях свободы при уровне значимости 0,01 составляет 4,03 [122]. Отсюда следует, что оба коэффициента статистически значимы.

Таким образом, построенная регрессионная модель (3.18) пригодна не только для анализа, но и для прогноза. Например, при перепаде давления 4 МПа и проницаемости 0,7 Д время кольматации составит: $t=0,326 \cdot 4 + 3,443 \cdot 0,7 - 1,49 = 2,2$ часа.

Оценка влияния каждого из факторов (перепад давления ΔP и проницаемость k) на результирующий признак (время кольматации t) достаточно проблематична, т. к. эти коэффициенты имеют различные единицы измерения. Поэтому оценим вклад каждого из факторов (ΔP и k) на результирующий признак (t) с помощью коэффициента эластичности:

$$\varepsilon_1 = a_1 \cdot \frac{\overline{\Delta P}}{t} = 0,326 \cdot \frac{2,415}{1,23} = 0,64, \quad (3.26)$$

$$\varepsilon_2 = a_2 \cdot \frac{\overline{k}}{t} = 3,443 \cdot \frac{0,562}{1,23} = 1,57. \quad (3.27)$$

Отсюда следует, что на время кольматации t наибольшее влияние оказывает проницаемость k . Количественно это будет выглядеть так. Повышение перепада давления ΔP на 1 % приводит к увеличению времени кольматации t на 0,64 %. Повышение же проницаемости k на 1 % приводит к повышению времени кольматации t на 1,57 %.

Аналогичные расчеты выполнены для среднепроницаемых фильтров (0,1-0,5 Д).

На основании экспериментальных данных получено уравнение регрессии для среднепроницаемых фильтров:

$$t = 0,225 \cdot \Delta P + 1,962 \cdot k - 0,167, \quad (3.28)$$

где t – время кольматации, ч.; ΔP – перепад давления, МПа; k – проницаемость, Д.

Адекватность полученной модели подтверждается F-критерием Фишера при доверительной вероятности $\gamma=0,99$: $F_{\text{расч}} > F_{\text{табл}}$ ($305 > 12,25$) [122]. При этом установлена довольно сильная корреляционная связь между параметрами (совокупный коэффициент множественной корреляции), равная 0,62. Наиболее сильная корреляционная связь наблюдается между временем кольматации и перепадом давления (0,61). Исследование значимости (достоверности) коэффициентов a_1 и a_2 с помощью t-критерия Стьюдента при доверительной вероятности $\gamma=0,8$ показало, что они статистически значимы. Таким образом, построенная регрессионная модель (3.28) пригодна не только для анализа, но и для прогноза времени кольматации среднепроницаемых фильтров (0,1-0,5 Д). Все рассчитанные парные коэффициенты корреляции положительны, указывая на то, что при увеличении любого параметра наблюдается повышение других. Действительно, промышленный опыт свидетельствует, что при увеличении перепада давления в среднепроницаемых породах повышается интенсивность поглощения, а, следовательно, и время кольматации.

Несколько иная картина наблюдается при кольматации низкопроницаемых фильтров (менее 0,1 Д). Здесь установлено, что проницаемость не оказывает статистически значимого влияния на время кольматации, поэтому основным фактором является перепад давления. На основании экспериментальных данных получено уравнение регрессии для низкопроницаемых керамических фильтров:

$$t = 4,67 - 5,07 \cdot \Delta P + 3,85 \cdot \Delta P^2, \quad (3.29)$$

где t – время кольматации, мин.; ΔP – перепад давления, МПа.

В итоге, на основании проведенных исследований и выполненных расчетов сделаны следующие выводы.

1. Установлено, что биополимерная кольматирующая смесь позволяет эффективно кольматировать низко-, средне- и высокопроницаемые фильтры.
2. Разработанные статистические модели кольматации средне- и высокопроницаемых керамических фильтров биополимерной кольматирующей смесью позволяют оценивать и прогнозировать время кольматации от перепада давления и проницаемости среды.
3. Установлено, что проницаемость низкопроницаемых фильтров не оказывает статистически значимого влияния на время кольматации и основным фактором является перепад давления.
4. Полученные модели соответствуют реальному процессу и имеют повышенный совокупный коэффициент множественной корреляции, а полученные коэффициенты статистически значимы по t-критерию Стьюдента.

3.5.4 Состав и свойства кольматирующей смеси для профилактики дифференциальных прихватов, предупреждения и ликвидации поглощений

Проведенные экспериментальные исследования позволили с использованием факторного анализа разработать состав кольматирующей смеси для изоляции высокопроницаемых горных пород в условиях сероводородной агрессии (заявка на изобретение № 2020138560 от 24.11.2020). Состав и свойства биополимерной кольматирующей смеси (БПКС) представлены в таблице 3.39. Назначение и свойства компонентов БПКС представлены в таблице 3.40.

Высокомолекулярные соединения наделяют кольматирующую смесь структурно-реологическими свойствами и адгезионной активностью, способствующей более качественному сцеплению сформировавшихся волокон смеси с горной породой. Бицидол, используемый в качестве сшивателя, и газблок, обладающий свойствами компаунда, при совместном

использовании повышают кольматирующую способность за счет затвердевания газоблокирующего агента при нагревании и связывания ВМС, шитых биоцидолом, в более плотные и большие по размеру соединения, которые качественно кольматируют поровое пространство. Мраморная крошка усиливает кольматирующий эффект. Высокая щелочность БПКС (рН=12,5-13,0) за счет обработки СаО обеспечивает нейтрализацию природного и биогенного сероводорода в пластовых условиях щелочностью среды [36, 193, 194 и др.] и кольматацию высокопроницаемых отложений продуктами реакции H_2S с $Ca(OH)_2$.

Таблица 3.39 – Состав и свойства БПКС (заявка на изобретение № 2020138560 от 24.11.2020)

Состав БПКС, кг (л)/м ³	Параметры БПКС							рН
	Плотность, кг/м ³	Филь- трация, мл/30 мин.	ДНС*, дПа	ПВ*, мПа•с	СНС ₁ *, дПа	СНС ₁₀ *, дПа	Интенсив- ность адгезии**, мм/мин.	
1	2	3	4	5	6	7	8	9
Duovis – 1-3; Dextrid – 3-5; РАС-R – 1-3; РАС-LV – 2-3; Defoamer – 1-2; СаО – 5-7; газблок – 4-6; биоцидол – 10-30; МК*** – 40-60.	1010-1020	≤ 7	35-85	25-34	30-80	40-100	0,56- 2,73	12,5- 13,0

Примечание. * ДНС и СНС - динамическое и статическое напряжения сдвига; ПВ - пластическая вязкость. ** Интенсивность адгезии определена по методике Р.Г. Ахмадеева (RU 1772699). *** МК требуемой дисперсности в зависимости от характеристик пласта.

Таблица 3.40 – Назначение и свойства компонентов БПКС

Наименование реагента	Назначение реагента	Разработчик	Источник информации
1	2	3	4
Duovis	Загуститель (структурообразователь)	M-I SWAKO A Schlumberger Company	Свойства, паспорт безопасности, экспертное заключение (URL: http://nest78.ru/product/polimer-duovis-ns/)
Dextrid	Разжижитель	Baroid Technology, Inc	Свойства (URL: http://www.halliburton.com/public/bar/contents/Data_Sheets/web/Product_Data_Sheets/D_through_G/DEXTRID_LTE.pdf)
РАС-R	Контроль водоотдачи	Baroid Technology, Inc	Свойства (URL: http://www.baroid.hydroflex.ru/pix/IDPPACRTDSRUS.pdf)
РАС-LV	Контроль водоотдачи	Baroid Technology, Inc	Свойства (URL: http://asiapetroservice.kz/upload/PAC-LV.pdf)
Defoamer	Пеногаситель	Baroid Technology, Inc	Свойства (URL: http://asiapetroservice.kz/upload/Defoamer.pdf)
МК	Кольматант	-	ГОСТ 22856-89
Оксид кальция	Регулятор показателя рН, нейтрализатор H_2S , кольматант	-	ТУ 5744-001-39936516-2014
Газблок	Пластификатор смеси, компаунд	ЗАО НПО «Полицелл»	ТУ 2458-065-97457491-2012
Биоцидол	Сшиватель полимеров	«Химпром»	ТУ 2458-008-14023401-2012

Кольматирующая смесь обладает подвижностью при транспортировке, принимает форму кольматируемых объектов и переходит в гелеобразное состояние в покое (10-15 мин.).

В итоге, разработана биополимерная кольматирующая смесь для изоляции высокопроницаемых горных пород, вмещающих сероводород, (заявка на изобретение № 2020138560 от 24.11.2020), включающая разветвленный биополимер 0,1-0,3 %, целлюлозу 0,1-0,3 %, модифицированный крахмал 0,3-0,5 %, пеногаситель 0,1-0,2 %, СаО 0,5-0,7 %, биоцидол 1,0-3,0 %, газблок 0,4-0,6 % и мраморную крошку требуемой дисперсности 4,0-6,0 %. Биополимерная кольматирующая смесь трансформируется из безглинистого высокощелочного бурового раствора (RU № 2016126737 А) путем увеличения концентрации оксида кальция (до 0,5-0,7 %) и обработки газблоком (0,4-0,6 %) и биоцидолом (1,0-3,0 %).

Выводы

1. Ферментативная устойчивость бурового раствора к сероводороду обеспечивается увеличением водородного показателя на устье до 12,0-12,5 путем его обработки высокощелочными соединениями оксида кальция (СаО) в концентрации 0,2-0,4 %, который повышает время деструкции высокомолекулярных соединений (ВМС) в 3,2 раза (с бактерицидом) и 2,3 раза (без бактерицида) по сравнению с гидроксидом натрия (NaOH).

2. Высокая щелочность бурового раствора (pH=12,0-12,5) за счет обработки оксидом кальция обеспечивает ферментативную устойчивость ВМС при воздействии биогенного и природного сероводорода без бактерицида и нейтрализатора, кольматацию проницаемых отложений продуктами реакции H_2S с $Ca(OH)_2$ и слабоинтенсивную коррозию бурильного инструмента без ингибитора. Низкая материалоемкость рецептуры и отсутствие токсичных реагентов в составе промывочной жидкости делают буровой раствор экономически и экологически более привлекательным.

3. Химическая обработка бурового раствора ВМС и СаО производится при снижении начальной величины pH на 7-10 %. Оценить и спрогнозировать текущую величину водородного показателя pH в зависимости от его начального значения pH_0 , времени t и температуры среды T в диапазоне 20°-100°С возможно с помощью зависимости: $pH = pH_0 - 0,034 \cdot t - 0,0083 \cdot T$, которая имеет достаточный совокупный коэффициент множественной корреляции.

4. Безглинистый высокощелочной буровой раствор с повышенными кольматирующими свойствами для бурения в агрессивных средах (RU № 2016126737 А), включающий Duovis 0,1-0,3 %, PAC-R 0,1-0,3 %, PAC-LV 0,2-0,3 %, Dextrid 0,3-0,5 %, Defoamer 0,1-0,2 %, СаО 0,2-0,4 %

и МК-5 для регулирования плотности, обладает структурно-реологическими параметрами, ферментативной устойчивостью к деструкции при воздействии биогенного и природного сероводорода, антикоррозионными и кольматационными свойствами, обеспечивая качественное вскрытие сероводородсодержащих проницаемых горных пород за счет высокой щелочности среды ($\text{pH} = 12,0-12,5$).

5. Безглинистый высокощелочной буровой раствор (RU № 2016126737 А) трансформируется в биополимерную кольматирующую смесь для профилактики дифференциальных прихватов, предупреждения и ликвидации поглощений в высокопроницаемых горных породах и условиях сероводородной агрессии путем увеличения концентрации оксида кальция (до 0,5-0,7 %) и обработки биоцидом (1-3 %) с газблоком (0,4-0,6 %).

6. Биополимерная кольматирующая смесь для изоляции высокопроницаемых горных пород в условиях сероводородной агрессии (заявка на изобретение № 2020138560 от 24.11.2020), включающая Duovis 0,1-0,3 %, PAC-R 0,1-0,3 %, PAC-LV 0,2-0,3 %, Dextrid 0,3-0,5 %, Defoamer 0,1-0,2 %, оксид кальция 0,5-0,7 %, биоцидол 1,0-3,0 %, газблок 0,4-0,6 % и мраморную крошку требуемой дисперсности 4,0-6,0 %, изолирует поровое пространство высокопроницаемых отложений продуктами взаимодействия H_2S с $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и за счет использования биоцидола (сшиватель) и газблока (газоблокатор).

7. Оценка и прогноз времени кольматации t высокопроницаемых отложений в зависимости от перепада давления ΔP и проницаемости среды k производится с помощью установленной зависимости: $t = 0,326 \cdot \Delta P + 3,443 \cdot k - 1,49$, которая имеет повышенный совокупный коэффициент множественной корреляции и адекватна по критерию Фишера, а полученные коэффициенты статистически значимы по t -критерию Стьюдента.

4 Разработка многофункциональной буферной жидкости для повышения качества подготовки ствола скважины к цементированию в условиях сероводородной агрессии

Одним из путей повышения качества цементирования, в том числе в условиях сероводородной агрессии, является использование буферных жидкостей, опыт применения которых занимает несколько десятков лет и претерпел значительные изменения от «чистой» воды до моющих, вязкоупругих и других составов [2-4, 18, 20, 23, 30, 32, 34, 49, 53, 62, 71, 93, 99, 101, 129, 132-134, 141, 142, 145, 159, 180, 197, 206, 207 и др.]. В настоящее время известно более 100 рецептов буферных жидкостей, что связано с применением их для решения целого ряда технологических задач. Однако проблема повышения качества крепления с помощью буферных жидкостей в настоящее время еще далека от своего полного решения. Поэтому разработка многофункциональной буферной жидкости до сих пор остается важной задачей.

4.1. Разработка состава многофункциональной буферной жидкости

Достаточно часто для первичного вскрытия продуктивных пластов сервисные компании применяют специальные промывочные жидкости (без- и малоглинистые полимерные буровые растворы), формирующие на поверхностях фильтрации тонкие и прочные фильтрационные корки, которые проблематично разрушить и обеспечить качественное сцепление цементного камня с горными породами и обсадной колонной. Поэтому необходимо применение моющих буферных жидкостей, которые могут вызвать недоподъем цементного раствора в затрубье в результате фильтрации жидкой фазы и продуктов гидратации цементного раствора на начальных стадиях твердения, что связано с отмыванием фильтрационной корки с поверхности горных пород. В результате требуется сразу после отмывания корки создать кольматирующий непроницаемый экран, обеспечивающий качественное сцепление камня со стенками скважины и обсадной колонны. Присутствие высокопроницаемых интервалов, вмещающих H_2S , в разрезе скважин предъявляет дополнительные требования к составам буферных жидкостей. В частности, необходимы кольматирующие добавки, снижающие проницаемость призабойной зоны пласта (ПЗП) и обеспечивающие предупреждение поглощений тампонажных жидкостей, в том числе в условиях агрессивных сред. Использовать при этом одну, но многоцелевую буферную жидкость может оказаться малоэффективно. Поэтому предлагается использовать

многофункциональную буферную жидкость, включающую три порции, каждая из которых выполняет определенную функцию: моюще-эрозионная, вытесняюще-кольматирующая (вязкоупругая) и адгезионно-кольматирующая, улучшающие и облегчающие процессы схватывания и сцепления цементного камня с горными породами и обсадной колонной.

В итоге, совместно с применением моюще-эрозионной буферной жидкостью, которая требуется для смывания и удаления фильтрационных корок с поверхности горных пород, возникает необходимость дополнительного применения вязкоупругого состава, который обеспечит вытеснение бурового раствора из ствола скважины, кольматацию проницаемых пластов и нейтрализацию агрессивных сред. Третья порция буферной жидкости обеспечит увеличение прочности сцепления цементного камня с сопрягающими поверхностями, повышая качество подготовки ствола скважины к цементированию в условиях сероводородной агрессии.

4.1.1 Моюще-эрозионная порция

При использовании буровых растворов, содержащих ВМС, требуется тщательный подход к составу не только вытесняющей жидкости, но и моющей составляющей. Для оценки моющей способности различных буферных жидкостей проведены исследования по методике, описанной в разделе 2.3 [49, 53, 93, 99, 101, 142]. В качестве моющих составов исследовались буферные жидкости, обработанные неорганическими солями, которых способны разупрочнять (разрыхлять) фильтрационную корку.

Исследования [93, 101] проводились с использованием трех типов буровых растворов (Optima, Poly Plus и Boremax), составы и параметры которых представлены в таблицах 4.1 и 4.2 соответственно. В качестве буферных жидкостей применялись растворы неорганических солей с добавкой PAC-R (стабилизатор) как с использованием реагентов НТФ и Atren SA, так и без них. Плотность и составы буферных жидкостей представлены в таблицах 4.3-4.6.

Использование в качестве буферной жидкости водных растворов неорганических солей известно давно и применялось во многих нефтегазовых регионах [18, 30, 32, 34, 129, 134, 141 и др.]. Использование электролитов основано на физико-химическом воздействии солей на фильтрационную корку, обеспечивающем ее разрыхление с последующим удалением при движении жидкости в процессе цементирования. В некоторых случаях для более эффективной очистки ствола скважины от разрушенной фильтрационной корки используют турбулизацию потока или вязкоупругий состав. Бывает, что оба этих процесса совмещают. Использование солей позволяет также повысить адгезионное сцепление цементного камня с горной породой.

Таблица 4.1 – Составы исследуемых буровых растворов

№ п/п	Наименование химреагента	Концентрация химреагента, кг/м ³ (л/м ³)		
		Optima	Poly Plus	Boremax
1	2	3	4	5
1	Бентонит	30,0	5,0	10,0
2	Duovis	1,0	1,5	-
3	Clay Graber	-	-	1,5
4	Reacap	3,0	-	-
5	Reastab	3,0	-	-
6	Poly Plus	-	3,0	-
7	SP-101	-	1,5	-
8	Thinsmart	-	1,0	-
9	Polyac Plus	-	-	3,0
10	Desco	-	-	5,0
11	МК-50	50,0	50,0	50,0
12	Пеногаситель (Defoamer)	1,0	1,0	1,0

Таблица 4.2 – Параметры исследуемых буровых растворов

Тип раствора	Плотность, кг/м ³	Фильтрация, см ³ /30 мин.	Вязкость			СНС _{1/10} , дПа	ДНС, дПа
			Условная, с	Пластическая, мПа•с	Эффективная, мПа•с		
1	2	3	4	5	6	7	8
Optima	1050	7-9	24	12	20	6/11	78
Poly Plus	1030	6-8	21	10	22	7/13	88
Boremax	1030	7-8	20	10	21	5/12	82

Таблица 4.3 – Плотность буферных жидкостей (стабилизатор и неорганические соли)

Концентрация соли, %	Плотность, кг/м ³			
	Хлорид кальция (CaCl ₂)	Хлорид калия (KCl)	Хлорид натрия (NaCl)	Сульфат алюминия (Al ₂ (SO ₄) ₃)
1	2	3	4	5
5	1030	1020	1040	1030
10	1060	1040	1070	1050
15	1100	1060	1100	1070

Таблица 4.4 – Составы буферных жидкостей (стабилизатор и неорганические соли)

№ п/п	Химический реагент	Концентрация реагента							
		%				кг/м ³ (л/м ³)			
		3	4	5	6	7	8	9	10
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1	РАС-R	0,5	0,5	0,5	0,5	5	5	5	5
	Хлорид кальция (CaCl ₂)	-	5	10	15	-	50	100	150
2	РАС-R	0,5	0,5	0,5	0,5	5	5	5	5
	Хлорид калия (KCl)	-	5	10	15	-	50	100	150
3	РАС-R	0,5	0,5	0,5	0,5	5	5	5	5
	Сульфат алюминия (Al ₂ (SO ₄) ₃)	-	5	10	15	-	50	100	150
4	РАС-R	0,5	0,5	0,5	0,5	5	5	5	5
	Хлорид натрия (NaCl)	-	5	10	15	-	50	100	150

Для оценки отмывающей способности различных буферных составов использовались фильтрационные корки малоглинистых буровых растворов Boremax, Poly Plus и Optima (таблица 4.1), сформированные при стандартных условиях с помощью фильтр-пресса фирмы «OFITE». В качестве неорганических солей использовались хлориды кальция, калия, натрия и

сульфат алюминия в концентрациях 5, 10, 15 % (таблица 4.4). Результаты исследований представлены в таблице 4.7 и на рисунках 4.1-4.3.

Таблица 4.5 – Составы многокомпонентных буферных жидкостей (НТФ)

№ п/п	Химический реагент	Концентрация реагента											
		%						кг/м ³ (л/м ³)					
1	2	3						4					
1	РАС-R	0,5						5					
	НТФ	0,06	0,1	0,2	0,3	0,5	1,0	0,6	1	2	3	5	10
2	РАС-R	0,5						5					
	CaCl ₂	10						100					
	НТФ	0,06	0,1	0,2	0,3	0,5	1,0	0,6	1	2	3	5	10
3	РАС-R	0,5						5					
	KCl	10						100					
	НТФ	0,06	0,1	0,2	0,3	0,5	1,0	0,6	1	2	3	5	10
4	РАС-R	0,5						5					
	Al ₂ (SO ₄) ₃	10						100					
	НТФ	0,06	0,1	0,2	0,3	0,5	1,0	0,6	1	2	3	5	10

Таблица 4.6 – Составы многокомпонентных буферных жидкостей (Atren SA)

№ п/п	Химический реагент	Концентрация реагента											
		%						кг/м ³ (л/м ³)					
1	РАС-R	0,5						5					
	CaCl ₂	10						100					
	Atren SA	0,1	0,2	0,4	0,5	0,6	0,8	1	2	4	5	6	8
2	РАС-R	0,5						5					
	KCl	10						100					
	Atren SA	0,1	0,2	0,4	0,5	0,6	0,8	1	2	4	5	6	8
3	РАС-R	0,5						5					
	Al ₂ (SO ₄) ₃	10						100					
	Atren SA	0,1	0,2	0,4	0,5	0,6	0,8	1	2	4	5	6	8

Таблица 4.7 – Объем фильтрата буферных жидкостей за 30 минут от типа и концентрации солей через фильтрационные корки буровых растворов Optima, Poly Plus и Boremax

Наименование соли	Концентрация соли	Объем фильтрата (мл) за 30 мин. при использовании раствора		
		Optima	Poly Plus	Boremax
Хлорид натрия (NaCl)	0	4,0	5,2	3,3
	5	4,1	5,3	4,0
	10	4,2	5,6	4,5
	15	5,5	7,2	5,4
Сульфат алюминия (Al ₂ (SO ₄) ₃)	0	4,0	5,2	3,3
	5	4,5	6,2	4,7
	10	4,7	6,5	5,0
	15	7,2	5,0	3,3
Хлорид калия (KCl)	0	4,0	5,2	3,3
	5	4,7	6,5	4,8
	10	5,3	7,0	5,2
	15	7,5	10,3	6,2
Хлорид кальция (CaCl ₂)	0	4,0	5,2	3,3
	5	5,8	6,9	5,3
	10	7,3	7,3	5,8
	15	10,7	5,2	3,5

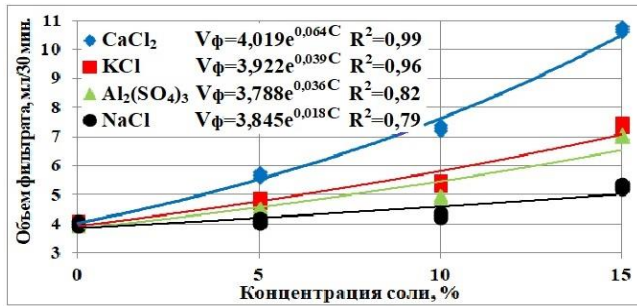


Рисунок 4.1 – Зависимости объема фильтрата V_f буферных жидкостей за 30 минут от типа и концентрации C соли (Optima)

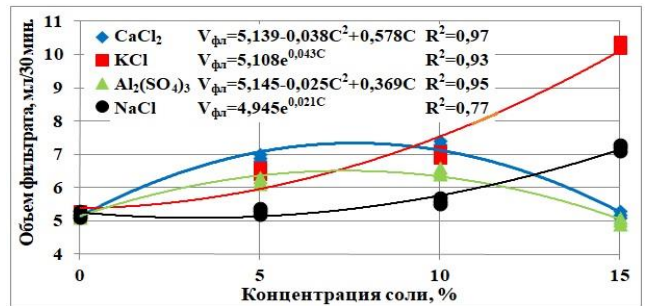


Рисунок 4.2 – Зависимости объема фильтрата V_f буферных жидкостей за 30 минут от типа и концентрации C соли (Poly Plus)

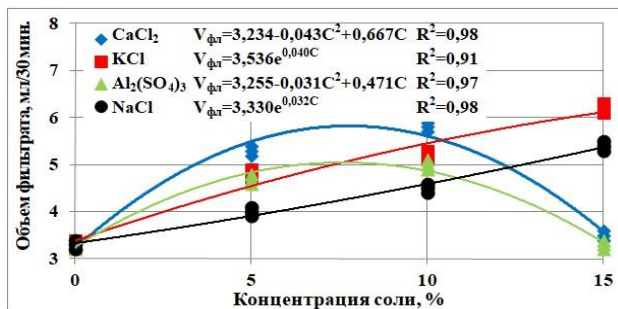


Рисунок 4.3 – Зависимости объема фильтрата V_f буферных жидкостей за 30 минут от типа и концентрации C соли (Boremax)

По эффективности воздействия (рисунки 4.1-4.3) электролиты в концентрации до 10 % выстраиваются в следующий ряд: CaCl₂, KCl, Al₂(SO₄)₃, NaCl. По-видимому, эта закономерность обусловлена активностью металлов: Ca²⁺ > K⁺ > Na⁺. При этом Al³⁺ при таких значениях pH не может существовать в ионной форме, т. к. является гидролизуемым соединением и при взаимодействии с суспензиями происходит гетерокоагуляция. В свою очередь интенсивность разрушения корки, определяемая объемом фильтрата, зависит от состава буровых растворов. В частности, корка раствора Boremax разрушается интенсивнее, что связано с отсутствием в составе биополимера (таблица 4.1). Преимущество хлорида кальция во всех растворах в данном диапазоне концентраций обусловлено высаливанием акрилатов. При увеличении концентрации электролитов до 15 % изменяется характер разрушения корок, о чем свидетельствуют фильтрационные потери. В растворах Boremax и Poly Plus в присутствии пептизаторов соответственно Desco и Thinsmart соли поливалентных металлов как бы теряют свою агрессивность без изменения структуры корки. Внешние слои становятся рыхлыми, а снижение фильтрации обусловлено кольматацией внутренних слоев. Вид фильтрационных корок (рисунки 4.4 и 4.5) подтверждает меньшую стабильность фильтрационных корок раствора Boremax при воздействии электролитов.

Проведенные эксперименты (рисунки 4.1-4.3) позволили установить [93, 101]:

- достаточную эффективность использования неорганических электролитов (CaCl₂, KCl, Al₂(SO₄)₃) по сравнению с технической водой, обработанной стабилизатором (PAC-R);
- относительно низкую эффективность хлорида натрия по сравнению с другими исследуемыми неорганическими солями и технической водой, обработанной стабилизатором;

- увеличение концентрации солей в буферных жидкостях с 10 до 15 %, несмотря на увеличение интенсивности фильтрации отдельных электролитов (KCl, NaCl в буровых растворах Voremax и Poly Plus), представляет определенные трудности, связанные как с приготовлением буферных составов, так и увеличением материальных и транспортных затрат.

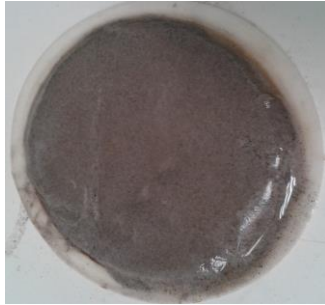


Рисунок 4.4 – Фильтрационная корка бурового раствора Poly Plus после воздействия буферной жидкости (0,5 % PAC-R и 15 % $Al_2(SO_4)_3$)

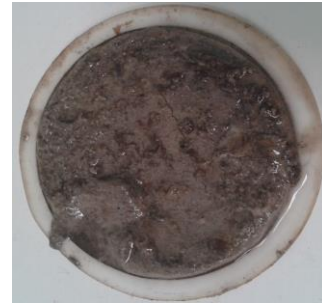


Рисунок 4.5 – Фильтрационная корка бурового раствора Voremax после воздействия буферной жидкости (0,5 % PAC-R и 15 % $Al_2(SO_4)_3$)

В исследованиях решалась задача повышения эффективности отмывающих жидкостей. Поэтому дальнейшие исследования проводились с применением многокомпонентных буферных жидкостей, в состав которых кроме электролитов ($CaCl_2$, KCl, $Al_2(SO_4)_3$) и стабилизатора (PAC-R) входили реагенты (НТФ и Atren SA) [93, 101]. Результаты исследований с использованием НТФ (состав в таблице 4.5) представлены в таблице 4.8 и на рисунках 4.6-4.8. Результаты экспериментов с Atren SA (состав в таблице 4.6) представлены в таблице 4.9 и на рисунках 4.9-4.11.

Таблица 4.8 – Объем фильтрата буферных жидкостей через корки буровых растворов Optima, Poly Plus, Voremax от типа соли (10 %) и концентрации НТФ

Концентрация НТФ, %	Объем фильтрата (мл) за 30 мин. при использовании электролита 10 %			
	Без соли	Хлорид кальция	Хлорид калия	Сульфат алюминия
1	2	3	4	5
Фильтрационная корка бурового раствора Optima				
0	4,0	7,3	5,3	4,7
0,06	4,4	10,2	8,0	5,0
0,10	4,6	11,0	8,3	5,2
0,20	4,5	9,3	7,0	5,0
0,30	4,4	8,0	6,3	4,8
0,50	4,3	7,7	5,7	4,5
1,00	4,0	7,4	5,4	4,0
Фильтрационная корка бурового раствора Poly Plus				
0	5,2	7,3	7,0	6,5
0,06	5,5	10,4	9,8	8,5
0,10	5,7	12,8	10,2	8,6
0,20	6,5	9,4	8,7	8,0
0,30	7,3	8,4	8,0	7,6
0,50	5,6	8,1	7,6	7,4
1,00	5,4	7,8	7,3	6,2

Продолжение таблицы 4.8

1	2	3	4	5
Фильтрационная корка бурового раствора Boremax				
0	3,3	5,8	5,2	5,0
0,06	3,6	7,1	6,4	5,2
0,10	3,7	6,9	6,2	5,1
0,20	4,0	6,5	5,8	4,6
0,30	4,2	6,2	5,6	4,4
0,50	4,0	6,1	5,4	4,2
1,00	3,8	6,0	5,3	4,1

Таблица 4.9 – Объем фильтрата буферных жидкостей через корки буровых растворов Optima, Poly Plus, Boremax от типа соли (10 %) и концентрации Atren SA

Концентрация Atren SA, %	Объем фильтрата (мл) за 30 мин. при использовании электролита 10 %		
	Хлорид кальция	Хлорид калия	Сульфат алюминия
1	2	3	4
Фильтрационная корка бурового раствора Optima			
0	7,3	5,3	4,7
0,1	7,7	5,9	5,0
0,2	8,2	6,5	5,7
0,4	7,7	6,0	5,2
0,5	7,5	5,8	5,1
0,6	7,4	5,7	5,0
0,8	7,3	5,5	4,8
Фильтрационная корка бурового раствора Poly Plus			
0	7,3	7,0	6,5
0,1	8,4	8,3	7,1
0,2	7,9	7,7	6,9
0,4	7,7	7,5	6,7
0,5	7,6	7,3	6,7
0,6	7,5	7,2	6,6
0,8	7,4	7,1	6,5
Фильтрационная корка бурового раствора Boremax			
0	5,8	5,2	5,0
0,1	6,2	6,0	5,6
0,2	6,4	6,3	6,0
0,4	6,1	6,0	5,6
0,5	6,0	5,8	5,4
0,6	6,0	5,7	5,3
0,8	5,9	5,6	5,1

Анализ таблицы 4.8 и рисунков 4.6-4.8 показывает, что независимо от состава бурового раствора наличие неорганических электролитов интенсифицирует процесс отмыwania (разрыхления) фильтрационных корок. Интересно отметить следующие моменты [93, 101].

1. Степень влияния неорганических электролитов совпадает с предыдущими результатами, т. е. интенсивность фильтрации распределяется следующим образом: $\text{CaCl}_2 > \text{KCl} > \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ (таблица 4.8 и рисунки 4.6-4.8).

2. Интенсивность фильтрации достигает своего максимума в присутствии электролитов при одинаковой концентрации НТФ. Эффективная концентрация НТФ при этом снижается в 3 раза. Исключение составляет фильтрационная корка, сформированная раствором Optima.

3. Содержание НТФ в буферной жидкости не должно превышать определенного количества, при котором достигается максимум эффективности [93, 101, 159 и др.]. По мере дальнейшего повышения ее концентрации в буферной жидкости проницаемость фильтрационной корки практически не изменяется, особенно это относится к буферным жидкостям, содержащим сульфат алюминия. Можно предположить вероятность коагуляции порового пространства продуктами гидролиза, гетерокоагуляции или комплексообразования.

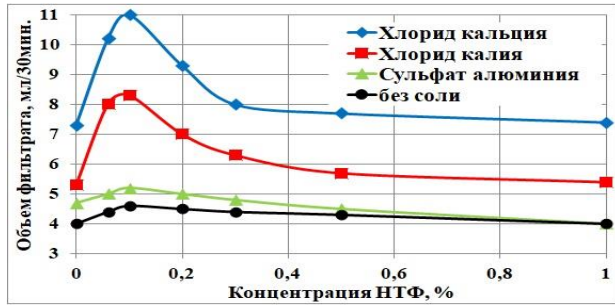


Рисунок 4.6 – Зависимости объема фильтрата буферных жидкостей от типа соли (10 %) и концентрации НТФ (Optima)

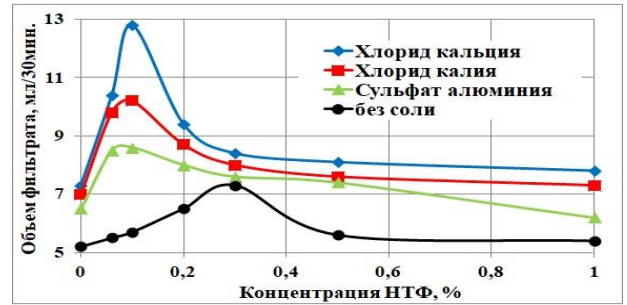


Рисунок 4.7 – Зависимости объема фильтрата буферных жидкостей от типа соли (10 %) и концентрации НТФ (Poly Plus)

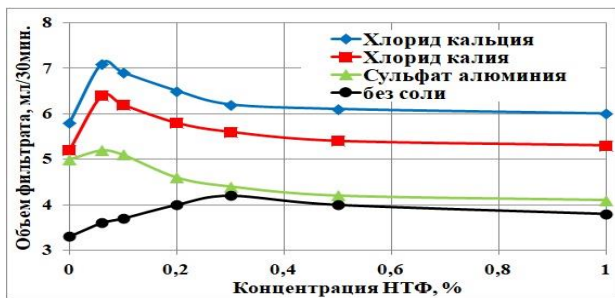


Рисунок 4.8 – Зависимости объема фильтрата буферных жидкостей от типа соли (10 %) и концентрации НТФ (Boremax)

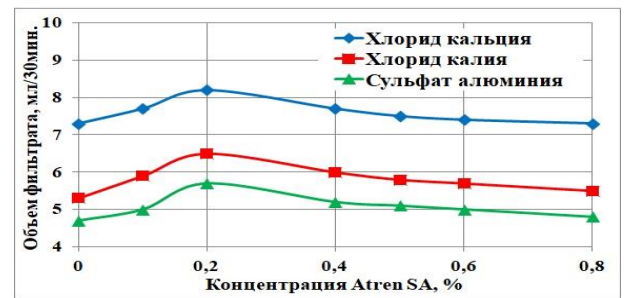


Рисунок 4.9 – Зависимости объема фильтрата буферных жидкостей от типа соли (10 %) и концентрации Atren SA (Optima)

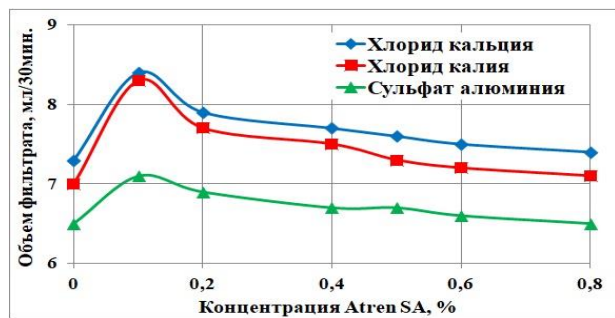


Рисунок 4.10 – Зависимости объема фильтрата буферных жидкостей от типа соли (10 %) и концентрации Atren SA (Poly Plus)

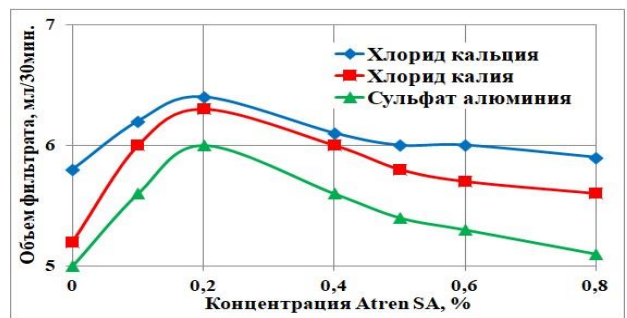


Рисунок 4.11 – Зависимости объема фильтрата буферных жидкостей от типа соли (10 %) и концентрации Atren SA (Boremax)

Наибольшая интенсивность фильтрации многокомпонентных буферных жидкостей наблюдается через корку бурового раствора Poly Plus и далее в порядке убывания: Optima и Boremax, что обусловлено, в первую очередь, увеличением содержания твердой фазы и, во вторую, наличием танина (Desco) в растворе Boremax. На основании проведенных

экспериментов (таблица 4.8 и рисунки 4.6-4.8) установлено, что наилучшей отмывающей способностью фильтрационных корок буровых растворов (Optima, Poly Plus, Boremax), включающих акрилаты (Reacap, Reastab, Poly Plus, SP-101, Clay Graber, Polyac Plus), лигносульфонат (Thinsmart) или танин (Desco), обладает буферная жидкость, в состав которой входят стабилизатор (PAC-R – 0,5 %), электролит (CaCl_2 или KCl – 10 %) и НТФ (0,05-0,1 %).

Анализ таблицы 4.9 и рисунков 4.9-4.11 показывает, что многокомпонентные буферные жидкости с реагентом Atren SA незначительно отличаются по своей эффективности от растворов электролитов (рисунки 4.1-4.3). Наибольшая интенсивность фильтрации данной буферной жидкости, содержащей электролиты, отмечается через фильтрационную корку бурового раствора Poly Plus и далее (в порядке убывания): Boremax и Optima, что связано с увеличением содержания твердой фазы и составом реагентов-стабилизаторов. Интенсивность фильтрации буферных жидкостей с KCl и $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ через фильтрационные корки буровых растворов Poly Plus и Boremax увеличивается по сравнению с Optima, указывая тем самым на эффективность их использования при отмывании фильтрационных корок, содержащих лигносульфонаты и танины.

Использование хлорида кальция (CaCl_2) более эффективно, чем применение хлорида калия (KCl) и сульфата алюминия ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$). Эффективность применения электролитов в буферных жидкостях уменьшается при повышении содержания твердой фазы и увеличивается при наличии в буровом растворе лигносульфонатов и танинов. Использование шестиосновной кислотной добавки (НТФ) эффективнее Atren SA на 20 %.

Одной из проблем при отмывании фильтрационной корки является неизбежное смешение буферной жидкости с буровым раствором, что существенно ухудшает ее моющую способность [18, 30, 134, 145, 197 и др.]. Понятно, что чем больше процент разбавления буферной жидкости буровым раствором, тем больше потери отмывающей способности. С целью оценки этого процесса проведены лабораторные эксперименты, которые позволили установить, что добавление в буферные жидкости буровых растворов в концентрациях 25, 50, 75 % снизило фильтрационные потери в среднем на 10, 30, 60 % соответственно. Практически аналогичные выводы сделаны в работах [145, 197], в которых показано, что поступление в буферную жидкость бурового раствора в концентрациях 25 и 50 % не оказывает значимого влияния на отмывающую способность, 75 % – ухудшает моющую способность. Решение данной проблемы возможно увеличением объема буферной жидкости. В этом случае максимально допустимый объем буферной жидкости ограничивается ее максимально допустимой высотой в затрубном пространстве для предупреждения флюидопроявлений. В результате с учетом названных ограничений рекомендуется использовать моющую буферную жидкость в объеме не менее 5-6 м³.

Другой значимой проблемой при отмывании корки является время контакта буферной жидкости со стенками скважины, которое в промышленных условиях не превышает 5-10 минут, что может значительно снизить моющую способность. С целью оценки влияния времени контакта на отмывающую способность проведен анализ результатов исследований, представленных на рисунках 4.6-4.8 (НТФ) за 5, 7, 10 и 30 минут. Установлено, что снижение времени контакта многокомпонентных буферных жидкостей (таблицы 4.5, 4.6) с корками буровых растворов (таблица 4.1) с 30 до 5, 7, 10 мин. снижает фильтрационные потери в 4,2; 3,4; 2,6 раз соответственно.

Усилить отмывающую способность в условиях ограниченного времени взаимодействия буферных жидкостей со стенкой скважины возможно добавлением в нее абразивного компонента и турбулизацией потока [18, 126 и др.]. С целью оценки влияния абразивного компонента на отмывающую способность буферной жидкости в работах [44, 71, 251] проведен ряд экспериментов. В качестве абразивного материала использовалось гранулированное пеностекло (ГПС) дисперсностью 0,25-0,5 мкм в различных концентрациях (2,5; 5,0; 7,5 и 10,0 %). Состав буферной жидкости представлен в таблице 4.10.

Таблица 4.10 – Состав многокомпонентной моюще-эрозионной буферной жидкости

№ п/п	Химический реагент	Концентрация реагента,	
		кг/м ³	%
1	2	3	4
1	РАС-R	5	0,5
2	НТФ	1	0,1
3	CaCl ₂	100	10,0
4	ГПС	25 / 50 / 75 / 100	2,5 / 5,0 / 7,5 / 10,0

Эксперименты проводились в три этапа. Первый этап заключался в приготовлении буровых растворов (Poly Plus, Boremax, Optima) и формировании на фильтр-прессе фильтрационных корок при стандартных условиях. Второй этап включал в себя приготовление буферной жидкости (таблица 4.10), которую помещали в цилиндр со сформированной коркой. Затем с помощью лабораторного перемешивателя при частоте вращения, соответствующей линейной скорости 1,6 м/с, в течение 5 минут имитировалось течение буферной жидкости по стволу скважины. Третий этап заключался в определении объема отфильтрованной воды через сформированные корки, обработанные моюще-эрозионной буферной жидкостью (МЭБЖ). Интенсивность разрушения корок оценивалась косвенно по изменению объема отфильтрованной воды. Результаты исследований представлены на рисунках 4.12-4.14.

Результаты исследований (рисунки 4.12-4.14) позволили сделать следующие выводы.

1. Значительное увеличение объема отфильтрованной воды после воздействия МЭБЖ на корки растворов Poly Plus и Boremax (рисунки 4.12, 4.13) объясняется зависимостью ее проницаемости от соотношения коллоидной составляющей бурового раствора и

грубодисперсного материала (ГПС). За счет эрозионных и коагуляционных процессов происходит частичное разрушение корки и появляется пространство между вновь образованными агрегатами. Это пространство во время опыта заполняется гранулами ГПС, которые уплотняются и кольматируют свободное пространство, уменьшая показатель фильтрации. Рациональная концентрация ГПС для данных растворов составляет 50 кг/м³.

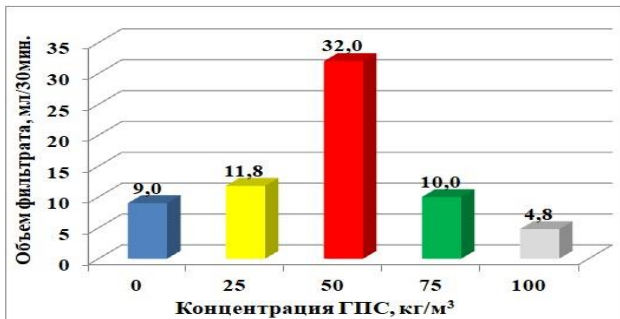


Рисунок 4.12 – Зависимости объема отфильтрованной воды через корки Poly Plus, обработанные МЭБЖ, от концентрации ГПС

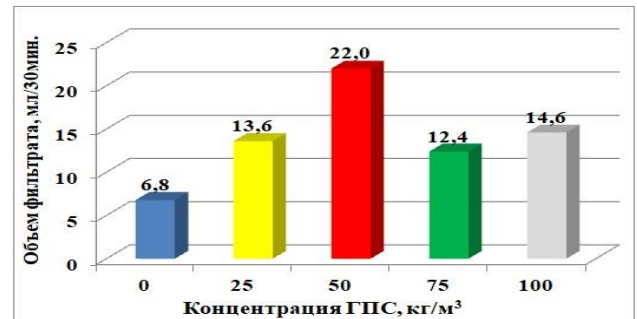


Рисунок 4.13 – Зависимости объема отфильтрованной воды через корки Boremax, обработанные МЭБЖ, от концентрации ГПС

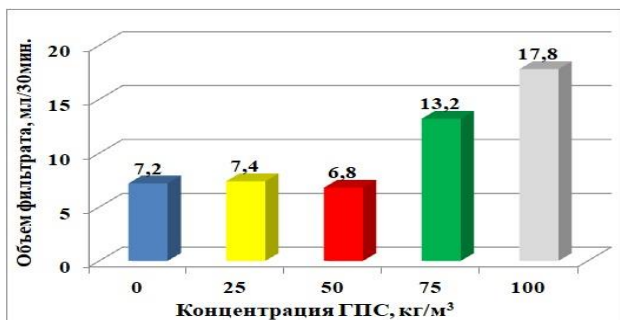


Рисунок 4.14 – Зависимости объема отфильтрованной воды через корки Optima, обработанные МЭБЖ, от концентрации ГПС

2. В составе Optima количество бентонита в 3 и 6 раз больше, чем в двух предыдущих растворах. Это обеспечивает создание более прочных и низкопроницаемых фильтрационных корок, которые наиболее устойчивы к воздействию солей, несмотря на присутствие акрилата. Интенсивность разрушения зависит от степени внедрения абразива в корку. В итоге, наибольший объем фильтрата при исследовании корок бурового раствора Optima (рисунок 4.14) наблюдается при концентрации ГПС 100 кг/м³.

Практически аналогичные выводы получены при оценке влияния скорости течения буферной жидкости на отмывающую способность. Эксперименты проводились в следующей последовательности. Сформированные на фильтр-прессе при стандартных условиях корки буровых растворов (Optima, Poly Plus, Boremax) взвешивались. Приготовленные буферные жидкости (таблица 4.11) заливались в цилиндр со сформированной коркой. Затем с помощью лабораторного перемешивателя при частотах вращения, соответствующих линейным скоростям 1,0; 1,6; 2,2 и 4,7 м/с, в течение 5 и 10 минут имитировалось течение буферной жидкости по стволу скважины. Далее корки снова взвешивались и при стандартных условиях определялся

объем отфильтрованной воды через обработанные МЭБЖ корки. Результаты исследований представлены в таблице 4.11 и на рисунках 4.15-4.17, снижение массы корок – в таблице 4.12 и на рисунках 4.18-4.20.

Таблица 4.11 – Объем отфильтрованной воды через корки, обработанные МЭБЖ

Состав буферной жидкости	Объем отфильтрованной воды (мл) через корки буровых растворов											
	Optima				Poly Plus				Boremax			
	Линейная скорость течения буферной жидкости, м/с											
	4,7	2,2	1,6	1,0	4,7	2,2	1,6	1,0	4,7	2,2	1,6	1,0
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Время воздействия буферной жидкости 5 минут												
0,5 % PAC-R, 10 % CaCl ₂ , 0,1 % НТФ	26,4	22,4	17,8	11,6	33,8	32,8	32,0	22,2	28,2	24,8	22,0	16,4
0,5 % PAC-R, 10 % KCl, 0,1 % НТФ	24,8	20,4	16,0	11,2	33,0	32,8	32,0	21,6	26,6	23,6	21,4	16,2
Время воздействия буферной жидкости 10 минут												
0,5 % PAC-R, 10 % CaCl ₂ , 0,1 % НТФ	32,4	24,6	19,2	14,6	35,0	34,0	33,0	25,2	32,6	28,6	24,2	19,6
0,5 % PAC-R, 10 % KCl, 0,1 % НТФ	28,8	22,8	17,8	12,2	34,0	33,2	32,8	24,2	29,6	26,8	22,8	19,2

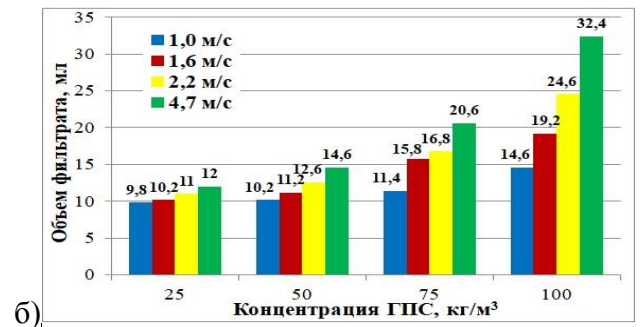
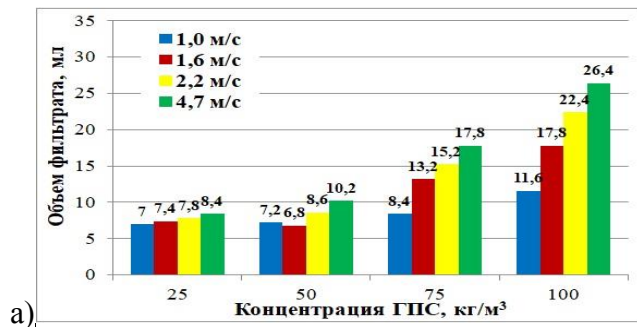


Рисунок 4.15 – Зависимости объема отфильтрованной воды через корки раствора Optima, обработанные МЭБЖ, от концентрации ГПС (0, 25, 50, 75, 100 кг/м³) и скорости течения буферной жидкости с CaCl₂ (время воздействия: а – 5 минут; б – 10 минут)

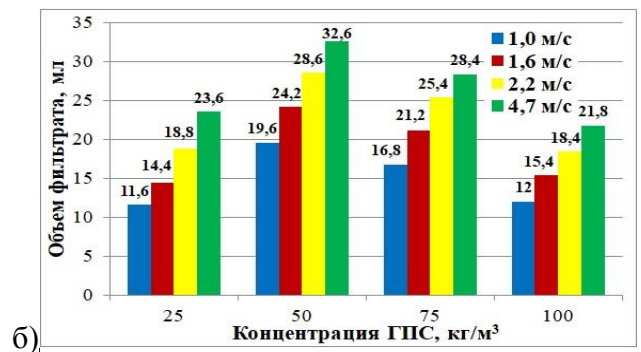
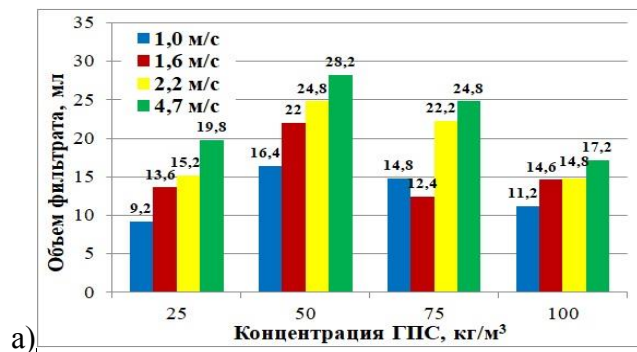


Рисунок 4.16 – Зависимости объема отфильтрованной воды через корки раствора Boremax, обработанные МЭБЖ, от концентрации ГПС (0, 25, 50, 75, 100 кг/м³) и скорости течения буферной жидкости с CaCl₂ (время воздействия: а – 5 минут; б – 10 минут)

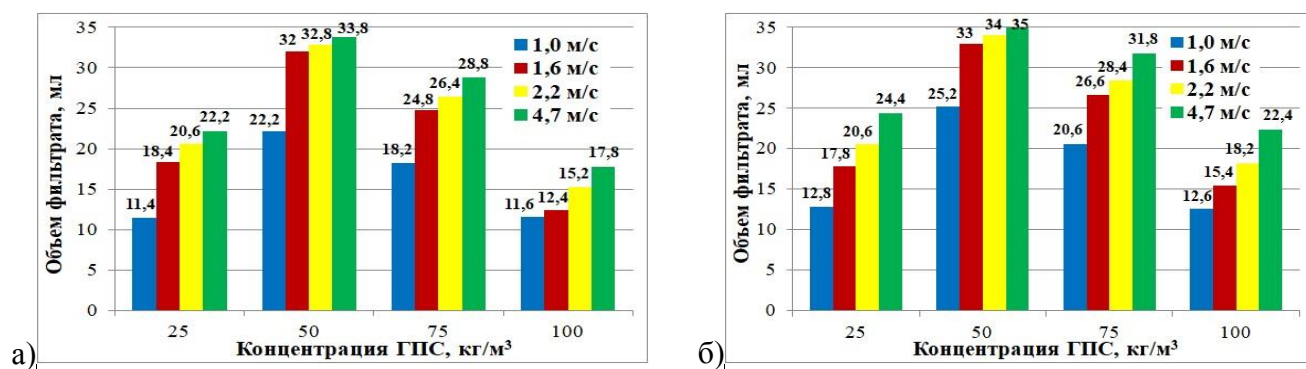


Рисунок 4.17 – Зависимости объема отфильтровавшейся воды через корки раствора Poly Plus, обработанные МЭБЖ, от концентрации ГПС (25, 50, 75, 100 кг/м³) и скорости течения буферной жидкости с CaCl₂ (время воздействия: а – 5 минут; б – 10 минут)

Анализ таблицы 4.11 и рисунков 4.15-4.17 позволил сделать следующие выводы.

1. Увеличение скорости течения буферной жидкости с 1,0 до 4,7 м/с при использовании CaCl₂ и KCl за 5 и 10 минут повышает объем отфильтровавшейся воды через сформированные корки в среднем на 80 %.

2. Увеличение времени воздействия буферной жидкости на корку с 5 до 10 минут при использовании CaCl₂ и KCl повышает объем отфильтровавшейся воды на 10 %.

Таблица 4.12 – Снижение массы фильтрационных корок при динамическом воздействии МЭБЖ

Состав буферной жидкости	Снижение массы корки (%), сформированной буровым раствором								
	Optima			Poly Plus			Boremax		
	Линейная скорость течения буферной жидкости, м/с								
	4,7	2,2	1,0	4,7	2,2	1,0	4,7	2,2	1,0
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Время воздействия буферной жидкости 5 минут									
0,5 % PAC-R, 10 % CaCl ₂ , 0,1 % НТФ	40	30	11	44	34	14	53	40	17
0,5 % PAC-R, 10 % KCl, 0,1 % НТФ	36	24	8	39	29	13	48	36	16
Время воздействия буферной жидкости 10 минут									
0,5 % PAC-R, 10 % CaCl ₂ , 0,1 % НТФ	53	42	22	58	47	26	65	51	29
0,5 % PAC-R, 10 % KCl, 0,1 % НТФ	47	35	20	51	41	24	58	46	27

Результаты экспериментов (таблица 4.12, рисунки 4.18-4.20) позволили выявить следующие закономерности.

1. Увеличение скорости течения буферной жидкости с 1,0 до 4,7 м/с снижает массу фильтрационных корок при использовании CaCl₂ и KCl на 30 %.

2. Увеличение времени воздействия буферной жидкости на фильтрационную корку с 5 до 10 минут уменьшает их массу при использовании CaCl₂ и KCl на 12 %.

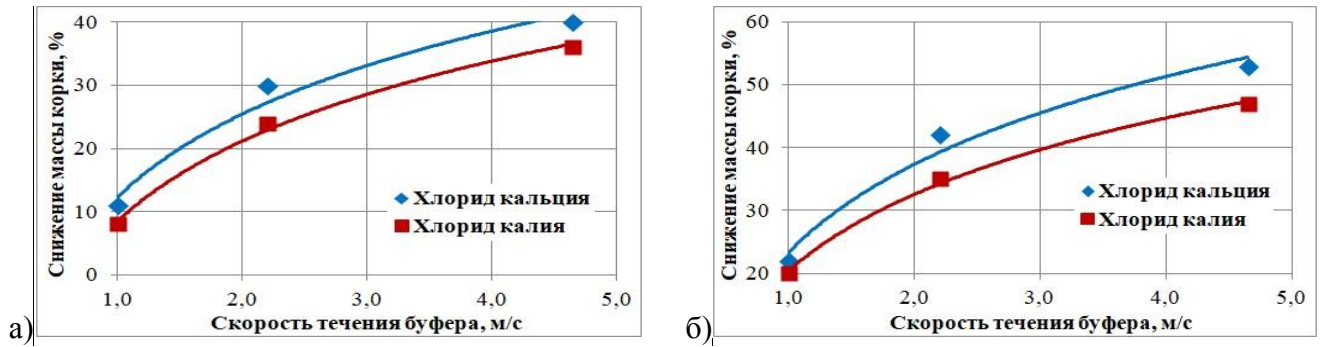


Рисунок 4.18 – Зависимости снижения массы корки бурового раствора Optima от скорости течения буферной жидкости (время воздействия: а – 5 минут; б – 10 минут)

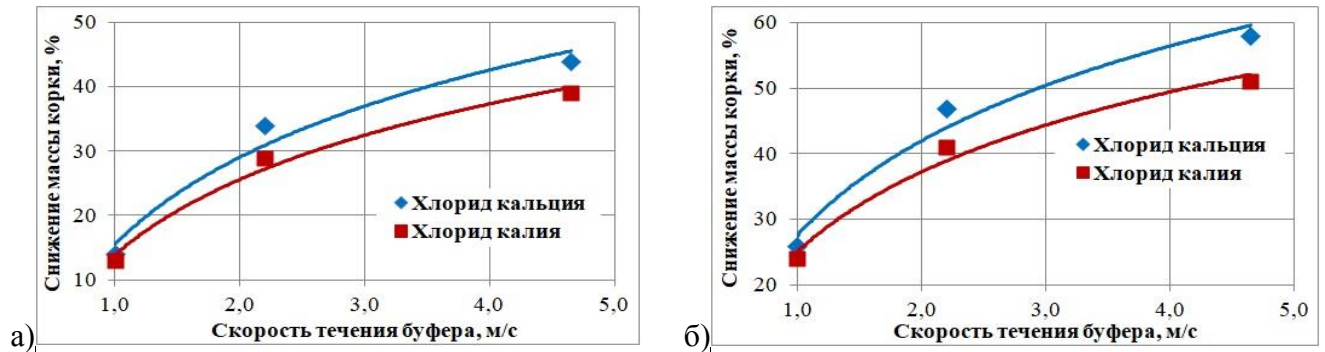


Рисунок 4.19 – Зависимости снижения массы корки бурового раствора Poly Plus от скорости течения буферной жидкости (время воздействия: а – 5 минут; б – 10 минут)

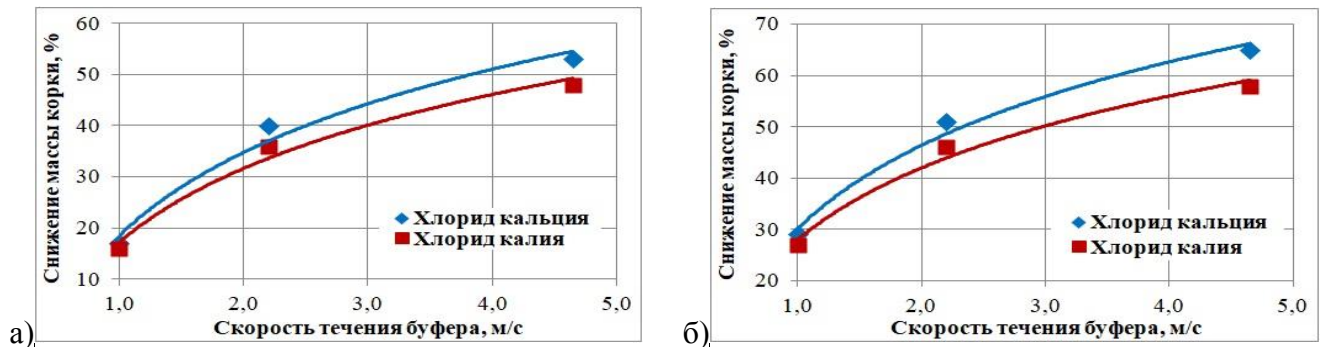


Рисунок 4.20 – Зависимости снижения массы корки бурового раствора Vogemax от скорости течения буферной жидкости (время воздействия: а – 5 минут; б – 10 минут)

Аналогичный комплекс исследований проведен с фильтрационной коркой безглинистого высокощелочного бурового раствора (RU № 2016126737 А). Результаты исследований позволили установить, что при использовании безглинистого бурового раствора не требуется применение пеностекла.

На основании проведенных исследований установлены следующие закономерности.

1. Все буферные жидкости в большей или меньшей степени положительно воздействуют на призабойную зону пласта (ПЗП). Эффективность применения буферной жидкости возрастает, если обработать ее электролитом в концентрации 10 %. Увеличение концентрации соли с 10 до 15 % в большинстве случаев не эффективно по причине возникновения ряда трудностей, связанных с приготовлением буферных жидкостей в промышленных условиях и

ростом материальных и транспортных затрат. Интенсивность фильтрации исследованных электролитов как с использованием НТФ и Atren SA, так и без них, распределяется следующим образом (в порядке убывания): $\text{CaCl}_2 > \text{KCl} > \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 > \text{NaCl}$. При этом в ионной форме Al^{3+} при таких значениях рН не может существовать, потому что при взаимодействии с суспензиями, являясь гидролизуемым соединением, происходит гетерокоагуляция. Значительное влияние на интенсивность разрушения корок оказывает содержание в применяемом буровом растворе бентонита и присутствие биополимера, танинов и лигносульфонатов. Использование сульфата алюминия ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$) совместно с НТФ не эффективно, что связано с их химическим взаимодействием. Проницаемость фильтрационных корок буровых растворов увеличивается в большей степени при использовании в качестве буферных жидкостей многокомпонентных систем, в частности: 0,5 % стабилизатора (РАС-R), 10 % электролита (CaCl_2 или KCl) и 0,1 % НТФ.

2. Установлено, что смешение буферной жидкости с буровым раствором в концентрациях 25 и 50 % не оказывает значимого влияния на отмывающую способность, 75 % – значительно снижает. Рекомендуемый объем моющей буферной жидкости составляет 5-6 м³.

3. Добавление в состав моющей буферной жидкости абразивного материала (ГПС) увеличивает отмывающую способность. Оптимальная концентрация ГПС составляет 5 % при содержании твердой фазы до 1 % в составе буровых растворов (Poly Plus и Voremax) и 10 % при увеличении ее количества до 3 % (Optima). При использовании безглинистых буровых растворов добавка ГПС не требуется.

4. Увеличение скорости течения буферной жидкости с 1,0 до 4,7 м/с повышает фильтрационные потери (объем фильтрата) на 80 % и уменьшает массу корок на 30 %. Увеличение времени воздействия буферной жидкости на корку с 5 до 10 минут также повышает фильтрационные потери (объем фильтрата) на 10 % и уменьшает массу корок на 12 %.

4.1.2 Вытесняюще-кольматирующая порция

После смывания и удаления фильтрационных корок с поверхности горных пород необходимо вытеснить буровой раствор из ствола скважины, в том числе из каверн, и закольматировать высокопроницаемые пласты, для чего предлагается использовать вытесняюще-кольматирующую (вязкоупругую) порцию. К настоящему времени разработан целый ряд вязкоупругих составов (ВУС), получаемых путем «сшивки» водных растворов полимеров специальными «кросс-агентами» или поливалентными солями. Одна из первых

рецептур ВУС, используемых в качестве буферной жидкости, включала в себя водный раствор полиакриламида (ПАА), гексарезорциновой смолы и формалина (отвердитель) при показателе $pH=8-9$ [34, 123 и др.]. Более упрощенным вариантом ВУС является рецептура, включающая водный раствор ПАА, «сшиваемый» поливалентными солями [34, 180].

НПО «Бурение» рекомендует использовать в качестве ВУС следующую рецептуру: 1,5-2,0 % порошкообразного ПАА, 2,0 % поваренной соли ($NaCl$) и 2,0 % сульфитно-дрожжевой бражки (СДБ), которые для регулирования времени гелеобразования обрабатываются бихроматом натрия ($Na_2Cr_2O_7$) в концентрации 0,8-1,0 %.

В работе [123] изучалась возможность использования двухкомпонентной рецептуры ВУС, включающей 1 %-ный водный раствор ПАА и 5-15 %-ный модифицированный бентонит, обработанный 3-5 % кальцинированной соды и 0,3 % метаса от массы глины.

Рецептура ВУС «ВолгоградНИПИнефть» предусматривает на 1 м³ 1 %-ного раствора ПАА добавление 0,125 м³ флотореагента (Т-66) и 0,025 м³ 10 %-ного раствора глинозема.

Широкое применение нашли ВУС на основе ПАА (4-5 %) с применением в качестве «сшивателя» сернокислого алюминия (0,05-0,1 %) [2, 4].

Положительным свойством данных составов ВУС является возможность регулирования времени гелеобразования и проявления вязкоупругих свойств, что позволяет заранее готовить буферную жидкость. Основными недостатками этих ВУС являются сложности:

- приготовления состава с требуемыми свойствами, т. к. оценить фактические структурно-механические свойства и токсичность используемых компонентов можно лишь через определенное время;

- получения однородной системы, т. к. реакция «сшивки» ПАА происходит относительно быстро и добиться его равномерного распределения в буферной жидкости проблематично.

ООО «ТюменНИИгипрогаз» разработало смесь буферную порошкообразную абразивно-моющую (СБП АМ), которая за счет «сшивки» полимерного компонента добавкой синтетического реагента обладает вязкоупругими свойствами. Позднее ООО «Полипласт-УралСиб» разработало комплексную добавку-структурообразователь под наименованием ТД-300.050.ВП для приготовления вязкоупругой жидкости [23]. Основной недостаток – высокая токсичность отдельных компонентов.

ОАО «Татнефть» использует в качестве ВУС облегченный тампонажный раствор с целью обеспечения качественной очистки внутреннего и затрубного пространств от остатков бурового раствора в процессе цементирования скважины. В дальнейшем институт «ТатНИПИнефть» совместно с компанией «NBS Solutions AS» (Норвегия) разработали ВУС на основе порошкообразной буферной жидкости, включающей биополимер, стабилизированный катализатором (оксид металла и полисахаридные смолы), с добавкой пеногасителя и

утяжелителя. Биополимер при прокачивании по стволу скважины образует на стенках непроницаемую мембрану, которая предотвращает дальнейшее отложение фильтрационной корки и поглощение фильтрата тампонажного раствора. Мембрана биологически разлагается примерно через три недели, в результате чего возможны затрубные проявления и межпластовые перетоки на границе «горная порода-цементный камень».

В работах [20, 62] предлагается при бурении использовать трансформируемые буровые технологические жидкости (БТЖ), которые после отработки полностью или частично используются для приготовления БТЖ другого типа. Например, отработанный буровой раствор может использоваться для приготовления буферной жидкости или затворения тампонажного состава, для чего авторами [20, 62] на основе КМЦ, КССБ и алюмокалиевых квасцов (АКК) получены сухие смеси Линговэц. Подобные смеси возможно применять для улучшения псевдопластических свойств глинистых растворов, приготовления малоглинистых промывочных жидкостей и вязкоупругих буферных составов при цементировании скважин.

«ТатНИПИнефть» считает, что основой для приготовления ВУС может служить буровой бентонитовый раствор, в который дополнительно вводится биополимер или ПАА с добавками карбонатного материала и других наполнителей. Предлагаются вязкоупругие поверхностно-активные вещества, которые в забойных условиях расщепляются, образуя пенный состав [170].

Одной из проблем при цементировании скважин в условиях сероводородной агрессии является контракция, для исключения которой необходимо создать непроницаемый барьер на пути движения агрессивного флюида. В работе [1] Ф. А. Агзамов рекомендует использовать в качестве такого барьера вязкоупругий разделитель (ВУР), который фактически является подвижным пакером с возможностью установки в любом интервале затрубного пространства и предназначен для предупреждения заколонных проявлений и перетоков агрессивных флюидов.

Снижение пористости и проницаемости ПЗП позволяет замедлить скорость коррозии цементного камня, находящегося в контакте с H_2S . Поэтому кольматация проницаемых пластов перед цементированием позволит повысить долговечность камня. В итоге, при опасности возникновения поглощений вязкоупругий состав должен включать кольматанты, устойчивые к воздействию коррозионно-активных сред, для чего необходимо поддержание показателя рН буферной жидкости в диапазоне 12-12,5 или применение нейтрализатора H_2S .

В работе [1] показано, что уменьшение фильтрационных характеристик ПЗП кольматацией резко ограничивает скорость коррозионного разрушения цементного камня. Поэтому предлагается после спуска обсадной колонны закачать и продавить в пласт, содержащий агрессивный флюид, известковую суспензию, которая при возникновении контракции во время твердения вяжущего будет всасываться внутрь цементного камня. Дополнительно повышается реакционная емкость крепи скважины, которая при

взаимодействии с агрессивным флюидом нейтрализует его еще до проникновения к цементному камню, повышая его долговечность. По данным [1] использование известково-кремнеземистой смеси в качестве кольматирующей жидкости позволило создать изолирующий экран и улучшить качество сцепления цементного камня со стенками скважины по причине их высокого физико-химического сродства.

Предлагается в качестве вязкоупругого состава использовать биополимерную кольматирующую смесь (БПКС), способную эффективно кольматировать высокопроницаемые сероводородсодержащие горные породы [110]. Состав и параметры БПКС, трансформируемой из высокощелочного бурового раствора, представлены в таблице 3.39.

С целью изучения реологических характеристик вязкоупругой буферной жидкости (ВУБЖ) оценено изменение напряжений сдвига в зависимости от скоростей сдвига на ротационном вискозиметре OFITE-900 в диапазоне от 1,7 до 1021,4 с^{-1} . Измерения напряжений сдвига проводились при стабилизации показаний прибора на максимальной скорости. Затем выполнялись измерения путем последовательного изменения скорости сдвига от большей к меньшей (обратный ход) и от меньшей к большей (прямой ход). Такой порядок измерений принят с целью исключения эффекта гистерезиса и обеспечения условий наличия максимально разрушенной структуры, при которых полученные величины напряжений сдвига являются корректными. На рисунке 4.21 представлены средние значения напряжений сдвига.

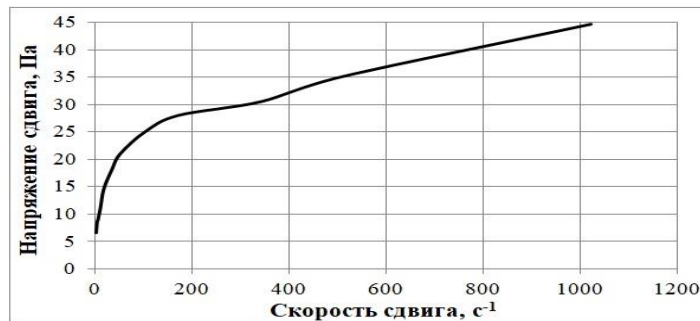


Рисунок 4.21 – Реограмма вязкоупругой буферной жидкости

Анализ рисунка 4.21 указывает на проявление явных структурообразующих свойств и вязкоупругого эффекта в области низких скоростей сдвига, где отмечается очевидная нелинейность. Нелинейный вид графика указывает на наличие у системы структуры с определенной прочностью, которую необходимо преодолеть увеличением сдвиговых напряжений (т. е. скорости сдвига) для течения в условиях достигнутого разрушения структуры. Такой характер течения отличает ВУБЖ от известных тиксотропных систем, для которых наблюдается явно выраженное сдвиговое разжижение после приложения достаточно небольших сдвиговых усилий: разрушение структуры происходит в области малых скоростей сдвига, а далее растворы имеют линейный характер течения, свойственный системам с полностью разрушенной структурой. При повторном измерении растворов с явно

выраженными вязкоупругими свойствами получены сопоставимые значения касательных напряжений сдвига во всем диапазоне скоростей, что свидетельствует об отсутствии механической деструкции полученной «сшитой» системы и способности восстанавливать связи между агломератами после приложения сдвиговых усилий.

Данный тип ВУБЖ можно условно отнести к «мягким» вязкоупругим составам, т. к. в отличие от «жестких» ВУС на основе «сшитого» ПАА, она обладает способностью к обратимому восстановлению структуры после приложения сдвиговых усилий.

В итоге, установлено, что в качестве вязкоупругой буферной жидкости возможно использовать БПКС, обладающую ферментативной устойчивостью к H_2S и кольматирующими свойствами. Рекомендуемый объем вытесняюще-кольматирующей порции согласно ряду исследований [4, 18, 23, 30, 32, 34, 129, 133, 180 и др.] составляет 2-3 м³.

4.1.3 Адгезионно-кольматирующая порция

После вытеснения бурового раствора из ствола скважины и кольматации высокопроницаемых пластов, содержащих агрессивные флюиды, необходимо повысить площадь и прочность сцепления цемента с горными породами и обсадной колонной, для чего предлагается использовать адгезионно-кольматирующую (вяжущую) буферную жидкость. Вяжущая смесь (буферная жидкость) образует на стенках пленку, обладающую адгезионными свойствами, обеспечивая ускоренное формирование пристенного слоя тампонажного раствора, что позволяет снизить фильтрационные потери при цементировании и дополнительно закольматировать высокопроницаемые горные породы с формированием изолирующего экрана, улучшающего качество сцепления камня со стенками скважины по причине их высокого физико-химического сродства. В промышленной практике для повышения качества сцепления тампонажных цементов со стенками скважины и поверхностью обсадных колонн используют тампонажные смеси с повышенной величиной водосмесевого отношения.

В качестве тампонажной смеси с повышенным водосмесевым отношением предлагается использовать базовый цемент ПЦТ I-G СС-1 с добавкой газблока для снижения проницаемости сформированной зоны кольматации. В результате третья порция буферной жидкости (адгезионно-кольматирующая) включает в свой состав ПЦТ I-G СС-1 и 0,5 % газблока. При водосмесеваем отношении 2,3 адгезионно-кольматирующая порция многофункциональной буферной жидкости имеет плотность 1340 кг/м³. Требуемую плотность буферной жидкости можно подобрать путем регулирования (изменения) водосмесевого отношения.

В итоге, разработана адгезионно-кольматирующая порция многофункциональной буферной жидкости на основе цемента ПЦТ I-G СС-1 и 0,5 % газблока для снижения проницаемости сформированной зоны кольматации. Согласно опыта крепления на месторождениях ТПНГП рекомендуемый объем адгезионно-кольматирующей порции составляет 2-3 м³.

4.2 Оценка реологической совместимости многофункциональной буферной жидкости с буровым и цементным растворами

С целью определения реологической совместимости бурового и тампонажного растворов с буферными жидкостями, в том числе и между собой, проведены исследования согласно стандарту ISO 10426. Методика испытания заключается в следующем: поочередно готовятся смеси «буровой раствор / 1-я порция», «1-я порция / 2-я порция», «2-я порция / 3-я порция», «3-я порция / цементный раствор». Рекомендуемые стандартом соотношения составляют 75/25, 50/50, 25/75 для каждой комбинации. Совместимость бурового / буферных / цементного растворов определяется с помощью показателя R (индекса), который определяется по формуле:

$$R = R_{\max 100\text{чр}} - R_{\max 100\text{с}}, \quad (4.1)$$

где $R_{\max 100\text{чр}}$ – наибольшее показание шкалы вискозиметра при 100 оборотах для чистого (однородного) раствора, $R_{\max 100\text{с}}$ – наибольшее показание шкалы вискозиметра при 100 оборотах для смеси (комбинации) растворов.

Значения индекса R интерпретируются следующим образом:

- если $R < 0$, то растворы совместимы;
- если $R = 0 \div 40$, то растворы совместимы;
- если $R = 41 \div 70$, то растворы несущественно не совместимы;
- если $R > 71$, то растворы не совместимы.

Результаты испытаний буферных жидкостей, бурового и цементного растворов на реологическую совместимость представлены в таблицах 4.13-4.16. В качестве бурового раствора использовалась промывочная жидкость Optima (таблица 4.1), в качестве цементного раствора – облегченная тампонажная смесь, включающая ПЦТ I-G СС-1, газблок 0,5 %, расширяющую добавку 1 % и пеностекло 6 % дисперсностью 0,1-0,3 мкм (таблица 6.40).

Рассчитаем по формуле (4.1) реологическую совместимость комбинаций растворов:

- буровой раствор / моюще-эрозионная буферная жидкость (таблица 4.13): $8-6=2 < 41$, следовательно, буровой раствор Optima и моюще-эрозионная буферная жидкость совместимы;

- моюще-эрозионная / вязкоупругая буферные жидкости (таблица 4.14): $25-15=10 < 41$, следовательно, моюще-эрозионная и вязкоупругая буферные жидкости совместимы;

- вязкоупругая / адгезионно-кольматирующая буферные жидкости (таблица 4.15): $25-16=9 < 41$, следовательно, вязкоупругая и адгезионно-кольматирующая буферные жидкости совместимы;

- адгезионно-кольматирующая буферная жидкость / облегченная тампонажная смесь (таблица 4.16): $18-15=3 < 41$, следовательно, адгезионно-кольматирующая буферная жидкость и облегченная тампонажная смесь совместимы.

Таблица 4.13 – Результаты испытаний на реологическую совместимость бурового раствора Optima и первой (моюще-эрозионной) буферной жидкости на вискозиметре OFITE-900

Показатель	100 % БР	75 % БЖ ₁ и 25 % БР	50 % БЖ ₁ и 50 % БР	25 % БЖ ₁ и 75 % БР	100 % БЖ ₁
1	2	3	4	5	6
Показания вискозиметра при 100 об.	8	6	4	1	0

Примечание. БР - буровой раствор; БЖ₁ - 1-я (моюще-эрозионная) буферная жидкость.

Таблица 4.14 – Результаты испытаний на реологическую совместимость первой (моюще-эрозионной) и второй (вязкоупругой) буферных жидкостей на вискозиметре OFITE-900

Показатель	100 % БЖ ₁	75 % БЖ ₁ и 25 % БЖ ₂	50 % БЖ ₁ и 50 % БЖ ₂	25 % БЖ ₁ и 75 % БЖ ₂	100 % БЖ ₂
1	2	3	4	5	6
Показания вискозиметра при 100 об.	0	4	9	15	25

Примечание. БЖ₁ - 1-я (моюще-эрозионная) буферная жидкость; БЖ₂ - 2-я (вязкоупругая) буферная жидкость.

Таблица 4.15 – Результаты испытаний на реологическую совместимость второй (вязкоупругой) и третьей (адгезионно-кольматирующей) буферных жидкостей на вискозиметре OFITE-900

Показатель	100 % БЖ ₂	75 % БЖ ₂ и 25 % БЖ ₃	50 % БЖ ₂ и 50 % БЖ ₃	25 % БЖ ₂ и 75 % БЖ ₃	100 % БЖ ₃
1	2	3	4	5	6
Показания вискозиметра при 100 об.	25	16	10	7	3

Примечание. БЖ₂ - 2-я (вязкоупругая) буферная жидкость; БЖ₃ - 3-я (адгезионно-кольматирующая) буферная жидкость.

Таблица 4.16 – Результаты испытаний на реологическую совместимость третьей (адгезионно-кольматирующей) буферной жидкости и тампонажной смеси на вискозиметре OFITE-900

Показатель	100 % БЖ ₃	75 % БЖ ₃ и 25 % ОТС	50 % БЖ ₃ и 50 % ОТС	25 % БЖ ₃ и 75 % ОТС	100 % ОТС
1	2	3	4	5	6
Показания вискозиметра при 100 об.	3	8	12	15	18

Примечание. БЖ₃ - 3-я (адгезионно-кольматирующая) буферная жидкость; ОТС - облегченная тампонажная смесь.

Аналогичные исследования, проведенные с высокощелочным буровым раствором (RU № 2016126737 А), указывают на его реологическую совместимость с многофункциональной буферной жидкостью и облегченной тампонажной смесью согласно стандарту ISO 10426.

Таким образом, проведенные согласно международному стандарту ISO 10426 эксперименты позволили установить реологическую совместимость многофункциональной буферной жидкости с высокощелочным буровым и облегченным тампонажным растворами.

4.3. Рецептура и свойства многофункциональной буферной жидкости

Проведенные исследования позволили разработать рецептуру многофункциональной буферной жидкости, которая обеспечивает качественную подготовку ствола скважины к цементированию в высокопроницаемых отложениях, осложненных присутствием сероводорода, и включает три порции: моюще-эрозионную, вязкоупругую и адгезионно-кольматирующую. Каждая порция выполняет определенную функцию и обеспечивает при турбулентном режиме течения в заколонном пространстве смывание и удаление фильтрационных корок с поверхности горных пород; вытеснение бурового раствора и кольматацию высокопроницаемых пластов, содержащих H_2S ; увеличение прочности сцепления цементного камня с сопрягающими поверхностями, повышая качество подготовки ствола скважины к цементированию в условиях сероводородной агрессии и поглощений. Состав и назначение компонентов многофункциональной буферной жидкости показаны в таблице 4.17.

Моюще-эрозионная буферная жидкость (МЭБЖ) плотностью 1040-1060 кг/м³, включающая стабилизатор (РАС-R), неорганический электролит ($CaCl_2$ или KCl), НТФ и гранулированное пеностекло (ГПС), в объеме не менее 5-6 м³ при турбулентном режиме течения в кольцевом пространстве обеспечивает смывание и удаление с поверхности горных пород фильтрационных корок, сформированных мало- и безглинистыми буровыми растворами, обработанными химическими агентами акрилового или полисахаридного ряда, а также эфирами целлюлозы. Использование хлорида кальция ($CaCl_2$) эффективнее при наличии акрилатов в составе бурового раствора, хлорида калия (KCl) – при содержании в промывочной жидкости лигносульфонатов и танинов. Добавление в состав ГПС увеличивает отмывающую способность буферной жидкости при использовании малоглинистых буровых растворов. При содержании в буровом растворе бентонита до 10 кг/м³ рекомендуемая концентрация ГПС в буферной жидкости составляет 5 %, с увеличением его количества до 30 кг/м³ – 10 %. При использовании безглинистых буровых растворов применение ГПС не требуется.

Вязкоупругая буферная жидкость (ВУБЖ) плотностью 1060-1080 кг/м³, включающая разветвленный биополимер (Duovis), целлюлозу (РАС-R и РАС-LV), модифицированный крахмал (Dextrid), оксид кальция (CaO), сшиватель (биоцидол), газоблокатор (газблок),

мраморную крошку (МК) и пеногаситель (Defoamer), в объеме 2-3 м³ обладает ферментативной устойчивостью к H₂S и кольматирующими свойствами, которые обеспечиваются высокой щелочностью среды (pH=12,5-13,0). Вязкоупругая (вытесняюще-кольматирующая) буферная жидкость обеспечивает вытеснение бурового раствора и кольматацию высокопроницаемых горных пород, а также повышает реакционную емкость крепи в пристволенной зоне скважины за счет насыщения проницаемых пластов известью, нейтрализующей H₂S еще до проникновения к цементному камню, а при возникновении контракционных процессов внутрь камня будет всасываться высокощелочная суспензия, содержащая Ca(OH)₂, а не агрессивный флюид.

Таблица 4.17 – Рецепт многофункциональной буферной жидкости

Состав буферной жидкости	Концентрация реагента, кг (л)/м ³ (%)	Характеристика (назначение) реагента	Объем, м ³
1	2	3	4
Моюще-эрозионная буферная жидкость (МЭБЖ)			
РАС-R	5 (0,5)	Полианионная целлюлоза (стабилизатор)	5-6
НТФ	1 (0,1)	Нитрилотриметилфосфоновая кислота (отмывающее средство)	
CaCl ₂ (KCl)	100 (10,0)	Неорганический электролит (разрыхление фильтрационной корки)	
ГПС (0,25-0,5 мкм)	50-100 (5,0-10,0)	Гранулированное пеностекло (абразив)	
Вязкоупругая (вытесняюще-кольматирующая) буферная жидкость (ВУБЖ)			
Duovis	1-3 (0,1-0,3)	Биополимер (структурообразователь)	2-3
Dextrid	3-5 (0,3-0,5)	Модифицированный крахмал (разжижитель)	
РАС-R	1-3 (0,1-0,3)	Полианионная целлюлоза (понижители водоотдачи)	
РАС-LV	2-3 (0,2-0,3)		
МК	40-60 (4,0-6,0)	Мраморная крошка (кольматант)	
CaO	5-7 (0,5-0,7)	Оксид кальция (регулятор показателя pH, нейтрализатор H ₂ S, кольматант)	
Газблок	4-6 (0,4-0,6)	Сульфированный полимер (пластификатор)	
Биоцидол	10-30 (1,0-3,0)	Четвертичные аммониевые соединения (сшиватель)	
Defoamer	1-2 (0,1-0,2)	Смесь спирта и жирных кислот (пеногаситель)	
Адгезионно-кольматирующая буферная жидкость			
ПЦТ I-G CC-1	0,3-0,7* (0,03-0,05)	Сульфатостойкий портландцемент (повышение прочности сцепления)	2-3
Газблок	5 (0,5)	Сульфированный полимер (снижение проницаемости)	

Примечание. * в зависимости от водосмесевого отношения (3,0 и 1,5 соответственно).

Адгезионно-кольматирующая буферная жидкость, включающая цемент ПЦТ I-G CC-1 с газблоком при повышенном водосмесевоом отношении (1,5-3,0), в объеме 2-3 м³ обеспечивает снижение проницаемости сформированной зоны кольматации, уменьшение фильтрационных потерь при цементировании, повышение прочности сцепления цементного камня с горными породами и обсадной колонной.

На основании проведенных экспериментов и расчетов установлена реологическая совместимость многофункциональной буферной жидкости с высокощелочным буровым

раствором и облегченной тампонажной смесью согласно международному стандарту ISO 10426. В целом, многофункциональная буферная жидкость при турбулентном режиме течения в затрубном пространстве обеспечивает качественную подготовку ствола скважины к цементированию в высокопроницаемых отложениях и условиях сероводородной агрессии.

Выводы

1. Моюще-эрозионная буферная жидкость, включающая стабилизатор (РАС-R – 0,5 %), электролит (CaCl_2 или KCl – 10 %), шестиосновную кислотную добавку (НТФ – 0,1 %) и абразивный компонент (ГПС – 5-10 %) при необходимости, в объеме 5-6 м³ при турбулентном режиме течения в заколонном пространстве обеспечивает смывание и удаление с поверхности горных пород фильтрационных корок, сформированных биополимерными и малоглинистыми буровыми растворами, обработанными полимерными реагентами значительной молекулярной массы и гидрофильности. Применение гранулированного пеностекла в качестве абразивного компонента рекомендуется при использовании малоглинистых буровых растворов.

2. Вытесняюще-кольматирующая (вязкоупругая) буферная жидкость, включающая разветвленный биополимер (Duovis – 0,1-0,3 %), целлюлозу (РАС-R – 0,1-0,3 % и РАС-LV – 0,2-0,3 %), модифицированный крахмал (Dextrid – 0,3-0,5 %), оксид кальция (CaO – 0,5-0,7 %), сшиватель (биоцидол – 1-3 %), газоблокатор (газблок – 0,4-0,6 %), пеногаситель (Defoamer – 0,1-0,2 %) и мраморную крошку (МК – 4-6 %), в объеме 2-3 м³ обеспечивает вытеснение бурового раствора из ствола скважины, нейтрализацию сероводорода в пластовых условиях щелочностью среды ($\text{pH}=12,5-13,0$) и кольматацию высокопроницаемых отложений.

3. Адгезионно-кольматирующая буферная жидкость, включающая цемент ПЦТ I-G СС-1 с добавкой газблока в концентрации 0,5 % при повышенном водосмесевом отношении ($\text{B/C}=1,5-3,0$), в объеме 2-3 м³ обеспечивает снижение проницаемости сформированной зоны кольматации, уменьшение фильтрационных потерь при цементировании, повышение прочности сцепления цементного камня с горными породами и обсадной колонной.

4. Реологическая совместимость многофункциональной буферной жидкости с высокощелочным буровым и облегченным тампонажным растворами, определенная согласно ISO 10426, обеспечивает качественную подготовку ствола скважины к цементированию в высокопроницаемых породах, содержащих сероводород.

5 Разработка облегченной тампонажной смеси для цементирования обсадных колонн в высокопроницаемых пластах, содержащих сероводород

Цементирование обсадных колонн является одним из важных и ответственных технологических этапов не только заканчивания, но и всего цикла строительства скважины, от которого в конечном итоге зависят срок ее эксплуатации и время межремонтных периодов. Поэтому многие проектные, научные и производственные организации уделяют качественному выполнению этой операции пристальное внимание, которое осложняется наличием в разрезе сероводорода, сосредоточенного в высокопроницаемых горных породах. Это связано с ускоренной коррозией цементного камня, низким качеством цементирования, поглощением тампонажного раствора и недоподъемом его до проектных значений и др. В итоге, требуется приготовление дополнительных порций тампонажных растворов и проведение ремонтного цементирования, что значительно увеличивает затраты времени и стоимость буровых работ. Поэтому разработка облегченного тампонажного состава для качественного цементирования обсадных колонн в высокопроницаемых горных породах, вмещающих сероводород, является важной и значимой задачей.

5.1 Обоснование требований к тампонажным материалам для крепления скважин в условиях сероводородной агрессии ТПНГП

К настоящему времени разведан и введен в эксплуатацию целый ряд месторождений с агрессивными флюидами, причем если раньше содержание сероводорода не превышало 3-5 %, то в последние десятилетия открыты залежи углеводородов с концентрацией H_2S до 18-27 % (Тенгизское, Астраханское, Баяндыское и др.). Положение осложняется наличием высокопроницаемых пород, вмещающих сероводород, довольно часто совместно с углекислым газом. Характерными примерами подобных горно-геологических условий являются месторождения Денисовской впадины ТПНГП, которые осложнены поглощениями различной интенсивности и присутствием H_2S и CO_2 в концентрациях соответственно до 18,5 и 2,8 % об. Все это предполагает пересмотр традиционных подходов к креплению скважин и разработке рецептур тампонажных растворов, способных одновременно предупреждать поглощения в высокопроницаемых пластах и формировать в агрессивных средах коррозионностойкий и долговечный камень, исключаяющий заколонные и межпластовые перетоки и проявления.

5.1.1 Исследование горно-геологических и технико-технологических условий крепления скважин на месторождениях Денисовской впадины ТПНГП

В пределах территории Денисовской впадины, расположенной в Усинском районе Республики Коми, за период с 2012 по 2019 г.г. пробурено более 70 скважин. Сейсмические исследования МОГТ-3D, выполненные ОАО «Севергеофизика» в 2009-2011 г.г., показали, что месторождения Денисовской впадины относятся к одной рифогенной зоне, в результате чего их горно-геологические и термобарические условия практически аналогичны.

Разрезы скважин месторождений Денисовской впадины ТПНГП включают четвертичные, юрские, триасовые, пермские отложения, представленные терригенными породами, каменноугольные – терригенно-карбонатными, девонские и силурийские – карбонатными. В породах четвертичного, юрского, триасового и пермского возраста возможны: растепление ММП, нарушение устойчивости стенок скважины, частичные поглощения и прихваты бурильного инструмента. Для каменноугольных, девонских и силурийских отложений, представленных высокопроницаемыми горными породами, вмещающими агрессивные флюиды (H_2S и CO_2), наиболее характерны катастрофические поглощения со значительным падением уровня, дифференциальные прихваты и проявления. Продуктивные пласты представлены поровыми и каверно-поровыми коллекторами (600-700 мД), сложенными в основном известняками и доломитами с прослоями ангидрита, аргиллита и мергеля. Средняя глубина скважин по вертикали при вскрытии чаще всего задонского горизонта верхнедевонских фаменских отложений ($D_3fm\ zd$) составляет 3900-4100 м, максимальная – 4600 м (верхний силур). Краткая характеристика термобарических условий и агрессивных флюидов представлена в таблице 5.1.

Анализ таблицы 5.1 показывает, что температура в продуктивных горизонтах изменяется в диапазоне 66,5-98,8°C, а содержание сероводорода в нефти колеблется от 1,18 до 18,50 % об., углекислого газа – от 1,09 до 2,81 % об. В отличие от Тенгизского и Астраханского месторождений [1, 24, 65, 67] в разрезе скважин Денисовской впадины отмечается нормальное пластовое давление (коэффициент аномальности 1,03-1,12) и в кровле продуктивного пласта отсутствуют соленосные отложения с АВПД, в результате чего после цементирования обсадных колонн межколонных давлений в процессе эксплуатации не наблюдалось.

На месторождениях Денисовской впадины наибольшее распространение получили два варианта конструкций скважин. Первый вариант предусматривает спуск направления на глубину 20-80 м, кондуктора до 650 м для перекрытия ММП, первой промежуточной колонны до 2500-2700 м для изоляции неустойчивых терригенных горных пород, второй промежуточной

колонны до кровли продуктивного горизонта и эксплуатационной (ассортимент обсадных колонн: 610x426x324x245x178 мм). Второй вариант – направление (20-80 м), кондуктор (до 650 м), промежуточная (2500-2700 м) и эксплуатационная колонны до кровли продуктивного пласта, хвостовик (ассортимент колонн: 426x324x245x178x127 или 114 мм).

Таблица 5.1 – Краткая характеристика термобарических условий и агрессивных флюидов в разрезе месторождений Денисовской впадины ТПНГП

Месторождение	Стратиграфическое подразделение	Забойная температура, °С	Градиент пластового давления, МПа на 100 м	Содержание, % об.	
				H ₂ S	CO ₂
1	2	3	4	5	6
А. Алабушина	C ₂ m ₁	66,5	1,03	4,44	1,20
	C ₁ zb	75,8	1,05	6,18	2,81
	D ₃ fm (zd)	87,3	1,09	15,29	1,40
	S ₁	97,7	1,12	1,18	1,09
Баяндыское	C ₂ m ₁	78,8	1,03	4,44	1,1-2,7
	C ₁ s ₁	87,0	1,03	6,57	1,22
	D ₃ fm (zd)	98,8	1,09	15,29-18,50	1,40
Южно-Баяндыское	C ₂ m ₁	66,5	1,03	4,44	1,20
	C ₁ s ₁	73,9	1,05	6,57	2,81
	D ₃ fm (zd)	86,5	1,09	15,29	1,40
Северо-Ипатское	C ₂ m ₁	69,4	1,03	4,44	1,20
	C ₁ s ₁	77,9	1,03	6,18	2,81
	D ₃ fm (zd)	95,0	1,09	15,29	1,40
Восточно-Ламбейшорское	C ₂ m ₁	68,0	1,06	4,44	1,20
	C ₁ s ₁	76,0	1,06	6,18	2,18
	D ₃ fm (zd)	91,0	1,09	13,48	1,13

Основной проблемой при цементировании обсадных колонн, перекрывающих продуктивные пласты, является повышенная проницаемость карбонатных отложений, вмещающих H₂S и CO₂. Крепление таких отложений на практике осуществляется чаще всего с использованием одноступенчатого (реже двухступенчатого) способа цементирования второй промежуточной и эксплуатационной колонн (эксплуатационной колонны и хвостовика). При цементировании хвостовиков и нижних секций эксплуатационных колонн используется цемент ПЦТ I-G CC-1, верхних – цементно-бентонитовая смесь (ЦБС). Согласно регламенту крепления в цемент ПЦТ I-G CC-1 добавляют понизитель водоотдачи (Well Fix FL Ultra), замедлитель сроков схватывания (CR-300), пластификатор (D065), стабилизатор (D153), пеногаситель (CDF101R). Плотность цементного раствора составляет 1850-1950 кг/м³, ЦБС – 1500-1550 кг/м³. Многие буровики и ученые не рекомендуют использовать для облегчения цементного раствора высокодисперсные добавки (бентонит, мел и др.) с малой объемной массой и большой удельной поверхностью, которые адсорбируют воду, переводя ее в псевдопластичное состояние. В итоге, за счет разбавления кристаллогидратной связи инертными добавками происходит ухудшение структурно-механических свойств цементного камня и повышение его уязвимости к воздействию агрессивных флюидов.

В некоторых случаях на практике (до 10 %) при цементировании эксплуатационных колонн (реже хвостовиков) наблюдаются поглощения как бурового, так и тампонажного растворов. Например, на скважинах № 16 Алабушина и № 1, 8, 13Р, 21 Баянды при бурении в интервале 3850-3950 м (D_{3fm} zd) отмечены поглощения интенсивностью до 20 м³/ч. После спуска эксплуатационных колонн диаметром 178 мм до забоя (4000-4100 м) цементирование осуществлялось в условиях поглощений бурового и тампонажного растворов в интервале 3100-3980 м, в результате чего отмечен значительный недоподъем тампонажного раствора до проектных величин (устья). Поэтому на этих и других подобных скважинах не исключается возможность межпластовых перетоков и заколонных проявлений с появлением на устье агрессивных компонентов (H₂S и CO₂) со всеми вытекающими негативными последствиями.

Анализ качества цементирования эксплуатационных скважин месторождений Денисовской впадины по данным акустической цементометрии (АКЦ) показывает, что сплошной контакт на границе «цементный камень-колонна» наблюдается у 34 % поверхности (от 10 до 800 м), частичный – 43 % (от 5 до 500 м), неопределенный (отсутствует) – 23 % (от 5 до 100 м). Качественный (сплошной) контакт отмечается в интервалах применения цемента типа ПЦТ I-G СС-1, в интервалах же использования ЦБС наблюдается частое чередование частичного и неопределенного контактов (чаще всего каждые 2-10 м) как в открытом стволе, так и межколонном пространстве. Практически аналогичная картина наблюдается на границе контакта «цементный камень-порода». При цементировании хвостовиков по сравнению с эксплуатационными колоннами качество сцепления цементного камня повышается в среднем на 10-20 %, что связано с кратным уменьшением (в 2,5-3,5 раза) столба тампонажного раствора за обсадной колонной и применением цемента типа ПЦТ I-G СС-1. В итоге, на основании геофизических данных установлено, что каналы, которые могут служить проводниками агрессивных компонентов пластовых флюидов в вышележащие пласты и на дневную поверхность, возможны на 66 % площади контакта цементного камня с обсадной колонной и горной породой в эксплуатационных скважинах. Более высокая площадь частичного и неопределенного контактов сцепления на границе «колонна-цементный камень-порода» (78 %) наблюдается при оценке качества цементирования поисковых и разведочных скважин. Поэтому, учитывая, что некачественное цементирование может привести к тяжелым последствиям, а выход флюидов на поверхность, особенно агрессивных, способен нанести существенный вред окружающей природной среде, проблема качественного и надежного крепления скважин имеет важное экологическое и природоохранное значение.

В итоге, повышенная вероятность возникновения поглощений, недоподъем тампонажных растворов до проектных величин и использование ЦБС при креплении скважин на месторождениях Денисовской впадины может спровоцировать с течением времени прорыв

агрессивных флюидов в вышелегающие пласты и на дневную поверхность, что может привести к необратимым последствиям. Поэтому требуется разработка тампонажного состава, формирующего коррозионностойкий цементный камень, способный противостоять сероводородной и углекислотной агрессии в высокопроницаемых горных породах.

5.1.2 Коррозия цементного камня при сероводородной и углекислотной агрессии

Интенсивность коррозионного поражения цементного камня в значительной степени зависит от агрегатного состояния агрессивных компонентов в пластовых условиях и фазового состава продуктов твердения. Согласно [123] при температурах до 100,4°C при повышении давления возрастает интенсивность растворения сероводорода в воде, т. е. он переходит из газообразного состояния в жидкое. Это дает возможность утверждать, что сероводород в пластовых условиях месторождений Денисовской впадины ($T < 98,8^\circ\text{C}$) находится в сжиженном состоянии и контактирует с цементным камнем в жидкой фазе, однако согласно [123] не исключается возможность контактирования его и в газообразной фазе.

Достаточно подробно механизм сероводородной и углекислотной коррозии описан и экспериментально подтвержден в работах [1, 5, 29, 31, 33, 35, 65-67, 123, 200 и др.]. В условиях газовой сероводородной агрессии механизм поражения носит объемный характер и разрушение сопровождается объемными изменениями цементного камня. При этом наиболее уязвимы высокоосновные гидросиликаты кальция, гидроксиды кальция, гидроалюминаты кальция, соединения, содержащие оксиды железа. При контакте сероводорода, растворенного в воде, с цементным камнем разрушение происходит послойно с наличием нескольких зон, ширина которых зависит от концентрации агрессивных ионов, реакционной емкости и структурных характеристик камня. При этом определяющим фактором интенсивности коррозии является диффузия агрессивных ионов внутрь камня и выщелачивание гидроксида кальция, которое сопровождается гидролизом и растворением твердой фазы. В наибольшей степени на процессы коррозии цементного камня оказывает сероводород в углеводородной среде, что объясняется повышенной растворимостью H_2S в конденсате углеводородов по сравнению с его растворимостью в воде. Дело в том, что с повышением температуры растворимость газа в воде уменьшается и становится равной 0 при $t=100,4^\circ\text{C}$, в то время как растворимость H_2S в углеводородной среде при этой же температуре еще довольно высокая и почти не снижается при дальнейшем ее увеличении. Основной причиной более интенсивного разрушения цементного камня в углеводородной среде является образование нерастворимых кристаллов

продуктов коррозии (сульфидов кальция) и развитие с дальнейшим повышением кристаллизационных давлений в отдельных точках камня (перегибах пор), играющих роль очагов поражения [1]. В итоге, повышению скорости коррозионного разрушения цементного камня под влиянием агрессивных углеводородов способствует рост кристаллизационных давлений продуктов коррозии в поровом пространстве камня.

Согласно [1, 66, 123 и др.] наибольшей стойкостью к сероводороду обладают карбонат кальция и низкоосновные гидросиликаты кальция, наименьшей – гидроксид кальция.

В ряде случаев достаточно интенсивная коррозия цементного камня наблюдается при воздействии углекислого газа, растворенного в пластовой воде. Согласно исследованиям, проведенным в работах [1, 5, 29, 33, 123 и др.], установлено, что механизм и скорость коррозионного поражения в значительной степени зависят от концентрации угольной кислоты и минералогического состава цементного камня. Если на границе «цементный камень-среда» величина потока гидроксида кальция больше потока агрессора, то процесс коррозии носит послойный характер и фронт коррозионного поражения составляет всего доли миллиметра. Если величина потока угольной кислоты больше количества гидроксида кальция, то коррозионный фронт размыт, т. е. процесс взаимодействия кислоты с $\text{Ca}(\text{OH})_2$ происходит как на границе, так и в пограничных слоях цементного камня.

В целом, углекислотная коррозия цементного камня приводит к его карбонизации, не вызывая при этом объемного разрушения при воздействии газа, и послойному разрушению камня по причине выщелачивания при воздействии углекислоты. При этом скорость коррозии определяется, главным образом, структурой камня и фазовым составом продуктов твердения.

По данным [1, 123 и др.] наибольшей устойчивостью к воздействию углекислоты обладают низкоосновные гидросиликаты кальция, наименьшей – алюминаты.

Согласно [1, 29, 33 и др.] наиболее высокой стойкостью к воздействию растворенной в воде углекислоты обладают портландцементы, особенно с добавкой карбоната кальция до 15 %. Цементно-меловые тампонажные растворы (ЦМТР) по данным [1] успешно прошли лабораторные испытания. У. Д. Мамаджанов считает, что наиболее стойкими к углекислотной агрессии являются образцы чистого портландцемента, фосфорного шлака и кислого доменного шлака, а образцы из цементно-бентонитовых смесей и вольского облегченного цемента не показали стойкости при испытаниях.

Положение согласно [1, 29, 123 и др.] осложняется одновременным присутствием и воздействием комбинации газов (H_2S и CO_2), которые более интенсивно корродируют цементный камень, чем каждый газ в отдельности. Сущность коррозионного воздействия смеси газов, включающих H_2S и CO_2 , заключается в обеспечении условий, вызывающих термодинамическую неустойчивость продуктов твердения с образованием в результате реакций

коррозии малорастворимых веществ, способных вызывать внутренние напряжения. Продукты взаимодействия составляющих цементного камня с сероводородом более опасны для цемента по сравнению с углекислым газом.

При воздействии на цементный камень растворенных в жидкости газов (H_2S и CO_2) процесс идет несколько иначе. Согласно [1] при воздействии на цементный камень двух агрессивных жидких сред (растворенных кислот), вызывающих гидролиз кристаллогидратных фаз, скорость его выщелачивания определяется наиболее сильной кислотой, а процесс деструкции тампонажных материалов носит фронтальный характер. По данным Ф. А. Агзамова ширина переходной зоны для конкретного вяжущего не зависит от времени, остается постоянной на протяжении всего процесса коррозии и составляет 10^{-3} - 10^{-4} см. При этом процесс коррозии цементного камня в скважинных условиях под воздействием агрессивных сред может протекать при встрече потока агрессора с потоками растворимой фазы как в пределах прокорродированной части цементного камня, так и в пределах породы. Понятно, что для повышения долговечности крепи скважины предпочтительнее встреча потока агрессора и гидроксида кальция в пределах породы, т. к. в этом случае ионы агрессивного флюида не поступают внутрь камня и исключается накопление в порах камня нерастворимых продуктов коррозии, способствующих возникновению внутренних напряжений (кристаллизационных давлений) в цементном камне и его объемное разрушение.

В итоге, согласно [1] установлено, что сероводород более агрессивен, чем углекислый газ, по отношению к портуландцементному камню благодаря своей проникающей способности и активной способности участвовать и взаимодействовать в окислительно-восстановительных реакциях. При воздействии на цементный камень сероводорода и углекислоты в растворенном состоянии кинетика поражения определяется скоростью коррозии тампонажного камня под действием более агрессивной среды.

Многие ученые [1, 29, 33, 66, 123 и др.] указывают на значительное влияние процесса контракции тампонажного раствора, твердеющего в контакте с агрессивными флюидами, на интенсивность коррозии цементного камня на ранних стадиях твердения по всей глубине проникновения коррозионного агента. Данному явлению способствует более высокая пористость и проницаемость цементного камня на начальной стадии твердения, в результате чего необходимо использовать вяжущие, имеющие минимальное значение контракции. Дополнительно требуется применение специальных технологических приемов, предотвращающих или ограничивающих прямой контакт твердеющего цементного раствора с агрессивными флюидами, особенно на ранних стадиях твердения. В работе [1] установлено, что управляемая кольматация перед цементированием способствует повышению долговечности крепи скважины при воздействии как газообразного и растворенного H_2S , так и других

агрессивных флюидов, в том числе и диоксида углерода. Предварительная кольматация позволит также повысить качество цементирования высокопроницаемых горных пород.

Таким образом, рассмотренные в работах [1, 5, 29, 31, 33, 35, 65-67, 123, 200] механизмы сероводородной и углекислотной коррозии цементного камня позволяют обосновать основные требования к тампонажным материалам для качественного крепления скважин в высокопроницаемых агрессивных средах, включающих сероводород и диоксид углерода.

5.1.3 Обоснование требований к тампонажным материалам для крепления скважин в агрессивных и высокопроницаемых средах

Одним из основных методов предупреждения поглощений при цементировании является снижение плотности тампонажного раствора. Повышение водосмесевого отношения и использование высокодисперсных добавок с меньшей плотностью и большей удельной поверхностью (бентонит, мел, опока, перлит и др.) для снижения плотности малоэффективно, т. к. приводит к ухудшению структурно-механических свойств цементного камня по причине разбавления кристаллогидратной связки водой и инертными материалами. Наиболее перспективными направлениями снижения плотности являются замена части цемента вяжущим веществом меньшей плотности или добавление микросфер, которые в процессе цементирования способны дополнительно кольматировать высокопроницаемые горные породы.

В итоге, основными требованиями к тампонажным материалам для крепления скважин в высокопроницаемых средах являются пониженная плотность и возможность кольматации при цементировании. Предварительная кольматация высокопроницаемых горных пород непосредственно перед цементированием значительно повысит качество крепления и обеспечит герметичность заколонного пространства и долговечность цементного камня.

В работе [1] сформулированы основные требования к тампонажным материалам для крепления скважин в условиях сероводородной агрессии с учетом его агрегатного состояния (таблица 5.2). Учитывая механизмы и кинетику процессов коррозии цементного камня при действии газообразного и растворенного H_2S и CO_2 , а также большое сходство этих двух компонентов, Ф. А. Агзамов [1] предлагает для обеспечения устойчивости цементного камня в углекислой среде соблюдать те же требования, которые предъявляются к H_2S (таблица 5.2), за исключением ограничения железосодержащих фаз, которые устойчивы к CO_2 коррозии.

Одним из основных компонентов цементного камня, способным химически взаимодействовать как с H_2S , так и CO_2 , является находящийся в поровой жидкости CaO , убыль

которого компенсируется за счет гидролиза и разложения кристаллогидратов. Поэтому под реакционной емкостью следует понимать весь СаО, который способен поступать в раствор и в последующем нейтрализовываться. В данных условиях наибольшей реакционной емкостью обладает портландцемент, в состав которого входит до 70 % оксида кальция. Дополнительное введение в вяжущее различных добавок для увеличения реакционной емкости приводит к снижению содержания гидросиликатной связки в единице объема и, как следствие, ухудшению физико-механических свойств камня. Для газовой сероводородной коррозии показатель реакционной емкости не имеет важного значения, т. к. разрушение камня происходит при взаимодействии с H_2S незначительного количества продуктов его твердения [24, 67, 123, 200].

Таблица 5.2 – Основные требования к составу и свойствам цемента для условий сероводородной и углекислотной агрессии

Показатель	Агрегатное состояние	
	растворенный	газообразный
1	2	3
Реакционная емкость цементного камня	максимальная	не ограничивается
Равновесная величина рН продуктов твердения	не ограничивается	11
Скорость гидролиза структурных элементов камня	минимальная	
Структура камня	обеспечивающая минимальную проницаемость	поры размером < 0,5 мкм, не более 30 %
Содержание оксида железа	не ограничивается	менее 10 %
Содержание оксида алюминия	не ограничивается	$C_3A < 5 \%$
Контракция при твердении	минимальная	
Объемное изменение камня	расширение при твердении	
Седиментационная устойчивость раствора	водоотделение не более 2 %	
Внутрипоровое ингибирование	желательно	
Наличие ингибитора коррозии металла	желательно	

Равновесная величина рН продуктов твердения имеет важное значение при газовой сероводородной агрессии и должна быть ниже 11 для образования легкорастворимых продуктов коррозии, которые делают возможным наступление равновесия в реакции и прекращение процесса коррозии вообще [24, 67, 123, 200]. При взаимодействии камня с растворенным H_2S данный показатель не лимитируется, причем даже желательно его увеличение для повышения реакционной емкости цементов за счет повышения доли СаО в составе вяжущего [1].

Скорость гидролиза структурных элементов цементного камня играет важную роль в процессе коррозии, который в жидкой агрессивной среде можно свести к коррозии выщелачивания. При этом скорость коррозии камня будет определяться интенсивностью выноса ионов Ca^{2+} из цементного камня. Исследования в работах [1, 67, 123, 149, 200] указывают на необходимость замедления скорости гидролиза путем понижения основности продуктов твердения для коррозионностойких тампонажных материалов.

Структура цементного камня определяет скорость диффузии растворенного сероводорода, которая в значительной степени зависит от размеров проводящих каналов (пор и трещин). Например, по данным В. М. Москвина эффективный коэффициент диффузии щелочи $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в плотных, повышенной плотности и особо плотных бетонах равен соответственно $1 \cdot 10^{-4}$; $0,2 \cdot 10^{-4}$ и $0,04 \cdot 10^{-4}$ $\text{см}^2/\text{с}$. Результаты исследований Ф. А. Агзамова [1] показывают, что отсутствие крупных пор и капилляров, уменьшение их среднего радиуса, обеспечивает локализацию пор в объеме камня, т. е. формирует структуру с так называемой «замкнутой» или условно замкнутой пористостью и способствует повышению коррозионной стойкости цементного камня к действию практически всех агрессивных сред. По данным Е. М. Соловьева [204] для снижения интенсивности коррозии цементного камня необходимо уменьшать его проницаемость. Есть немало других работ, показывающих, что снижение пористости и, как следствие, проницаемости цементного камня, повышает его долговечность в агрессивных средах. Например, исследования В. С. Данюшевского [64, 65, 67, 200] и А. И. Булатова [29-31, 33, 35] показывают, что «... снижение проницаемости цементного камня заполнением порового пространства жидким или еще лучше твердым гидрофобным веществом положительно влияет на коррозионную стойкость цементного камня ко всем минеральным агрессивным средам. Положительно сказывается также обработка органическими реагентами, адсорбирующимися на поверхности кристаллов новообразований. При этом образуется защитная оболочка, затрудняющая доступ агрессивного агента к элементам структуры цементного камня. Важно, чтобы реагенты были устойчивы (не разлагались) при статической температуре в интервале применения тампонажного материала. В большинстве случаев полезно снижение водосодержания цементного раствора».

Содержание оксида железа в минералах вяжущего и структурообразующих элементах цементного камня обеспечивает его прочность, поэтому разрушение любого из них неизбежно ведет к разрушению камня. В результате при наличии большого количества оксидов железа в тампонажном материале следует ожидать развития деструктивных процессов, характерных для классической сульфатной коррозии, приводящей к появлению микротрещин, возникновению дополнительных напряжений, ускоренному проникновению сероводорода вглубь цементного камня и его разрушению [67, 200]. На основании проведенных исследований Ф. А. Агзамов [1] установил предельное содержание оксидов железа в составе цемента, которое составляет 10 %. При воздействии растворенного в воде H_2S на камень из чистого C_4AF отмечается процесс послойного разрушения камня, характерного для всех других цементов. При этом скорость поражения сравнима со скоростью поражения камня из других клинкерных материалов.

Содержание оксида алюминия негативно сказывается на прочности цементного камня, полученного из мономинерала C_3A , при воздействии газообразного сероводорода [67, 200]. Это

связано с образованием из трехкальциевого алюмината C_3A гидроалюмината C_3AH_6 , который в присутствии гидроксида кальция взаимодействует с гипсом и образует этtringит, приводящий к разрушению камня (сульфатная коррозия). При этом глиноземистый цемент, содержащий значительное количество Al_2O_3 , обладает высокой стойкостью к воздействию газообразного H_2S . Дело в том, что глиноземистые цементы содержат в основном C_2A , CA , $C_{12}A_7$ и гидратируют с образованием гидроалюминатов с пониженным содержанием CaO . Продуктом гидратации также является гель гидроксида алюминия, коагулирующий поры камня. Поэтому при воздействии газообразного H_2S следует ограничивать фазу C_3A , а также предотвратить возможность образования этtringита за счет снижения щелочности поровой жидкости (ограничение количества CaO) [67, 200]. При воздействии растворенного H_2S на цементный камень, полученный из мономинерала C_3A , наблюдается кислотный характер его разрушения, поэтому при этом виде коррозии ограничение по CaO не целесообразно [1].

Суть контракции заключается в уменьшении суммарного объема продуктов твердения по сравнению с суммарным объемом исходных продуктов. По данным Ф. А. Агзамова [1, 5] контракция может достигать 4-8 %, В. С. Данюшевского [64-67] – 6-20 %. Величина усадочных деформаций портландцемента может достигать 2-4 % [1].

Наиболее активно контракция проходит на ранних стадиях твердения вяжущих, т. к. в этот период интенсифицируются процессы гидратации. Поскольку структура камня в этот период рыхлая и представлена крупными каналами, то имеется возможность проникновения (всасывания) внутрь тампонажного камня на большую глубину значительных объемов флюидов с коррозионно-активными компонентами, которые будут способствовать его поражению и преждевременному разрушению. При этом скорость проникновения пропорциональна контракции и определяется скоростью твердения [1]. Поскольку в глубоких скважинах твердение тампонажного раствора по высоте протекает неравномерно (внизу – быстрее из-за повышенной температуры), то при таком твердении снизу-вверх всегда сохраняется возможность поэтапного «транспортирования» агрессивного пластового флюида от забоя к устью в случае использования тампонажных растворов, имеющих большую контракцию. При проникновении внутрь камня агрессивных компонентов флюидов развивается процесс коррозии тампонажного камня, причем он происходит тогда, когда камень не набрал необходимую структурную прочность. Поэтому необходимо стремиться к минимизации процесса контракции, особенно на ранних стадиях твердения цементного камня, т. к. объемные изменения камня при твердении чреваты тяжелыми последствиями при любом виде коррозии. Дело в том, что твердение тампонажного материала в условиях ограниченного доступа воды сопровождается усадкой, которая приводит к возникновению микрозора на контактах «камень-колонна» и «камень-горная порода». По мнению авторов работ [1, 65, 67, 123, 200 и

др.] контракция и ее последствия являются одной из главных причин нарушения крепи скважин на АГКМ. Поэтому одним из важных требований к цементам должно быть их расширение или хотя бы безусадочность [1, 117, 123 и др.].

Малая концентрация твердой фазы в цементно-водной суспензии и ее низкая удельная поверхность, которая сохраняется длительное время, приводят к низкой концентрации новообразований в начальный период и, как следствие, к незначительной прочности коагуляционной структуры, что является причиной седиментационного оседания частиц твердой фазы и появления крупных вертикальных каналов, не зарастающих даже при максимальной степени гидратации. В результате цементный камень на любом этапе существования сохраняет высокую проницаемость. Седиментационная устойчивость тампонажного раствора наиболее важна для газовой коррозии, при которой возможна миграция газа вдоль ствола скважины под действием перепада давления между пластом и скважиной, который постепенно возрастает по мере затвердевания и зависания раствора. В результате возможны проявления в период ОЗЦ, поэтому требование высокой седиментационной и суффозионной устойчивости тампонажных растворов является важным показателем для систем, работающих в агрессивных условиях [1, 29-31, 33, 65, 67, 123, 149, 200 и др.].

Внутрипоровое ингибирование заключается в повышении химического потенциала поровой жидкости по отношению к сероводороду в сравнении с химическим потенциалом твердого скелета цементного камня по отношению к H_2S [67, 200]. При этом желательно, чтобы максимальное количество сероводорода было нейтрализовано веществами, растворенными в поровой жидкости, и это не должно вызывать разрушения кристаллического скелета, находящегося с ней в равновесии. Это требование сродни требованию о повышении реакционной емкости цементного камня, только реагирующее вещество находится не в скелете, а в порах. Сущность метода заключается в том, что при приготовлении тампонажных растворов в жидкой фазе растворяются вещества, которые по своей химической природе более активны по отношению к сероводороду, чем вещества, попадающие в поровую жидкость в результате гидролиза твердой фазы цементного камня. При этом необходимо, чтобы сульфидная сера переходила в состав нерастворимых соединений или окислялась до элементарной серы. В этом случае поровое пространство цементного камня в зоне реакции будет занято инертным по отношению к веществу камня материалом и будет препятствовать диффузионному проникновению H_2S вглубь камня. Например, значительное повышение сероводородостойкости тампонажного камня достигнуто путем добавки в жидкую фазу отработанного расплава титановых хлоратов (ОРТХ) [1]. Содержащиеся в добавке соединения железа, марганца и других поливалентных металлов эффективно связывают сероводород, а выделяющиеся при этом гидроксиды повышают седиментационную и суффозионную устойчивость против других

растворов. Высокой ингибирующей способностью обладают соли железа и сульфиды меди. Почти подобный принцип использован во «ВНИИКРнефть» при разработке цемента ЦТУК, включающего гидрофобизатор, защищающий внутрипоровое пространство цементного камня за счет адсорбции углеводородов на поверхности структурообразующих элементов.

Наличие ингибиторов коррозии металла предназначено для понижения коррозионной активности сероводорода по отношению к обсадной колонне и носит рекомендательный характер. Наиболее широкое использование ингибиторов коррозии металла в тампонажных растворах изучено в работах А. А. Перейма [177].

На основании изложенного можно сформулировать основные требования к тампонажным материалам для качественного цементирования высокопроницаемых пород, вмещающих H_2S и CO_2 . Тампонажный материал должен иметь пониженную плотность и низкое содержание оксидов железа и алюминия, а также обладать кольматирующими свойствами, седиментационной и сульфидной устойчивостью, повышенной реакционной емкостью, минимальной контракцией и скоростью гидролиза структурных элементов за счет пониженной проницаемости и внутрипорового ингибирования путем заполнения порового пространства гидрофобным веществом, препятствующим проникновению агрессивных компонентов внутрь камня. Формируемый цементный камень должен иметь устойчивый фазовый состав и пониженную пористость и проницаемость.

5.2 Тампонажные материалы и технологии крепления высокопроницаемых отложений, вмещающих сероводород и диоксид углерода

Согласно ряду научных исследований и опыта ведения буровых работ для обеспечения качественного крепления скважин в интервалах высокопроницаемых пород обычно используют следующие методы и технологии:

- предварительная подготовка ствола скважины перед цементированием (кольматация проницаемых пород, использование буровых растворов с вязкоупругими свойствами, установка специальных мостов и др.) [15, 42, 80, 115, 124, 127, 128, 157, 212, 227 и др.];

- использование различных специальных видов тампонажных растворов и смесей (облегченных, расширяющихся, быстросхватывающихся, дисперсно-армированных и др.) [32, 55, 66, 115, 117, 130, 137, 153, 154, 157, 169, 178, 199, 209, 215 и др.].

Снижение плотности тампонажных растворов и смесей обеспечивается согласно [55, 66, 73, 153, 154, 199, 215 и др.]:

- увеличением величины водосмесевого отношения;
- заменой всего или части базового цемента вяжущим веществом меньшей плотности (например, известково-кремнеземистым или гипсоглиноземистым);
- добавкой специальных материалов меньшей плотности (зола, трепел, опока и т. п.);
- заменой части объема твердых и (или) жидких фаз газообразной фазой, в том числе с использованием микробаллонов (пластмассовых, керамических, кварцевых и др.) и микросфер.

Составы таких жидкостей выбираются исходя из конкретных горно-геологических и термобарических условий, а также технико-технологических возможностей буровых компаний. Дополнительно, кроме снижения давления на проницаемые пласты, в подобных условиях используют тампонажные смеси, обеспечивающие расширение цементного камня в затрубном пространстве и кольматацию порового пространства.

Как показывает опыт цементирования скважин в сложных и разнообразных горно-геологических и термобарических условиях обычные тампонажные растворы из базового цемента не всегда обеспечивают качественное крепление. Промышленно выпускаемые вяжущие материалы характеризуются значительной прочностью при изгибе и на сжатие, малой проницаемостью и в нормальных горнотехнических условиях обеспечивают качественное крепление скважин. Но в то же время эти цементы не лишены существенных недостатков. К их числу относятся, прежде всего, малая деформативность и высокая трещиноватость, что в свою очередь, приводит к проявлениям, заколонным и межпластовым перетокам. Поэтому при разработке рецептур выпускаемые промышленностью тампонажные цементы все чаще обрабатывают специальными добавками, корректирующими их основные свойства.

Эффективными решениями качественной изоляции проницаемых пород являются:

- использование дисперсионно-армированных цементов (ДАЦ) [169, 209];
- применение специальных добавок для обеспечения эффекта расширения [66, 117].

Дисперсно-армированные тампонажные материалы представляют собой смесь вяжущего и волокон, произвольно ориентированных и равномерно распределенных по всему объему и работающих совместно с матрицей за счет их сцепления [169, 209], которые повышают механические свойства камня и прочность контакта «цемент-горная порода», способны играть роль кольматирующей добавки и более эффективно сопротивляться нагрузкам любого направления. На кафедре бурения ФГБОУ ВО «УГТУ» ведутся работы по разработке составов тампонажных жидкостей, обладающих повышенной прочностью и высокой адгезионной способностью, в частности, с добавками базальтового волокна [209] и пеностекла [130].

Использование армирующих добавок в промысловых условиях затруднено из-за невозможности их равномерного распределения в объеме тампонажного раствора. Поэтому в настоящее время стоит задача не только расширить возможности таких тампонажных

материалов за счет применения новых, более эффективных армирующих наполнителей, но и создания технологии промышленно выпускаемых композиций. Одной из таких промышленно выпускаемых композиций являются термоустойчивые облегченные тампонажные смеси Карбон Био (ТУ 5736-001-14605103-08), разработанные ООО БСК «Ринако» и применяемые для крепления продуктивных пластов, осложненных поглощениями.

В качестве основы используются портландцементы марок ПЦТ I-50, ПЦТ I-100 и ПЦТ I-G. В качестве облегчающих и армирующих добавок применяются инертные наполнители: резиновая крошка, трепел, опока, сажа, базальтовая и полипропиленовая фибра. Для расширения цемента применяется гипс и алюминиевая пудра. Стабилизатором и понизителем водоотдачи смеси является огнеупорный бентонит. С целью придания определенных свойств тампонажному раствору применяют различные ПАВ. Процентное содержание компонентов при изготовлении тампонажной смеси:

- портландцемент ПЦТ I-50, ПЦТ I-100, ПЦТ I-G	75 %;
- глиноземистый цемент	15 %;
- резиновая крошка	7 %;
- фиброволокно	2 %;
- гипс тампонажный	1 %.

Основные параметры тампонажных смесей Карбон Био согласно ТУ 5736-001-14605103-08 представлены в таблице 5.3, из которой видно, что цементный камень смесей имеет достаточно малую прочность на сжатие и при изгибе – 2,5 и 1,0 МПа соответственно [43].

Таблица 5.3 – Основные параметры тампонажных смесей Карбон Био

№ п/п	Наименование показателя	Норма по ТУ				Методы испытания
		Карбон Био С	Карбон Био 3А	Карбон Био 4А	Карбон Био 5	
1	2	3	4	5	6	7
1	Внешний вид	Порошок от светло-серого до темно-серого цвета				–
2	Водоцементное отношение	0,6	0,6	0,6	0,6	–
3	Плотность, кг/м ³	1500-1680		1550-1700		ГОСТ 26798.1-96
4	Растекаемость, мм	220	190	180	190	
5	Линейное расширение, % не менее	3-5	1-3	–	0,5	–
6	Водоотделение раствора, см ³	0	0	0	0	ГОСТ 26798.1-96
7	Фильтрация, см ³ /30 мин.	30	30	35	35	ГОСТ 26798.1-96
8	Сроки схватывания, ч.-мин.	5-00/9-00	5-00/8-00	5-00/9-00	6-00/8-00	
9	Предел прочности на сжатие после 2 суток, МПа	2,5	2,5	2,5	2,5	ГОСТ 26798.1-96
10	Предел прочности при изгибе после 2 суток, МПа	1,0	1,0	1,0	1,0	ГОСТ 26798.1-96
11	Предел прочности при изгибе после 5 циклов обжига до 250°, МПа	1,0	1,0	1,0	1,0	ГОСТ 26798.1-96

ООО ПКФ «Цеомгнеупор» разработал модифицированный термоустойчивый тампонажный материал Карбон Био AS с добавкой пластификаторов (таблица 5.4). Трехмерное армирование тампонажных смесей фиброй различных типов и размеров позволило повысить прочность камня при изгибе и на сжатие. Дополнительно разработчиками проведены испытания четырех различных смесей Карбон Био AS (таблица 5.5).

Таблица 5.4 – Физико-механические характеристики Карбон Био AS с пластификаторами

№ п/п	Наименование показателей	Значение показателей для смеси с добавкой пластификатора	
		базовый*	базовый**
1	2	3	4
1	Водосмесевое отношение	0,60	0,60
2	Растекаемость, мм	225	234
3	Плотность раствора, кг/м ³	1690	1700
4	Сроки схватывания, ч.-мин. - начало - конец	1-50	2-05
		7-20	7-40
5	Водоотделение (вертикальный цилиндр), см ³	0	0
6	Прочность через 2 сут твердения - при изгибе, МПа - на сжатие, МПа	2,8	2,9
		8,9	9,4
7	Прочность после 5-ти циклов термообработки (250°С) - при изгибе, МПа - на сжатие, МПа	1,9	2,4
		11,2	12,4

Примечание. * пластификатор поликарбоксилатного типа; ** гиперпластификатор поликарбоксилатного типа со стерическим эффектом.

Таблица 5.5 – Физико-механические параметры Карбон Био AS (ООО ПКФ «Цеомгнеупор»)

№ п/п	Наименование показателей	Значение показателей для смеси			
		1*	2**	3***	4****
1	2	3	4	5	6
1	Водосмесевое отношение	0,60	0,60	0,60	0,60
2	Растекаемость, мм	250	262	205	265
3	Водоотделение по ГОСТ 26798.1-96, см ³	0	0	0	0
4	Плотность раствора, кг/м ³	1700	1700	1700	1700
5	Сроки схватывания, ч.-мин. - начало - конец	2-15	2-15	1-55	2-20
		7-45	7-30	7-00	7-45
6	Прочность через 2 сут. твердения - при изгибе, МПа - на сжатие, МПа	2,83	3,51	3,36	3,38
		7,13	9,41	8,49	9,22
7	Прочность после 5-ти циклов термообработки (250°С) - при изгибе, МПа - на сжатие, МПа	1,63	2,23	2,69	2,54
		11,05	13,52	18,50	12,93
8	Деформация «пластичный раствор-камень», % - 1 сутки - 2 суток	+13,49	+9,15	+0,68	+8,10
		+14,38	+10,99	+7,36	+10,45

Примечание. * сухая смесь Карбон Био AS базового состава; ** сухая смесь Карбон Био AS, модифицированная по фибре; *** сухая смесь Карбон Био AS, содержащая тонкодисперсную алюмосиликатную добавку; **** сухая смесь Карбон Био AS, модифицированная по фибре, аналог смеси ** (для оценки повторяемости).

Достаточно широкое распространение получил цемент тампонажный расширяющийся облегченный стабилизированный армированный ЦТРОС-4-50 арм., основным недостатком которого является относительно малая прочность при изгибе и на сжатие (таблица 5.6) [43].

Таблица 5.6 – Свойства тампонажного раствора ЦТРОС-4-50 арм.

Состав тампонажного раствора	Параметры цементного раствора							
	В/Ц	Плотность, кг/м ³	Растекаемость, мм	Ф ₃₀ , см ³ /30мин.	Прочность через 2 суток, МПа		Сроки схватывания, ч.-мин.	
					при изгибе	на сжатие	начало	конец
1	2	3	4	5	6	7	8	9
ЦТРОС-4-50 арм.	0,8	1420	265	100,2	1,2	5,3	13-45	17-00
ЦТРОС-4-50 арм.	0,6	раствор практически не текуч				13,6	–	–

В работе [215] предлагается использовать газожидкостную тампонажную смесь (ГЖТС), включающую (в мас.-ч.): цемент – 60-70, песок – 30-40, ПАВ – 0,5, NaOH – 1, воду – 40, полые алюмосиликатные микросферы (ПАМС) – 10. Смесь имеет малую плотность, равную 770-840 кг/м³, но обладает низкой прочностью камня при изгибе (до 1 МПа). В работе [199] рекомендуется использовать порошкообразную расширяющую тампонажную смесь (ПРТС), образованную при смешивании 75 % ПЦТ I-50 и 25 % термостойкой пластифицирующе-расширяющейся добавки (ТПРД) и использовании двух воздухововлекающих компонентов с разным механизмом действия, что значительно усложняет технологию приготовления смеси. При водосмесевом отношении 0,63 в зависимости от жидкости затворения плотность ПРТС достигает 1300-1640 кг/м³ при прочности камня 0,8-1,5 МПа, что явно недостаточно для качественного крепления высокопроницаемых пород, вмещающих агрессивные флюиды.

Общие характеристики проанализированных и исследованных облегченных тампонажных растворов и смесей представлены в таблице 5.7 [43, 199, 215].

Таблица 5.7 – Свойства облегченных тампонажных растворов и смесей

Название тампонажного раствора (смеси)	В/Т	Плотность, кг/м ³	Растекаемость, мм	Прочность, МПа		Источник
				при изгибе	на сжатие	
1	2	3	4	5	6	7
Карбон Био С	0,6	1500-1680	220	1,0	2,5	ООО БСК «Ринако»
Карбон Био 3А	0,6	1500-1680	190	1,0	2,5	ООО БСК «Ринако»
Карбон Био 4А	0,6	1550-1700	180	1,0	2,5	ООО БСК «Ринако»
Карбон Био 5	0,6	1550-1700	190	1,0	2,5	ООО БСК «Ринако»
Карбон Био AS	0,6	1690-1700	205-265	2,8-3,5	7,1-9,4	ООО ПКФ «Цемогнеупор»
Карбон Био AS	0,6	1660	235	2,0	8,4	[43]
ЦТРОС-4-50 арм.	0,8	1420	265	1,2	5,3	[43]
ГЖТС	0,4	770-820	–	0,8-0,9	–	[215]
ГЖТС + 10 % ПАМС	0,4	840	–	0,98	–	[215]
ПРТС	0,63	1300-1640	235-250	0,8-1,5	–	[199]
ПРТС	0,8	870	215	0,4	–	[199]

Примечание. ГЖТС - газожидкостная тампонажная смесь; ПАМС - полые алюмосиликатные микросферы; ПРТС - порошкообразная расширяющаяся тампонажная смесь; В/Т - водотвердое отношение.

Анализ тампонажных растворов и смесей (таблица 5.7) показывает, что их плотность изменяется от 770 до 1700 кг/м³, растекаемость от 180 до 265 мм. Наибольшей прочностью обладает камень тампонажной смеси Карбон Био AS (прочность при изгибе – 2,0-3,5 МПа, на сжатие – 7,1-9,4 МПа). В итоге, армирование тампонажных смесей волокнами способствует повышению прочности камня, но отсутствие коррозионной стойкости цемента к агрессивным средам затрудняет их применение в условиях сероводородной агрессии.

В работах [1, 24, 29-31, 33, 35, 65, 67, 69, 86, 123, 155, 177, 189, 200, 214 и др.] представлен анализ исследований тампонажных растворов и смесей для условий сероводородной агрессии, на основании которого установлено, что единого и однозначного подхода к решению этой проблемы в настоящее время не существует. Коррозия тампонажного камня крайне многофакторный процесс и зависит как от температуры, давления, концентрации сероводорода, его агрегатного состояния и состава цементного камня, так и от ряда факторов, не поддающихся учету. Например, химический состав растворенных в воде примесей, способных теоретически, как интенсифицировать процесс коррозии, так и замедлять его, т. е. служить как катализаторами процесса, так и его ингибиторами. Исходя из этого предположения, можно сделать вывод, что для каждого месторождения или, возможно, даже для его отдельных участков процесс коррозии будет происходить индивидуально, требовать специального изучения и разработки тампонажных составов, адаптированных к конкретной ситуации. Все это, естественно, требует проведения дополнительных исследований в этой области для разработки надежных и эффективных тампонажных материалов и технологии качественного крепления скважин в условиях сероводородной агрессии.

Анализ научных исследований [1, 24, 29-31, 33, 35, 65-67, 69, 86, 123, 155, 177, 189, 200, 214 и др.] и опыта крепления скважин позволил установить, что в условиях сероводородной агрессии возможно использовать ограниченный ассортимент тампонажных материалов: глиноземистый и пуццолановый цементы, известково-кремнеземистую смесь, коррозионностойкие материалы облепченные (ЦТОК) и утяжеленные (ЦТУК), шлакопесчаные смеси (ШПЦС, УШЦ, ОШЦ), бездобавочный и сульфатостойкий портландцемент. В высокопроницаемых интервалах горных пород рекомендуется использовать облепченные цементные растворы и смеси, поэтому в большей степени нас интересуют тампонажные материалы типов ЦТОК и ОШЦ.

Цемент тампонажный облепченный коррозионностойкий ЦТОК (ТУ-39-0147009-010-89) предназначен для цементирования интервалов с АНПД при температурах от 15 до 150°C [31, 33, 35]. Цемент типа ЦТОК получают путем смешивания вяжущего и облепчающей добавки – керогена марки Т (горючий сланец), представляющего собой гидрофобный тонкомолотый органоминеральный порошок. В качестве вяжущего при температурах от 15 до 100°C

используется тампонажный портландцемент для нормальных и умеренных температур, при температурах от 100 до 150°C – ШПЦС-120 или ЦТПН. Выпускают три марки ЦТОК (таблица 5.8) [33]. Облегченный шлаковый цемент ОШЦ (ТУ 39-01-08-296-77) предназначен для цементирования скважин с АНПД при температурах от 100 до 200°C (таблица 5.8) [33]. Вяжущей основой ОШЦ служат шлак и активная минеральная добавка. Анализ таблицы 5.8 указывает на относительно низкую прочность камня цементов типов ЦТОК и ОШЦ.

Таблица 5.8 – Основные свойства цементов типов ЦТОК и ОШЦ

Параметр	Марка цемента			
	ЦТОК-4	ЦТОК-5	ЦТОК-6	ОШЦ
1	2	3	4	5
Плотность раствора, кг/м ³	1400 ± 50	1500 ± 50	1600 ± 50	1450-1500
Водоцементное отношение	0,7 ± 0,03	0,65 ± 0,02	0,6 ± 0,02	0,9-1,0
Температурный диапазон, °С	15-150	15-150	15-150	100-200
Прочность камня через 2 суток, МПа				
- при изгибе	2	2,8	< 4,5	2-6
- на сжатие	–	–	–	8-20

В условиях невысоких температур наибольшей устойчивостью к сероводороду по сравнению с тампонажными портландцементами обладают глиноземистый и гипсоглиноземистый цементы, которые готовят таким образом, чтобы полученный в результате обжига клинкер содержал в основном низкоосновные алюминаты кальция. Глиноземистый цемент отличается быстрым твердением, особенно при низких температурах, и значительно дороже портландцемента. Отсутствие в составе легкорастворимого, обладающего высокой реакционной способностью гидроксида кальция, наличие малорастворимого алюминия, а также плотноупакованных образований низкоосновных гидроалюминатов кальция придают цементному камню высокую коррозионную стойкость против сероводородной агрессии. Однако в термовлажностных условиях уже с температур 30-40°C вяжущие алюминатного твердения резко снижают свою прочность за счет межфазовой и внутрифазовой перекристаллизации, что служит одной из основных причин невозможности применения глиноземистых цементов при креплении скважин [1, 66]. Поэтому глиноземистый цемент рекомендован для крепления эксплуатационных колонн в скважинах Оренбургского и других месторождений, пластовая температура в которых не превышает 40-50°C.

В работах [1, 67, 200] предлагается в условиях сероводородной агрессии использовать известково-кремнеземистый цемент (ИКЦ), получаемый путем смешивания помолотых известковых и кремнеземистых компонентов. Поэтому в продуктах твердения отсутствуют фазы, которые содержат железо и алюминий, наиболее уязвимые к воздействию H₂S. Низкие величины pH продуктов твердения обеспечивают устойчивость в сероводородной среде. Основным преимуществом ИКЦ является возможность «отрицательной» контракции (до 6 %), связанной с отторжением части воды из кристаллогидрата в свободное состояние. Известь и

кремнезем могут взаимодействовать при температуре 20°C, образуя гидросиликаты кальция неопределенного состава, но эта реакция протекает очень медленно из-за малой химической активности кремнезема. Только при температурах выше 120°C кристаллический кремнезем становится реакционноспособным, но В. С. Данюшевский [67, 200] указывает на нижний предел применимости ИКЦ до 60°C. В работе [1] указывается на возможность расширения температурного диапазона ИКЦ несколькими путями, основными из которых являются использование кремнезема с высокой константой скорости растворения (аморфизированные модификации SiO₂ или дезинтеграция), увеличение его удельной поверхности и изменение энергии активации процесса растворения. Основными недостатками ИКЦ являются [1]:

1. Высокая гигроскопичность извести создает определенные трудности при транспортировке и хранении, особенно в труднодоступных районах.
2. Практически не решен вопрос применения при температурах меньше 60°C.
3. Отсутствует серийное производство.

Высокую стойкость к сероводородной агрессии показал цемент на основе водорастворимых силикатов щелочных металлов, содержащих в качестве наполнителя кислые шлаки, полученные в восстановительной среде [1, 184]. Они пригодны для приготовления тампонажных растворов плотностью 1700-1900 кг/м³, эффективно работающих при температуре в скважинах до 70°C. «СевКавНИПИгаз» разработал сероводородостойкие цементы НКИ и НП на основе никелевых шлаков для крепления скважин при температурах 75-150 и 120-200°C соответственно. Тампонажные растворы на основе цементов НКИ и ШПЦС-120, обработанные комплексными пластифицирующими добавками, применялись на Астраханском ГКМ (АГКМ), но в большинстве случаев наблюдалось нарушение герметичности крепи, которое выражалось в появлении межколонных давлений (~80 %) [1, 184].

На АГКМ использовался расширяющийся тампонажный материал (РТМ) с высокой коррозионной стойкостью на основе цемента ШПЦС-120 и золы горючих сланцев, который обладает повышенной прочностью сцепления с обсадной колонной. Способность к самоуплотнению и отсутствие усадочных деформаций позволяют получить в условиях замкнутого заколонного пространства скважины прочное и непроницаемое для флюида цементное кольцо, но при использовании РТМ на АГКМ на 5 из 7 зацементированных скважинах зафиксированы межколонные давления и затрубные перетоки [1, 184].

Для повышения качества крепления на АГКМ [1] применяли обратное и ступенчатое цементирование с использованием пакеров, коррозионностойких, расширяющихся и безусадочных тампонажных материалов с пониженной фильтрацией и улучшенными реологическими свойствами. Дополнительно в период ОЗЦ с устья создавали избыточное давление в затрубье, уменьшали высоту столба цементного раствора за обсадной колонной,

сокращали сроки схватывания, применяли специальные цементные растворы типа Gasblock, образующих непроницаемый барьер, и мероприятия для полного вытеснения бурового раствора тампонажным [65, 204 и др.]. Все эти мероприятия на АГКМ не способствовали предупреждению возникновения межколонных давлений, составляющих 71-98 % [1].

В работах [1, 29, 66, 149] рекомендуют для повышения коррозионной стойкости цементного камня портландцемента добавлять в него доменный гранулированный шлак, в результате чего при гидратации алюминатная фаза превращается в гидрогранаты, сходные по свойствам и составу с шестиводным гидроалюминатом кальция, либо в гидроалюминатные кремнеземистые фазы переменного состава. Чем больше добавка к цементам кремнеземистых материалов, тем ниже основность образующихся гидратов [1, 29, 66, 149]. Однако активировать кремнеземистые материалы при нормальных и умеренных температурах (до 100°C) достаточно проблематично.

Наиболее распространенным материалом, твердеющим в области температур меньше 100°C, является портландцемент, который в отличие от ШПЦС содержит большее количество оксида кальция и меньшее – диоксида кремния, в результате чего в шлаковом камне содержится меньше гидроксида кальция, чем в портландцементном. Основность гидратов, образующихся при твердении шлаков, ниже основности гидратов, содержащихся в портландцементном камне [1, 29, 67, 149, 200 и др.]. Поэтому продукты твердения портландцемента (гидросиликаты, гидроалюминаты и гидроферриты кальция), имея высокую основность, нестойки к газовой сероводородной агрессии. Раствор на основе чистого портландцемента отличается достаточно высоким водоотделением и склонностью к усадке. Следовательно, принимая портландцемент за базовый материал в температурном интервале до 100°C, необходимо модифицировать его свойства с целью повышения долговечности тампонажного камня. Для повышения химической стойкости продуктов твердения портландцемента по отношению к H₂S необходимо понизить основность гидратных фаз и связать свободный гидроксид кальция, являющийся компонентом портландцементного камня и наиболее активно реагирующий с H₂S. Чаще всего данная задача решается путем введения кремнеземсодержащего компонента, который становится реакционноспособным лишь при температурах более 120°C. Поэтому для реализации поставленной задачи в области температур до 100°C в работах [1, 66, 67, 200] предлагается использовать добавку, содержащую кремнезем в активной форме (аморфизированный кремнезем) – золу-унос, которая позволит связать свободный Ca(OH)₂, понизить основность продуктов твердения при умеренных температурах и предотвратить образование гидросульфалюмината кальция, вызывающего разрушение цементного камня. Пуццолановые цементы, содержащие гидравлически активные кислые и минеральные добавки, обладают повышенной стойкостью к сульфатной коррозии и коррозии выщелачивания. При нормальных

температурах пуццолановая реакция в цементно-зольных смесях идет медленно, но ее можно ускорить известьсодержащим компонентом, который используется в качестве щелочного активатора и возбуждителя твердения цементно-зольной системы. В итоге, Ф. А. Агзамов [1] предлагает в условиях сероводородной агрессии при нормальных и умеренных температурах использовать тампонажный материал на основе портландцемента с добавлением пуццоланового (зола-унос) и известьсодержащего (известково-кремнеземистая композиция) компонентов, приготовленный с использованием дезинтеграторной технологии. На основании проведенных исследований установлен оптимальный состав: 70 % портландцемента, 15 % золы-унос и 15 % известково-кремнеземистой композиции, который позволяет получить тампонажную смесь при водоцементном отношении 0,5 плотностью 1,74-1,78 г/см³, растекаемостью 180-200 мм и прочностью при изгибе через двое суток 2,4 МПа. Основными недостатками данного тампонажного состава являются: усложнение технологии приготовления смеси с использованием дезинтеграторной установки, низкая прочность камня (2,4 МПа) и плотность цементного раствора (1,74-1,78 г/см³), которая вряд ли будет препятствовать возникновению поглощений в высокопроницаемых горных породах.

В работе [1] Ф. А. Агзамов предлагает способ получения облегченных тампонажных растворов, суть которого заключается в затворении портландского, шлакового и других типов цемента жидкостью затворения, в которой предварительно продиспергирована известь (известковое молоко). Авторами [1] проведен ряд экспериментов, на основании которых получены тампонажные смеси плотностью 1430-1600 кг/м³, проницаемостью $1,80-3,75 \cdot 10^{-15}$ м² и прочностью цементного камня 0,85-2,50 МПа (48 часов) при температуре 22°C. В результате свойства облегченных тампонажных растворов из различных вяжущих с предварительным гашением извести значительно улучшились, но цементный камень имел низкую прочность.

Согласно промысловым данным на месторождениях ТПНГП в условиях сероводородной агрессии ООО «Лукойл-Коми» и другие компании используют сульфатостойкий цемент ПЦТ I-G СС-1. В работе [69] в условиях сероводородной агрессии предлагается использовать сульфатостойкий цемент ПЦТ II-СС-100 с добавками к жидкости затворения 0,5 % КМЦ и 5 % РДН-У (реагент для добычи нефти универсальный). В работах [1, 66] указывается, что ограничение фазы С₃А и количества СаО для предотвращения образования этtringита способствует увеличению коррозионной стойкости сульфатостойкого цемента в условиях сероводородной агрессии. В результате, учитывая опыт крепления скважин на месторождениях ТПНГП и возможности буровых компаний, применение сульфатостойких портландцементов оправдано и возможно в условиях сероводородной агрессии. Хотя, конечно, сульфатостойкий цемент не обладает в полной мере коррозионной стойкостью к H₂S, но процессы коррозии можно замедлить использованием газоблокаторов, снижающих проницаемость камня.

В итоге, в настоящее время при разработке рецептур тампонажных составов для высокопроницаемых агрессивных сред используют следующие методы и технологии.

1. Предварительная подготовка ствола скважины к цементированию, которая не является панацеей, но в совокупности с другими методами позволит повысить качество крепления. Например, кольматация проницаемых пластов, применение буферных жидкостей и др.

2. Обработка базовых цементов различными технологическими добавками в зависимости от горно-геологических условий и термобарических характеристик разреза в концентрациях, рекомендуемых разработчиками и заводами-изготовителями. Например, пластификаторы, облегчающие, кольматирующие и армирующие добавки, понизители фильтрации тампонажных растворов и проницаемости цементного камня, а также ряд других агентов.

В целом, установлено, что в качестве вяжущего в условиях сероводородной агрессии возможно использовать сульфатостойкий портландцемент ПЦТ I-G СС-1, который должен обладать пониженной плотностью и формировать коррозионностойкий цементный камень с устойчивым фазовым составом и пониженной проницаемостью. Снижение плотности возможно за счет использования облегчающей и прочной добавки, которая должна не только понижать плотность, но и являться эффективным кольматантом высокопроницаемых горных пород. Для усиления эффективности кольматации и исключения объемных изменений цементного камня при контракции необходимо обработать тампонажный состав расширяющей добавкой. Наиболее эффективным методом увеличения коррозионной стойкости цементного камня является снижение его пористости и проницаемости за счет использования газоблокатора.

5.3 Разработка состава облегченной тампонажной смеси

На основании проведенного анализа (разделы 1.6, 5.2) установлено, что в качестве вяжущего в условиях сероводородной агрессии возможно использовать сульфатостойкий портландцемент ПЦТ I-G СС-1. Одним из производителей цемента марки ПЦТ I-G СС-1 согласно ГОСТ 1581-96 (API Specification 10A 24 Edition) в РФ является ООО «Холсим (Рус)» (Вольский цементный завод). Химический состав цемента марки ПЦТ I-G СС-1 и минералогический состав клинкера представлены в таблицах 5.9 и 5.10 соответственно.

Присутствие в портландцементе рациональных количеств Na_2O (0,1 %), K_2O (0,7 %), P_2O_5 (0,1 %) и TiO_2 (0,2 %) сопровождается ускоренной гидратацией цемента и повышенной начальной прочностью цементного камня. Сульфатостойкий портландцемент изготавливается из клинкера нормированного химико-минералогического состава (таблица 5.10) и

характеризуется повышенной сульфатостойкостью и пониженным тепловыделением в процессе схватывания и твердения. В портландцементе высокой сульфатостойкости ограничивается содержание трехкальцевого силиката (C_3S) в диапазоне 48-65 % и трехкальцевого алюмината (C_3A) до 3 % при сумме минералов C_4AF и удвоенного количества C_3A ($C_4AF+2\cdot C_3A$) не более 24 %. При таком химико-минералогическом составе цемента уменьшается возможность образования высокоосновной формы гидросульфоалюмината кальция (этtringита) под действием среды, содержащей сульфат-ионы. Малое содержание свободной CaO (0,5 %) в клинкере способствует уменьшению скорости гидролиза структуры элементов камня при воздействии агрессивных сред [1, 31, 66, 67, 123, 200 и др.]. Являясь чисто клинкерным цементом, ПЦТ I-G СС-1 совместим с большинством реагентов, которые позволяют обеспечить требуемые технологические и реологические характеристики тампонажного раствора.

Таблица 5.9 – Химический состав цемента марки ПЦТ I-G СС-1

Показатель	Значение, %	Предел значения по ГОСТ 1581-96
1	2	3
SiO_2	21,2	-
Al_2O_3	3,5	-
CaO	64,3	-
Fe_2O_3	4,8	-
MgO	0,9	не более 5
TiO_2	0,2	-
P_2O_5	0,1	-
SO_3	2,4	не более 3
Na_2O	0,1	-
K_2O	0,7	-
$Na_2O_{экв.}$	0,6	не более 0,75
П.П.П.	1,1	не более 3
Cl	0,01	не более 0,1

Таблица 5.10 – Минералогический состав клинкера высокой сульфатостойкости

Показатель	Значение, %	Предел значения по ГОСТ 1581-96
1	2	3
C_3S (трехкальцевый силикат)	65,0	48-65 %
$\beta-C_2S$ (двухкальцевый силикат)	12,6	-
C_3A (трехкальцевый алюминат)	1,3	не более 3 %
C_4AF (четырекальцевый алюмоферрит)	15,1	не более 24 % ($C_4AF+2\cdot C_3A$)
$CaO_{св.}$ (оксид кальция)	0,5	-

При гидратации трехкальцевого (C_3S) и двухкальцевого ($\beta-C_2S$) силикатов, входящих в состав клинкера сульфатостойкого портландцемента ПЦТ I-G СС-1, в качестве конечных продуктов образуются высокоосновные тоберморитовые гидросиликаты CSH (В) и гидраты окиси кальция (портландит) CH [29, 33, 64, 66 и др.].

Гидратация алюмината кальция (C_3A) при температуре до $100^\circ C$ протекает с образованием трехкальцевого шестиводного гидроалюмината – C_3AH_6 . Четырекальцевый алюмоферрит (C_4AF) гидратирует с образованием трехкальцевых гидроалюминатов и гидроферритов – $C_3(AF)H_6$ [29, 33, 64, 66 и др.].

Сульфатостойкость цемента ПЦТ I-G СС-1 достигается устойчивым минералогическим составом за счет умеренного количества C_3S (65 %) и пониженного содержания C_3A (1,3 %) при $C_4AF+2\cdot C_3A=17,7$ %, что препятствует образованию этtringита при гидратации и твердении.

В настоящее время наблюдается тенденция по удешевлению и упрощению составов сухих тампонажных смесей и построение рецептур только на основе «универсального» цемента класса G без введения стабилизирующих, армирующих и иных добавок. Так, для условий Денисовской впадины ТПНГП, не представляется возможным использование таких простых систем, несмотря на то, что цемент класса G, относится к классу сульфатостойких материалов. Поэтому необходима модификация состава цемента ПЦТ I-G СС-1. В первую очередь необходимо снизить пористость и проницаемость цементного камня для повышения его стойкости к агрессивным компонентам, что возможно осуществить с помощью газоблокатора.

В качестве газоблокатора предлагается использовать газблок, который представляет собой реагент на основе синтетических сульфированных полимеров и предназначен для снижения фильтрации тампонажных растворов, предотвращения заколонной миграции пластовых флюидов и снижения водо- и газопроницаемости. Изготавливается согласно ТУ 2458-065-97457491-2012 ЗАО НПО «Полицелл». Газблок вызывает замедление нарастания предельного статического напряжения сдвига тампонажных растворов, способствуя передаче гидростатического давления на забой скважины. Реагент не замедляет сроки схватывания, сохраняет работоспособность при температуре 210°C и не загущает раствор. Добавки в пределах 0,3-0,5 % к массе сухого цемента предназначены для снижения показателя фильтрации и 0,6-0,8 % – для предотвращения заколонных перетоков флюидов.

С целью оценки возможности совместного использования сульфатостойких цементов с газоблокаторами проведены лабораторные исследования цемента марки ПЦТ I-G СС-1 без добавок и с добавками реагента газблок в различных концентрациях (0,3; 0,5; 0,6 и 0,8 % к массе сухого цемента) при разных водосмесевых отношениях (В/С) [46, 103]. Результаты исследований при температуре 20°C представлены в таблице 5.11 и на рисунке 5.1.

Анализ результатов исследований (таблица 5.11, рисунок 5.1) показывает, что тампонажные смеси, обработанные реагентом газблок, обладают пониженной на 96 % фильтрацией и повышенной на 20 % прочностью по отношению к базовому цементу ПЦТ I-G СС-1 без добавок, что согласно [1, 30, 31, 35, 64 и др.] положительно влияет на коррозионную стойкость камня. Пониженное на 46 % водоотделение свидетельствует о седиментационной устойчивости тампонажной смеси, что обусловлено способностью высокодисперсных частиц газблока связывать значительные объемы жидкости затворения на ранних стадиях гидратации. Этим эффектом объясняется и снижение фильтрации тампонажной смеси. Высокая прочность камня обусловлена заполнением его порового пространства частицами газблока, обладающего

свойствами компаунда (способность отвердевать при высыхании или повышении температуры). Для подтверждения этой гипотезы проведен эксперимент, который заключался в следующем. Приготовленные в колбах образцы водных растворов газблока оставляли при комнатной температуре (20°C) и помещали в вальцовую печь (100°C). В итоге, как и при высыхании в комнатных условиях, так и после нагрева в вальцовой печи жидкие водные растворы газблока отвердевали. Для повышения эффективности обработки цементного раствора и равномерного распределения реагента в объеме смеси газблок вначале смешивается с водой (жидкостью затворения), которой впоследствии затворяется тампонажный материал.

Таблица 5.11 – Технологические свойства тампонажных растворов с добавкой газблока

№ п/п	Состав тампонажной смеси	Параметры цементного раствора и камня (20°C)								
		В/С	Плотность, кг/м ³	Растекаемость, мм	Водоотделение, см ³	Φ ₃₀ , см ³ /30 мин.	Прочность через 2 суток, МПа		Сроки схватывания, ч.-мин.	
							при изгибе	на сжатие	начало	конец
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
1	ПЦТ I-G CC-1	0,44	1940	180	2,0	290	9,2	21,4	7-15	10-15
2	ПЦТ I-G CC-1 + 0,3 % газблока	0,45	1880	198	1,2	15,5	10,4	27,0	7-30	10-00
3	ПЦТ I-G CC-1 + 0,5 % газблока	0,45	1900	223	0,7	5	10,9	28,3	7-45	9-45
4	ПЦТ I-G CC-1 + 0,6 % газблока	0,45	1890	198	1,4	9	12,0	26,7	7-00	8-45
5	ПЦТ I-G CC-1 + 0,8 % газблока	0,48	1860	233	1,0	5	9,8	24,1	9-15	11-45
6	ПЦТ I-G CC-1 + 0,8 % газблока + 10 % Карбон БиоAS	0,48	1830	193	2,2	7	10,8	24,3	-	-

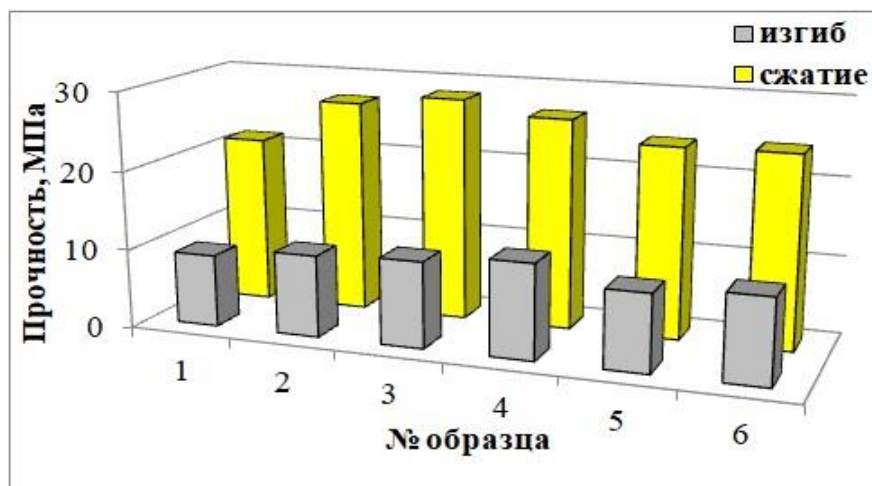


Рисунок 5.1 – Прочность цементного камня на сжатие и при изгибе через 2 суток (1-ПЦТ I-G CC-1; 2-ПЦТ I-G CC-1 + 0,3 % газблока; 3-ПЦТ I-G CC-1 + 0,5 % газблока; 4-ПЦТ I-G CC-1 + 0,6 % газблока; 5-ПЦТ I-G CC-1 + 0,8 % газблока; 6-ПЦТ I-G CC-1 + 0,8 % газблока + 10 % Карбон БиоAS)

Уменьшению пористости цементного камня способствует повышению его прочности, что подтверждается экспериментами Х.-Г. Смольчика и Х. Ромберга, которые исследовали влияние общей и капиллярной пористости тампонажного камня на его прочность на сжатие. В результате проведенных исследований (рисунок 5.2) Х.-Г. Смольчик и Х. Ромберг установили, что снижение общей и капиллярной пористости камня менее чем на 0,1 и 0,2 увеличивает прочность камня на сжатие в среднем более чем в 5 и 6 раз соответственно.

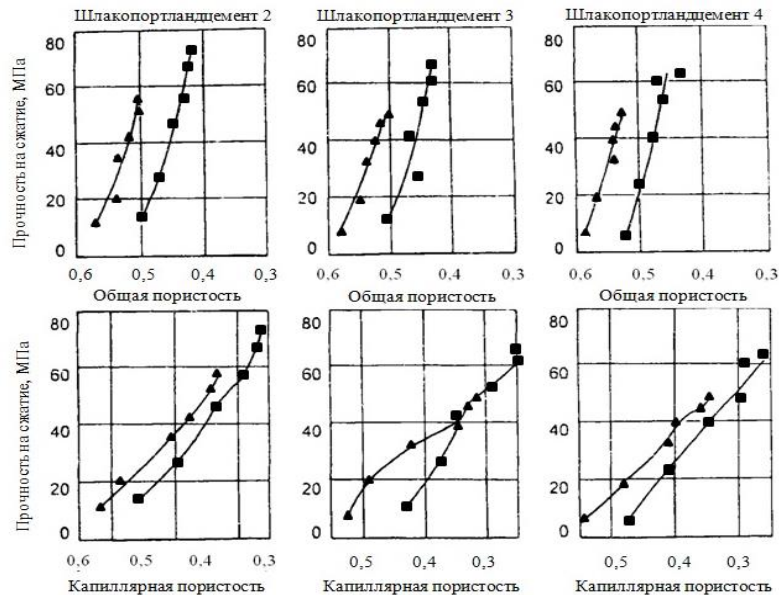


Рисунок 5.2 – Зависимости прочности на сжатие цементно-песчаных растворов водного твердения от общей и капиллярной пористости цементного камня (обработка данных Х.-Г. Смольчика и Х. Ромберга): ■ – в/ц - 0,5; ▲ – в/ц - 0,7

Проведенные исследования (таблица 5.11) показали достаточно качественные показатели тампонажной смеси и цементного камня. Однако получаемый при добавлении 0,6 % и 0,8 % газблока цементный камень обладал некоей «хрупкостью», несмотря на достаточную прочность. Поэтому для усиления демпферных свойств цементного камня в тампонажную смесь (ПЦТ I-G CC-1 + 0,8 % газблока) добавили цемент Карбон Био AS в количестве 10 % (таблица 5.11, рисунок 5.1). Анализ результатов исследований показал, что обработка сульфатостойкого портландцемента 10 % Карбон Био AS позволила незначительно повысить прочность цементного камня. Это связано с использованием в составе Карбон Био AS волокон, которые увеличивают прочность (армирование) цементного камня.

На основании результатов проведенных экспериментов, учитывая технологические характеристики тампонажной смеси и цементного камня, принято решение дальнейшие исследования проводить с реагентом газблок в концентрации 0,5 %.

С целью снижения плотности тампонажного раствора ПЦТ I-G CC-1 и оценки изменения его технологических параметров проведены лабораторные эксперименты [43, 49, 53] с использованием резиновой крошки, микрокалиброванного гранулированного пеностекла

(МКГПС) производства фирмы «Неопорм» и двух смешанных типов тампонажных материалов (ПЦТ I-G СС-1 и Карбон Био AS). Результаты исследований представлены в таблице 5.12.

Таблица 5.12 – Состав и параметры облегченных тампонажных смесей

№ п/п	Состав тампонажной смеси	Параметры цементного раствора (20°C)		
		В/С	Плотность, кг/м ³	Растекаемость, мм
1	2	3	4	5
1	ПЦТ I-G СС-1 + 5 % резиновой крошки	0,55	1720	265
2	ПЦТ I-G СС-1 + 5 % МКГПС	0,55	1640	255
3	ПЦТ I-G СС-1 + 2,5 % резиновой крошки + 2,5 % МКГПС	0,55	1680	265
4	ПЦТ I-G СС-1 + 20 % Карбон Био AS	0,55	1750	270

Использование пеностекла (таблица 5.12) позволило в наибольшей степени снизить плотность тампонажной смеси при значительном водоотделении. Дополнительная обработка тампонажного состава эфиром целлюлозы (ОЭЦ), газоблокатором, расширяющей добавкой (ДР-100) и НТФ показала, что при совместном использовании газблока и ДР при температуре 20°C нет необходимости применять понизитель фильтрации и пластификатор, т. к. резко повышается время схватывания, связанное с наличием реагентов, замедляющих сроки схватывания, и снижается количество свободной воды (жидкости затворения), необходимой для гидратации клинкерных минералов и обеспечения структуры цементного камня (таблица 5.13).

Таблица 5.13 – Технологические свойства тампонажной жидкости и цементного камня

№ п/п	Состав раствора	Параметры цементного раствора (20°C)							
		В/С	Плотность, кг/м ³	Растекаемость, мм	Ф ₃₀ , см ³ /30 мин.	Прочность через 2 суток, МПа		Сроки схватывания, ч.-мин.	
						при изгибе	на сжатие	начало	конец
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1	ПЦТ I-G СС-1 + 8 % МКГПС + 0,1 % ОЭЦ	0,52	1540	160	81	5,6	8,4	-	-
2	ПЦТ I-G СС-1 + 5 % МКГПС + 3% рез. крошка + 0,1 % ОЭЦ	0,52	1530	200	85	-	5,4	7-40	10-20
3	ПЦТ I-G СС-1 + 8 % МКГПС + 0,2 % ОЭЦ + 0,1 % НТФ + 1 % ДР + 1 % газблок	0,52	1460	198	4	ЦЕМЕНТ НЕ СХВАТИЛСЯ			

Проведенные исследования позволили остановиться на облегченном составе с пеностеклом (SiO₂), которое уменьшает плотность тампонажной смеси, связывает гидроксид кальция и снижает основность продуктов твердения, повышая коррозионную стойкость камня [1, 29-31, 35, 64 и др.]. С целью усиления кольматирующего эффекта и исключения объемных изменений камня при контракции смесь обрабатывается расширяющей добавкой ДР-100. Обработка смеси газблоком снижает пористость и проницаемость камня. В результате

облегченная тампонажная смесь способна одновременно противостоять коррозионно-активным средам и эффективно кольматировать проницаемые породы (таблица 5.14, рисунок 5.3). Дополнительно исследованы параметры цементов ЦТРОС-4-50 арм. и Карбон Био AS с добавкой газблока и без него при температуре 20°C [43, 49, 52, 53].

Таблица 5.14 – Технологические параметры облегченных тампонажных смесей и камня

Состав тампонажного раствора	Параметры тампонажных смесей и цементного камня (20°C)							
	В/С	Плотность, кг/м ³	Растекаемость, мм	Φ ₃₀ , см ³ /30 мин.	Прочность через 2 суток, МПа		Сроки схватывания, ч.-мин.	
					при изгибе	на сжатие	начало	конец
1	2	3	4	5	6	7	8	9
ПЦТ I-G СС-1 + 1 % ДР + + 6 % МКГПС + 0,5 % газблока	0,52	1540	235	9	6,6	11,5	9-00	10-45
Карбон Био AS + + 0,5 % газблока	0,60	1690	178	12	4,3	13,5	5-15	7-15
Карбон Био AS	0,60	1660	235	245	2,0	8,4	6-30	8-15
ЦТРОС-4-50 арм.	0,80	1420	265	100	1,2	5,3	13-45	17-00
ЦТРОС-4-50 арм. + + 0,5% газблока	0,80	1400	230	21	2,5	5,6	13-00	15-30

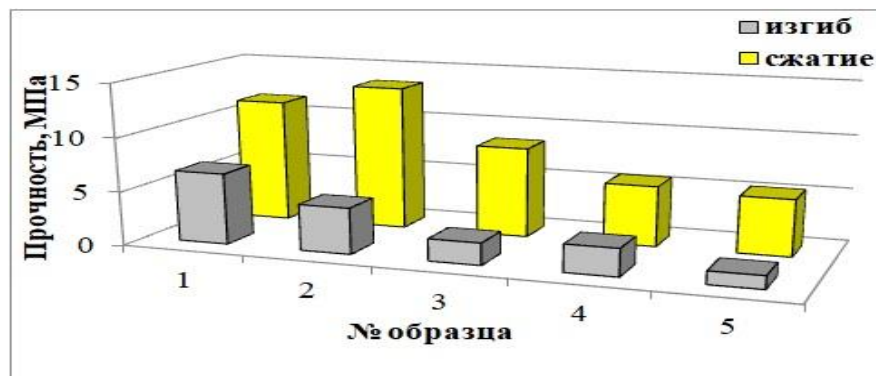


Рисунок 5.3 – Прочность цементного камня на сжатие и при изгибе через 2 суток (1- ПЦТ I-G СС-1 + 1 % ДР + 6 % МКГПС + 0,5 % газблока; 2-Карбон Био AS + 0,5 % газблока; 3-Карбон Био AS; 4- ЦТРОС-4-50 арм. + 0,5% газблока; 5- ЦТРОС-4-50 арм.)

Прочность цементного камня при изгибе (6,6 МПа) разработанной тампонажной смеси (таблица 5.14) при комнатной температуре (20°C) превышает прочность коррозионностойкого тампонажного материала (70 % ПЦТ, 15 % зола-унос и 15 % ИВС) [1], приготовленного как с помощью механической мешалки (2,4 МПа), так и дезинтегральной технологии (3,5 МПа).

С целью проверки возможности использования гранулированного пеностекла (ГПС) в пластовых условиях проведены эксперименты на консистометре, моделирующем скважинные условия. Целостность ГПС оценивалась по изменению средней плотности тампонажной смеси при давлениях 10, 20, 30, 40, 50 МПа и температурах 25, 45, 65, 85, 95°C. Давления и температуры выдерживались в течение 10 мин. Результаты эксперимента (таблица 5.15) свидетельствуют о целостности ГПС в процессе моделирования внутрискважинных условий и возможности их использования в реальных забойных условиях при цементировании.

Для оптимизации состава тампонажной смеси и камня исследованы изменения их параметров при введении в цемент ПЦТ I-G СС-1 гранулированного пеностекла (ГПС) в концентрациях 6, 8, 10 и 12 % дисперсностью 0,1-0,3; 0,25-0,5 и 0,5-1,0 мкм. Гранулированное пеностекло (ООО «ТИГИ Крамер») по химическому составу – это 100 % стекло (SiO_2), что снижает основность продуктов твердения и обеспечивает коррозионную стойкость камня [1, 29-31, 35, 64 и др.]. Составы облегченных тампонажных смесей при водосмесевом отношении 0,52 и их технологические параметры представлены в таблице 5.16 и на рисунках 5.4-5.9 [47, 52].

Таблица 5.15 – Изменение плотности тампонажной смеси в моделируемых условиях

Состав смеси	Дисперсность ГПС, мкм	Концентрация ГПС, %	Плотность тампонажной смеси ($\text{кг}/\text{м}^3$) при давлении (МПа) и температуре ($^{\circ}\text{C}$)					
			0 МПа 20 $^{\circ}\text{C}$	10 МПа 25 $^{\circ}\text{C}$	20 МПа 45 $^{\circ}\text{C}$	30 МПа 65 $^{\circ}\text{C}$	40 МПа 85 $^{\circ}\text{C}$	50 МПа 95 $^{\circ}\text{C}$
1	2	3	4	5	6	7	8	9
ПЦТ I-G СС-1+ +1 % ДР+ +0,5 % газблока+ +ГПС	0,1-0,3	6	1670	1670	1680	1660	1670	1660
		12	1620	1620	1630	1620	1610	1610
	0,25-0,5	6	1660	1660	1650	1660	1670	1650
		12	1610	1610	1610	1620	1620	1600
	0,5-1,0	6	1630	1620	1640	1630	1630	1620
		12	1550	1550	1540	1540	1550	1540

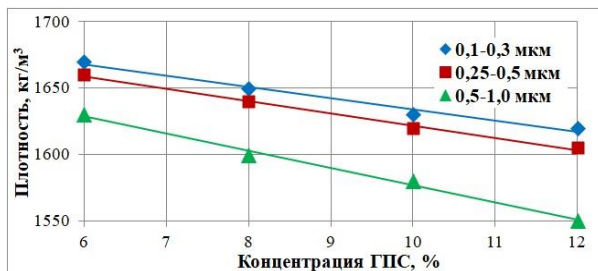


Рисунок 5.4 – Зависимости плотности от дисперсности и концентрации ГПС

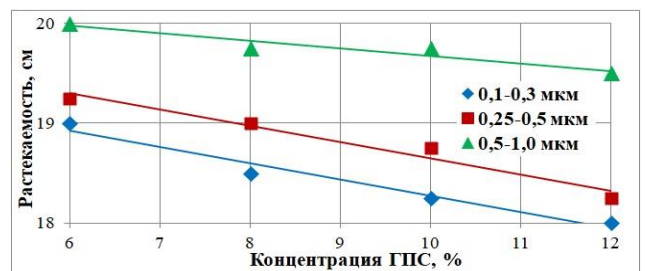


Рисунок 5.5 – Зависимости растекаемости от дисперсности и концентрации ГПС

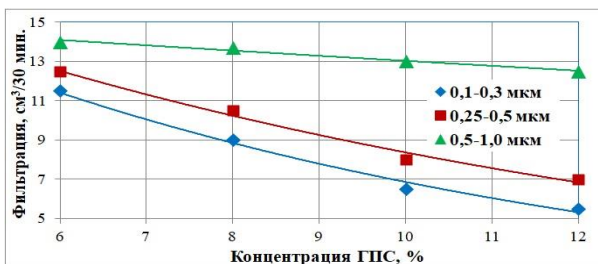


Рисунок 5.6 – Зависимости фильтрации от дисперсности и концентрации ГПС

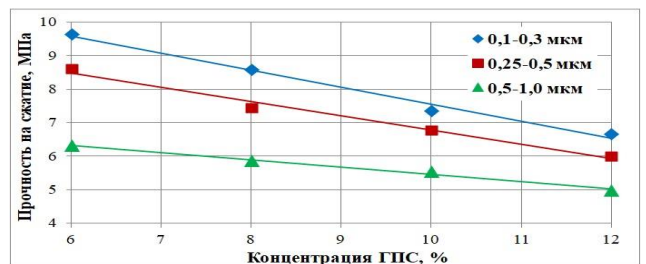


Рисунок 5.7 – Зависимости прочности на сжатие от дисперсности и концентрации ГПС

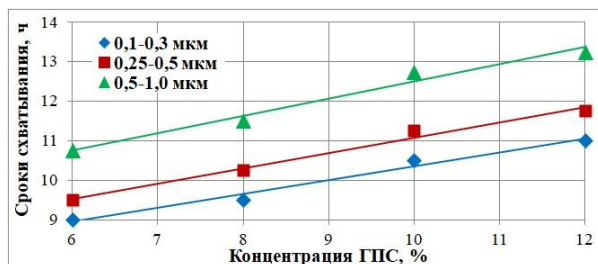


Рисунок 5.8 – Зависимости начала схватывания от дисперсности и концентрации ГПС

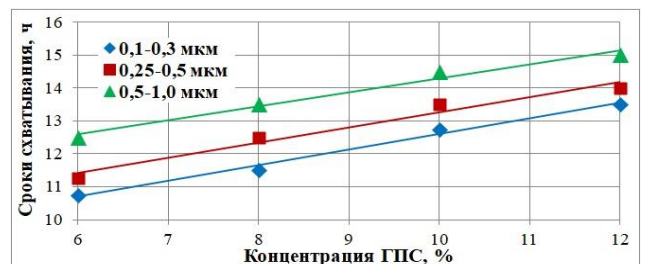


Рисунок 5.9 – Зависимости конца схватывания от дисперсности и концентрации ГПС

Таблица 5.16 – Составы и технологические свойства облегченных тампонажных смесей

Составы тампонажных смесей	Дисперсность ГПС, мкм	В/С	Параметры тампонажной смеси и цементного камня										
			Плотность, кг/м ³	Рас-текае-мость, мм	Ф ₃₀ , см ³ /30 мин.	Водо-отде-ление, см ³	Прочность на сжатие через 2 суток, МПа	Сроки схватывания, ч.-мин.		Время загустевания, мин.		ПТС	ПСЦМ, Н/см ²
								начало	конец	до 30 Вс	до 100 Вс		
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
ПЦТ I-G СС-1	-	0,44	1940	180	290	2,0	21,4	7-15	10-15	23	98	1,42	3,9
ПЦТ I-G СС-1+ГБ (0,5%)	-	0,45	1900	223	5,0	0,7	28,3	7-45	9-45	24	100	1,50	5,1
ПЦТ I-G СС-1+ДР (1%)+ +ГБ (0,5%)+ГПС (6%)	0,1-0,3	0,52	1670	190	11,5	0,8	9,6	9-00	10-45	25	102	1,33	1,7
ПЦТ I-G СС-1+ДР (1%)+ +ГБ (0,5%)+ГПС (8%)			1650	185	9,0	0,8	8,6	9-30	11-30	25	103	1,33	1,6
ПЦТ I-G СС-1+ДР (1%)+ +ГБ (0,5%)+ГПС (10%)			1630	183	6,5	0,9	7,4	10-30	12-45	26	105	1,33	1,5
ПЦТ I-G СС-1+ДР (1%)+ +ГБ (0,5%)+ГПС (12%)			1620	180	5,5	1,0	6,7	11-00	13-30	28	107	1,33	1,3
ПЦТ I-G СС-1+ДР (1%)+ +ГБ (0,5%)+ГПС (6%)	0,25- 0,5	0,52	1660	193	12,5	1,0	8,6	9-30	11-15	26	104	1,33	1,5
ПЦТ I-G СС-1+ДР (1%)+ +ГБ (0,5%)+ГПС (8%)			1640	190	10,5	1,1	7,4	10-15	12-30	27	105	1,33	1,4
ПЦТ I-G СС-1+ДР (1%)+ +ГБ (0,5%)+ГПС (10%)			1620	188	8,0	1,3	6,8	11-15	13-30	28	107	1,33	1,3
ПЦТ I-G СС-1+ДР (1%)+ +ГБ (0,5%)+ГПС (12%)			1605	183	7,0	1,5	6,0	11-45	14-00	29,5	110	1,25	1,2
ПЦТ I-G СС-1+ДР (1%)+ +ГБ (0,5%)+ГПС (6%)	0,5-1,0	0,52	1630	200	14,0	1,4	6,3	10-45	12-30	28	108	1,33	1,3
ПЦТ I-G СС-1+ДР (1%)+ +ГБ (0,5%)+ГПС (8%)			1600	198	13,7	1,6	5,9	11-30	13-30	29	110	1,33	1,3
ПЦТ I-G СС-1+ДР (1%)+ +ГБ (0,5%)+ГПС (10%)			1580	198	13,0	1,8	5,5	12-45	14-30	30	114	1,25	1,2
ПЦТ I-G СС-1+ДР (1%)+ +ГБ (0,5%)+ГПС (12%)			1550	195	12,5	1,9	5,0	13-15	15-00	30	116	1,25	1,2

Примечание. ДР - добавка расширяющая; ГБ - газблок; ГПС - гранулированное пеностекло; В/С - водосмесевое отношение; ПТС - показатель тампонирующей способности; ПСЦМ - удельная прочность сцепления цемента с металлом.

Повышение концентрации пеностекла с 6 до 12 % при одинаковой дисперсности увеличивает сроки схватывания на 30 % и уменьшает фильтрацию на 70 %, плотность и растекаемость тампонажной смеси на 10 %, прочность цементного камня на 40 % (рисунки 5.4-5.9). Уменьшение размеров ГПС с 1,0 до 0,1 мкм при одинаковой концентрации уменьшает плотность на 10 %, прочность цементного камня на 40 % и увеличивает растекаемость на 10 %, фильтрацию на 80 %, сроки схватывания на 20 % (рисунки 5.4-5.9).

Проведенные исследования (таблица 5.16) показывают, что облегченные тампонажные смеси обладают достаточной подвижностью (180-200 мм), пониженной плотностью (1550-1670 кг/м³), фильтрацией (5,5-14,0 см³/30 мин.) и прочностью (5,0-9,6 МПа), а также повышенными сроками схватывания по отношению к базовому цементу ПЦТ I-G СС-1. Время загустевания облегченных смесей до консистенции 30 и 100 Вс составляет 25-30 и 102-116 минут соответственно. Облегченные смеси обладают седиментационной и суффозионной устойчивостью, что подтверждается пониженным водоотделением (0,8-1,9 см³) и повышенным показателем тампонирующей способности (1,25-1,33), превышающим исследуемые горно-геологические условия (1,03-1,13). Прочность контакта (адгезионного сцепления) цементного камня с ограничивающими поверхностями (114,3 и 150,5 мм) составляет 1,2-1,7 Н/см².

В итоге, использование пеностекла (SiO₂) в составе тампонажной смеси позволяет за счет связывания гидроксида кальция, снизить основность продуктов твердения [1, 29-31, 35, 64 и др.], повысить коагулирующую способность и обеспечить при пониженной плотности достаточную подвижность состава и прочность цементного камня, в результате чего использовать ее при цементировании высокопроницаемых пластов, содержащих H₂S.

На цементе оптимального состава (ПЦТ I-G СС-1+1 % ДР+0,5 % газблока+6 % ГПС) исследовано влияние температуры на прочность и проницаемость камня в раннем возрасте твердения. Для сравнения взяты результаты экспериментов с ШИКЦ (шлако-известково-кремнеземистый цемент) [1]. Проведенные исследования (таблица 5.17, рисунок 5.10) позволили установить, что в интервале температур 60-100°С цементный камень разработанной тампонажной смеси обладает более высокой прочностью, чем камень на основе ШИКЦ [1]. Исключение составляют величины прочности при времени твердения 4 часа, где они практически равны. При времени твердения 8 и 24 часов величины прочности разработанной смеси кратно превышают прочность камня ШИКЦ. Оценка газопроницаемости (таблица 5.17, рисунок 5.11) показала формирование более плотной структуры камня на основе разработанной смеси по сравнению с ШИКЦ, что обусловлено структурирующими свойствами газблока. В результате установлено, что разработанная облегченная смесь твердеет с образованием высокопрочной малопроницаемой структуры в течение 8-24 часов и обладает преимуществами перед ШИКЦ по прочности и проницаемости камня в диапазоне температур 60-100°С.

Таблица 5.17 – Влияние температуры и времени твердения на прочность и газопроницаемость

Вид цемента	Температура, °С	Время твердения, ч.	Прочность на сжатие, МПа	Проницаемость, мД
1	2	3	4	5
ПЦТ I-G СС-1 + 1 % ДР + 0,5 % газблока (ГБ) + 6 % ГПС	60	4	1,8	10,82
		8	14,2	8,12
		24	25,2	3,12
ПЦТ I-G СС-1 + 1 % ДР + 0,5 % газблока (ГБ) + 6 % ГПС	80	4	2,3	4,81
		8	16,6	3,90
		24	28,0	1,71
ШИКЦ – шлако-известково-кремнеземистый цемент (ШПЦС-200 + 35% ИВС)	80	4	2,1	7,14
		8	2,6	5,93
		24	3,5	3,09
ШИКЦ – шлако-известково-кремнеземистый цемент (ШПЦС-200 + 35% ИВС)	90	4	3,5	3,46
		8	4,1	2,75
		24	5,2	1,62
ПЦТ I-G СС-1 + 1 % ДР + 0,5 % газблока (ГБ) + 6 % ГПС	95	4	3,5	1,87
		8	18,1	1,32
		24	29,8	0,42

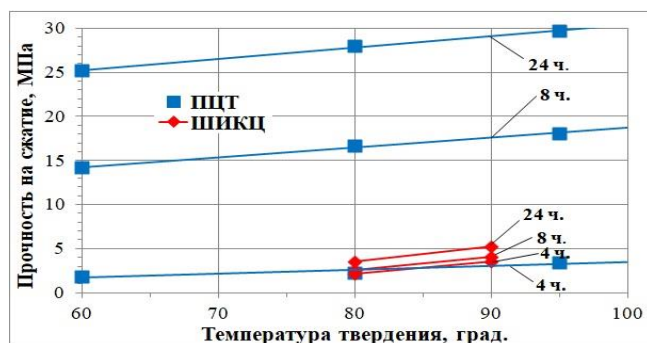


Рисунок 5.10 – Влияние температуры твердения на прочность цементного камня (ПЦТ: ПЦТ I-G СС-1+1% ДР+0,5% ГБ+6% ГПС; ШИКЦ: ШПЦС-200+35 % ИВС)

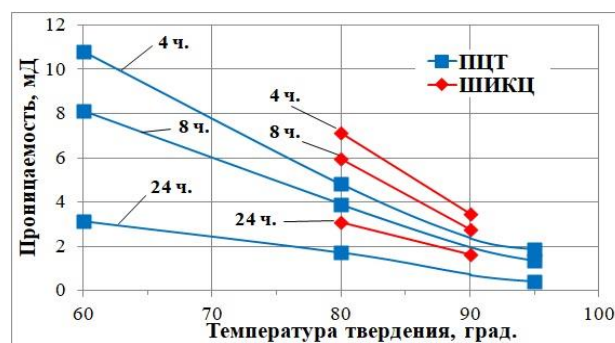


Рисунок 5.11 – Влияние температуры твердения на проницаемость камня (ПЦТ: ПЦТ I-G СС-1+1% ДР+0,5% ГБ+6% ГПС; ШИКЦ: ШПЦС-200+35 % ИВС)

Для оценки деформационных изменений твердеющей тампонажной смеси (усадки или расширения) использовались кольца Ле-Шателье. Исследования проводились при температуре 100°С после 48 часов твердения и показали отсутствие деформаций камня после обработки тампонажной смеси расширяющей добавкой ДР-100 в концентрации 1 % (таблица 5.18).

Таблица 5.18 – Исследование деформационных изменений цементного камня при 100°С

Состав тампонажной смеси	Деформация «раствор-камень» в % от концентрации ДР-100			
	0	0,5 %	1,0 %	1,5 %
1	2	3	4	5
ПЦТ I-G СС-1+0,5 % газблока+6 % ГПС	-4,0	-1,8	0	+1,2

На основании проведенных исследований [47, 52] сделаны следующие выводы.

1. Разработан состав облегченной тампонажной смеси на основе сульфатостойкого портландцемента ПЦТ I-G СС-1 (вяжущий материал), обработанного 0,5 % синтетическим сульфированным полимером – газблоком (ТУ 2458-055-40912231-2009), 1 % расширяющей

добавкой – ДР-100 (ТУ 2458-077-97457491-2012) и 6 % гранулированным пеностеклом (ООО «ТИГИ Крамер») при водосмесевом отношении (В/С) 0,52.

2. Установлено, что параметры тампонажной смеси и камня соответствуют требованиям ГОСТ 26798.2-96 и позволяют использовать ее в агрессивных и высокопроницаемых средах.

3. Установлено, что тампонажная смесь формирует камень с устойчивым фазовым составом за счет нормированного минералогического состава клинкера, снижающего вероятность образования этtringита, и пониженной основности продуктов твердения за счет связывания гидроксида кальция диоксидом кремния.

5.4 Исследование коррозионной стойкости камня облегченной тампонажной смеси

В результате проведенных исследований [46, 103, 239] оценена коррозионная стойкость цемента марки ПЦТ I-G СС-1 без добавок (В/С=0,44) и с добавками реагента газблок в концентрациях 0,3; 0,5; 0,6 и 0,8 % (В/С=0,45). Технологические параметры тампонажных смесей представлены в таблице 5.11. Исследования проведены в нефти месторождения имени А. Алабушина (таблица 3.27), насыщенной в герметичной установке H_2S . Результаты исследований прочности цементного камня представлены в таблице 5.19 и на рисунках 5.12 и 5.13, коэффициентов коррозионной стойкости – в таблице 5.20.

Таблица 5.19 – Результаты исследований прочности цементного камня

№ п/п	Состав тампонажной смеси	Прочность цементного камня, МПа					
		через двое суток		через 1 месяц	через 3 месяца	через 6 месяцев	
		при изгибе	на сжатие	на сжатие	на сжатие	при изгибе	на сжатие
1	2	3	4	5	6	7	8
1	ПЦТ I-G СС-1	9,2	21,4	27,0	29,7	12,5	32,4
2	ПЦТ I-G СС-1 + + 0,3 % газблока	10,4	27,0	34,8	39,8	10,6	31,0
3	ПЦТ I-G СС-1 + + 0,5 % газблока	10,9	28,3	37,2	38,9	13,5	44,0
4	ПЦТ I-G СС-1 + + 0,6 % газблока	12,0	26,7	21,8	21,0	12,8	23,0
5	ПЦТ I-G СС-1 + + 0,8 % газблока	9,8	24,1	27,2	31,3	14,1	46,2
6	ПЦТ I-G СС-1 + + 0,8 % газблока + + 10 % Карбон Био AS	10,8	24,3	40,2	37,5	9,6	35,6

Результаты исследований (таблица 5.19 и рисунки 5.12 и 5.13) показывают, что наибольшей начальной прочностью на сжатие (2-е сут.) обладают тампонажные смеси цемента ПЦТ I-G СС-1 с добавками (в порядке убывания) [46, 103]: 0,5; 0,3 и 0,6 % газблока, при изгибе

– 0,6; 0,5 и 0,8 % газблока с 10 % Карбон Био AS. При оценке прочности через 6 месяцев картина кардинально меняется. Наибольшая прочность на сжатие (6 мес.) наблюдается у тампонажных смесей цемента ПЦТ I-G CC-1 с добавками (в порядке убывания) [46, 103]: 0,8; 0,5 и 0,8 % газблока с 10 % Карбон Био AS, при изгибе – 0,8; 0,5 и 0,6 % газблока. В результате выявлено, что наибольшей прочностью по истечении 6 месяцев в среде сероводорода обладает цемент ПЦТ I-G CC-1 с добавками 0,5 и 0,8 % газблока.

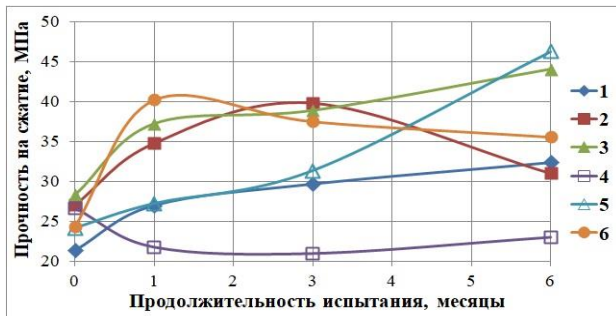


Рисунок 5.12 – Прочность цементного камня

на сжатие в нефти, насыщенной H_2S

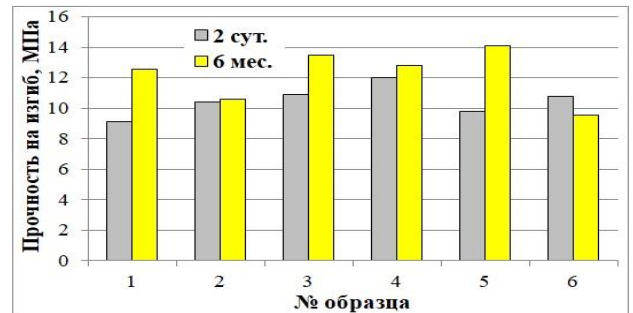


Рисунок 5.13 – Прочность цементного камня

при изгибе в нефти, насыщенной H_2S

(1-ПЦТ I-G CC-1; 2-ПЦТ I-G CC-1 + 0,3 % газблока; 3-ПЦТ I-G CC-1 + 0,5 % газблока;

4-ПЦТ I-G CC-1 + 0,6 % газблока; 5-ПЦТ I-G CC-1 + 0,8 % газблока;

6-ПЦТ I-G CC-1 + 0,8 % газблока + 10 % Карбон Био AS)

Таблица 5.20 – Результаты исследований коэффициентов коррозионной стойкости

№ п/п	Состав тампонажной смеси	Коэффициент коррозионной стойкости (ККС) через			
		1 месяц (ККС ₁)		6 месяцев (ККС ₆)	
		на сжатие	на сжатие	при изгибе	на сжатие
1	2	3	4	5	6
1	ПЦТ I-G CC-1	1,06	1,06	1,07	1,08
2	ПЦТ I-G CC-1 + 0,3 % газблока	1,02	0,98	0,89	0,93
3	ПЦТ I-G CC-1 + 0,5 % газблока	1,15	1,15	1,06	1,13
4	ПЦТ I-G CC-1 + 0,6 % газблока	0,85	0,86	0,79	0,83
5	ПЦТ I-G CC-1 + 0,8 % газблока	1,13	1,13	1,05	1,12
6	ПЦТ I-G CC-1 + 0,8 % газблока + + 10 % Карбон Био AS	1,03	1,00	0,90	0,95

Анализ рисунка 5.12 показывает, что цементный камень тампонажных смесей 2 и 6 (кривые 2 и 6) вначале интенсивно набрал прочность с последующим ее снижением. Это связано с начальным уплотнением образующейся структуры камня и его упрочнению с последующим расширением продуктов коррозии, которое привело к разрушению камня, т. е. снижению его прочности. Снижение прочности камня тампонажной смеси 4 на рисунке 5.12 обусловлено отсутствием начальной структурной прочности тампонажного камня, которая не успела окончательно сформироваться. В результате через рыхлую структуру, представленную крупными каналами, внутрь цементного камня проникла агрессивная жидкость, находящаяся в герметичной установке и содержащая H_2S , которая резко снизила прочностные характеристики образца 4 (рисунок 5.12). Наибольшей прочностью обладает цементный камень тампонажных

смесей базового цемента с добавками 0,8 и 0,5 % газблока и «чистого» ПЦТ I-G СС-1 без добавок, наименьшей – при концентрациях 0,3 и 0,6 % газоблокатора. Практически аналогичные выводы следуют из анализа ККС₆ (таблица 5.20), которые свидетельствуют о наибольшей коррозионной стойкости цементного камня тампонажных смесей базового цемента с добавками 0,5 и 0,8 % газблока и «чистого» ПЦТ I-G СС-1 без добавок. В итоге, установлено, что цемент марки ПЦТ I-G СС-1 обладает коррозионной стойкостью к сероводородной агрессии. Добавки 0,5 и 0,8 % газблока в наибольшей степени повышают коррозионную стойкость цемента ПЦТ I-G СС-1, но при концентрации 0,5 % камень набирает прочность более интенсивно и имеет больший ККС.

Для подтверждения полученных результатов проведены аналогичные исследования при концентрации газблока 0,3; 0,5 и 0,8 % [45, 48]. Отдельные образцы после контакта с H₂S точечно почернели из-за образования небольшого количества сульфида железа. Результаты исследований представлены в таблице 5.21 и на рисунке 5.14.

Результаты исследований (таблица 5.21 и рисунок 5.14) [45, 48] согласуются с предыдущими экспериментами [46] и показывают, что с увеличением концентрации газблока по сравнению с базовым цементом наблюдается повышение прочности камня на 30 % и коэффициента коррозионной стойкости на 10 % (за исключением концентрации 0,3 %).

Таблица 5.21 – Результаты исследований прочности цементного камня и ККС

№ п/п	Состав тампонажной смеси	Прочность на сжатие, МПа		ККС через 6 месяцев (ККС ₆)
		через двое суток	через 6 месяцев	
1	2	3	4	5
1	ПЦТ I-G СС-1	21,6	32,2	1,03
2	ПЦТ I-G СС-1 + 0,3 % газблока	26,9	33,1	0,88
3	ПЦТ I-G СС-1 + 0,5 % газблока	28,1	43,9	1,12
4	ПЦТ I-G СС-1 + 0,8 % газблока	29,0	46,3	1,11

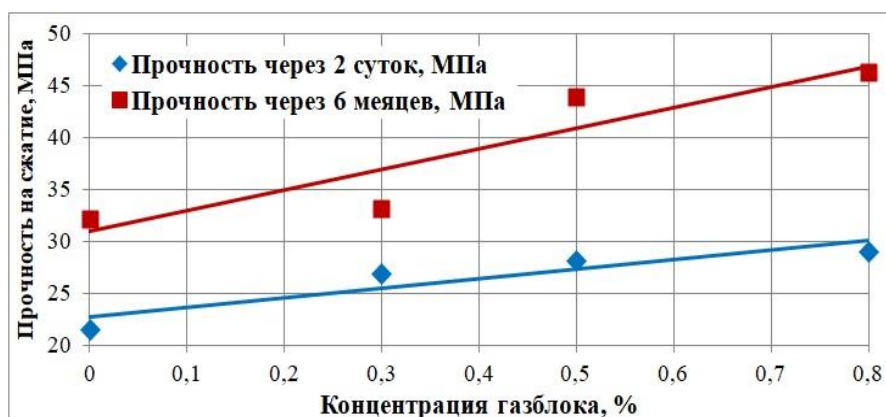


Рисунок 5.14 – Зависимость прочности цементного камня на сжатие от концентрации газблока в нефти, насыщенной сероводородом

Коррозия высокоосновных гидросиликатов кальция, содержащихся в портландцементе, в средах H₂S и H₂CO₃ вызывает диссоциацию кислот с образованием малорастворимых CaS и

CaCO_3 , которые уплотняют структуру порового пространства, но с продвижением фронта коррозии pH поровой жидкости снижается, что приводит к их растворению. В этих условиях ни один из ионов системы не будет проникать за фронт коррозии [1].

Газблок (сульфированный полимер) по своей химической природе нейтрален по отношению к сероводороду, т. к. содержит в своем составе оксиды серы, исключающие реакции окисления с H_2S . В результате поровое пространство тампонажного камня в зоне реакции будет занято инертным материалом и будет препятствовать диффузионному проникновению агрессивных компонентов вглубь камня. Кроме этого, газблок, являясь органическим полимером, адсорбируется на поверхности кристаллов новообразований, в результате чего образуется защитная оболочка, затрудняющая доступ агрессивных агентов к элементам структуры цементного камня.

Аналогичные исследования по оценке коррозионной стойкости цементного камня проведены с разработанной облегченной тампонажной смесью (таблица 5.16). По истечении 12-36 месяцев образцы после воздействия коррозионно-активных сред незначительно потемнели, что объясняется присутствием некоторого количества ферритных фаз в сульфатостойком портландцементе и коррозионной устойчивостью камня к агрессивной нефти (таблица 3.27), насыщенной в герметичной установке сероводородом. Результаты исследований прочности цементного камня во времени (3, 6, 9, 12, 24 и 36 месяцев) в агрессивной среде [50] представлены в таблице 5.22 и на рисунках 5.15-5.17, коэффициентов коррозионной стойкости – в таблице 5.23.

Таблица 5.22 – Результаты исследований прочности цементного камня

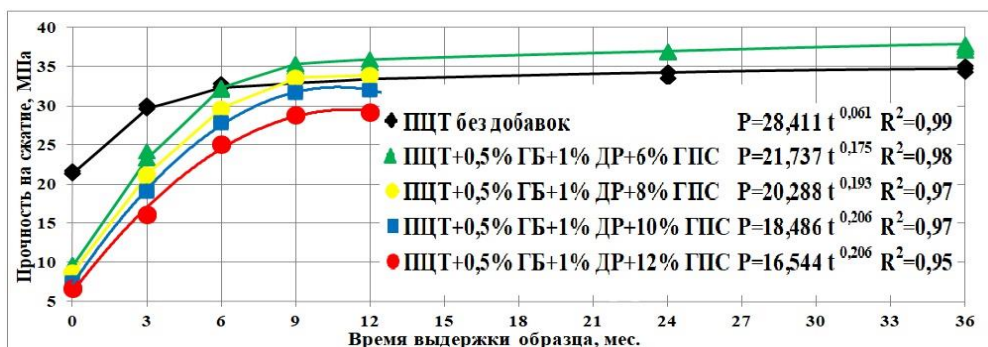
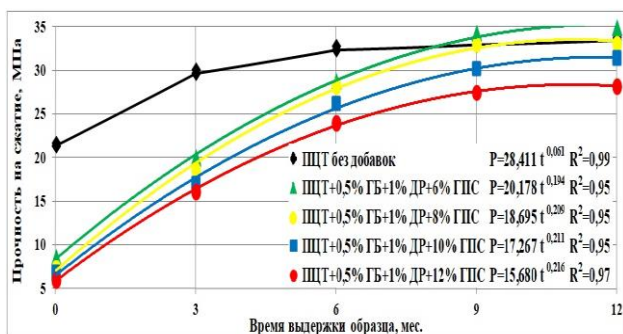
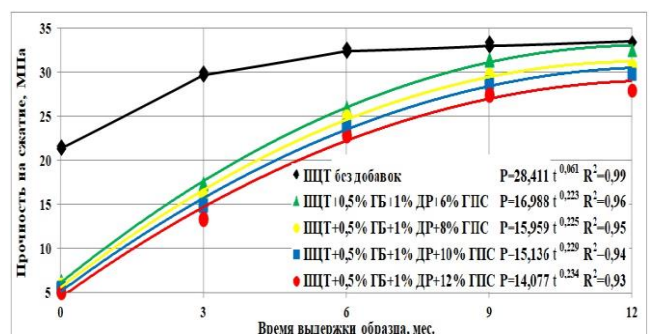
№ п/п	Состав раствора (смеси)	Размеры и концентрации ГПС,		Прочность на сжатие (МПа) через						
		мкм	%	двое суток	3 месяца	6 месяцев	9 месяцев	12 месяцев	24 месяца	36 месяцев
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
1	ПЦТ I-G СС-1	–	–	21,4	29,7	32,4	33,0	33,5	34,2	34,8
2	ПЦТ I-G СС-1 + 0,5% ГБ (В/С=0,45)	–	–	28,3	38,9	44,0	44,5	45,0	–	–
3	ПЦТ I-G СС-1 + 0,5 % ГБ + 1 % ДР + ГПС (В/С=0,52)	0,1-0,3	6	9,6	23,3	32,3	35,3	35,9	36,9	37,8
			8	8,6	21,0	29,6	33,5	33,9	–	–
			10	7,4	19,1	27,8	31,7	32,0	–	–
			12	6,7	16,1	25,1	28,9	29,2	–	–
		0,25-0,5	6	8,6	20,0	28,8	34,3	35,0	–	–
			8	7,4	18,6	28,2	33,0	33,1	–	–
			10	6,8	17,0	26,2	30,2	31,4	–	–
			12	6,0	16,1	24,0	27,5	28,2	–	–
		0,5-1,0	6	6,3	17,4	26,0	31,5	32,6	–	–
			8	5,9	16,0	25,0	29,7	30,8	–	–
			10	5,5	14,9	23,9	28,8	29,8	–	–
			12	5,0	13,4	22,9	27,5	28,0	–	–

Примечание. ГБ - газблок; ДР - добавка расширяющая; ГПС - гранулированное пеностекло.

Таблица 5.23 – Результаты исследований коэффициентов коррозионной стойкости (ККС)

№ п/п	Состав раствора (смеси)	ГПС, мкм	ГПС, %	ККС через 6 месяцев (ККС ₆)	ККС через 12 месяцев (ККС ₁₂)	ККС через 24 месяцев (ККС ₂₄)	ККС через 36 месяцев (ККС ₃₆)
1	2	3	4	5	6	7	8
1	ПЦТ I-G СС-1	–	–	1,08	1,07	0,97	0,91
2	ПЦТ I-G СС-1 + 0,5% ГБ (В/С=0,45)	–	–	1,13	1,12	–	–
3	ПЦТ I-G СС-1 + 0,5 % ГБ + 1 % ДР + ГПС (В/С=0,52)	0,1-0,3	6	1,07	1,07	0,99	0,97
			8	1,06	1,06	–	–
			10	1,06	1,02	–	–
			12	1,05	1,01	–	–
		0,25-0,5	6	1,04	1,04	–	–
			8	1,03	1,03	–	–
			10	1,02	1,00	–	–
			12	1,01	0,98	–	–
		0,5-1,0	6	0,98	0,97	–	–
			8	0,97	0,95	–	–
			10	0,97	0,93	–	–
			12	0,97	0,91	–	–

Анализ таблицы 5.22 и рисунков 5.16-5.18 показывает, что наибольшей начальной прочностью на сжатие (2 суток) обладают (в порядке убывания): базовый цемент с 0,5 % газблока (ГБ) и без добавок, облегченные тампонажные смеси (ПЦТ I-G СС-1 + 0,5 % ГБ + 1 % ДР) с добавками 6 и 8 % ГПС (0,1-0,3 и 0,25-0,5 мкм).

Рисунок 5.15 – Прочность камня Р (ПЦТ I-G СС-1+0,5 % ГБ+1 % ДР+ГПС) на сжатие в нефти, насыщенной H₂S, во времени t (ГПС 0,1-0,3 мкм)Рисунок 5.16 – Прочность камня Р (ПЦТ I-G СС-1+0,5 % ГБ+1 % ДР+ГПС) на сжатие в нефти, насыщенной H₂S, во времени t (ГПС 0,25-0,5 мкм)Рисунок 5.17 – Прочность камня Р (ПЦТ I-G СС-1+0,5 % ГБ+1 % ДР+ГПС) на сжатие в нефти, насыщенной H₂S, во времени t (ГПС 0,5-1,0 мкм)

Для рецептур с пеностеклом (рисунки 5.15-5.17) доверительный интервал для оценки прочности камня с надежностью 0,99 имеет вид ($\bar{P}-0,3$; $\bar{P}+0,3$), где \bar{P} – средняя прочность цементного камня на сжатие через 3, 6, 9, 12, 24, 36 месяцев твердения, МПа.

При оценке прочности через 12 месяцев картина меняется. Отмечается превышение прочности цементного камня облегченных тампонажных смесей с ГПС в концентрациях 6 и 8 % (0,1-0,3 и 0,25-0,5 мкм) над прочностью ПЦТ I-G СС-1 без добавок. При остальных концентрациях и размерах ГПС наблюдается сближение величин прочности цементного камня облегченных тампонажных смесей и «чистого» ПЦТ I-G СС-1. Это объясняется обработкой тампонажной смеси ГПС (SiO_2) и газблоком, в результате чего снижается основность продуктов твердения и проницаемость камня, а, следовательно, коррозионное влияние агрессивных сред [1, 29-31, 33, 35, 64, 65, 67, 200, 204 и др.]. Аналогичные выводы следуют из анализа ККС_{12} (таблица 5.23) [50]. Через 36 месяцев прочность цементного камня «чистого» ПЦТ I-G СС-1 и облегченной тампонажной смеси (ПЦТ I-G СС-1 + 0,5 % газблок + 1 % ДР + 6 % ГПС 0,1-0,3 мкм) увеличивается до 34,8 и 37,8 МПа (таблица 5.22), коэффициент коррозионной стойкости уменьшается до 0,91 и 0,97 соответственно (таблица 5.23).

Изменение коэффициентов коррозионной стойкости (ККС_{12}) при увеличении концентрации и размеров ГПС представлено на рисунке 5.18.

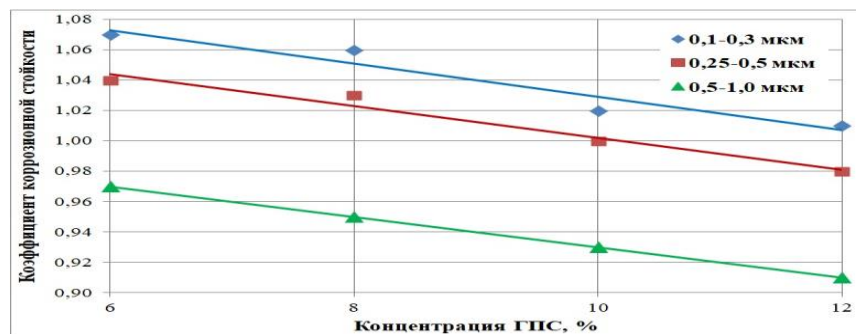


Рисунок 5.18 – Коэффициенты коррозионной стойкости (ККС_{12}) камня (ПЦТ I-G СС-1+0,5 % газблока+1 % ДР+ГПС) в нефти, насыщенной H_2S

Анализ рисунка 5.18 свидетельствует о незначительном уменьшении ККС_{12} на 6 и 11 % при увеличении концентрации (6-12 %) и размера частиц (0,1-1,0 мкм) ГПС соответственно. В результате, чем меньше размер гранул, тем больше удельная поверхность и активнее взаимодействие ГПС с щелочной средой, т. е. увеличивается реакционная поверхность.

В результате проведенных исследований установлено, что наибольшей стойкостью к сероводородной агрессии из протестированных тампонажных смесей обладает цемент ПЦТ I-G СС-1, обработанный 0,5 % газблока, 1 % ДР с добавкой 6 % ГПС (0,1-0,3 мкм). Разработанная тампонажная смесь обладает пониженной плотностью (1670 кг/м^3) и формирует коррозионностойкий цементный камень ($\text{ККС}_{36}=0,97$), что позволяет использовать ее при цементировании высокопроницаемых горных пород, вмещающих сероводород [50].

5.5 Изучение физико-механических свойств коррозионностойкого цементного камня

С целью определения физико-механических свойств коррозионностойкого цементного камня разработанной облегченной тампонажной смеси проведены эксперименты в центре по исследованию керна ФГБОУ ВО «УГТУ». Исследования проводились с ПЦТ I-G CC-1 без добавок ($V/C=0,44$) и с добавками газблока в концентрациях 0,3; 0,5 и 0,8 % ($V/C=0,45$) [45, 48]. Для проведения экспериментов из стандартных кубиков (ГОСТ 26798.2-96) высверлены образцы для экспериментов (рисунок 5.19) с помощью станка Dayton 17 Drill Press (рисунок 2.10). Исследования пористости и проницаемости цементного камня проводились на анализаторе газопроницаемости и пористости ПИК-ПП (рисунок 2.11). Результаты исследований представлены в таблице 5.24 и на рисунках 5.20, 5.21.



Рисунок 5.19 – Высверленные образцы для экспериментов

Таблица 5.24 – Пористость и проницаемость цементного камня

№ п/п	Состав тампонажной смеси	Пористость, %	Проницаемость, мД	
			по воздуху	по гелию
1	2	3	4	5
1	ПЦТ I-G CC-1	37,5	0,90	0,76
2	ПЦТ I-G CC-1 + 0,3 % газблока	33,8	0,52	0,42
3	ПЦТ I-G CC-1 + 0,5 % газблока	31,1	0,48	0,39
4	ПЦТ I-G CC-1 + 0,8 % газблока	29,1	0,39	0,31

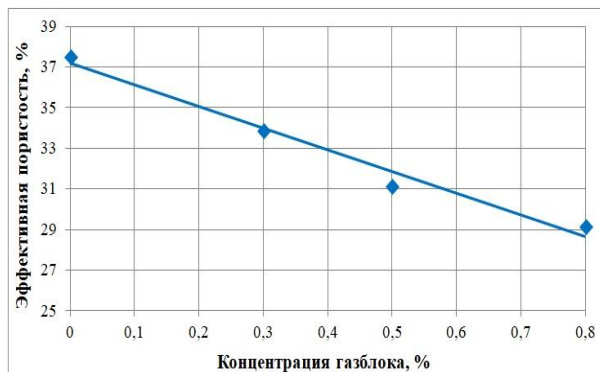


Рисунок 5.20 – Зависимость пористости цементного камня от концентрации газблока

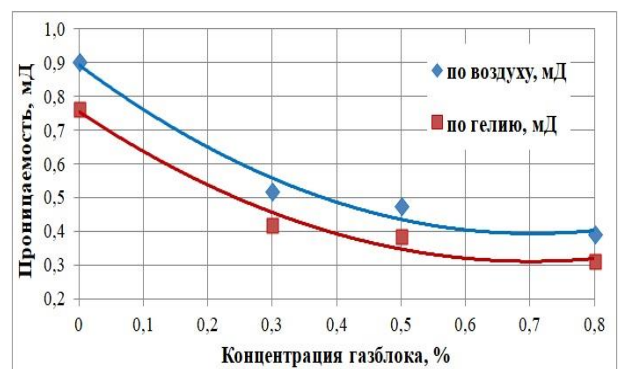


Рисунок 5.21 – Зависимость проницаемости цементного камня от концентрации газблока

Результаты исследований (таблица 5.24 и рисунки 5.20, 5.21) свидетельствуют о пониженной пористости и проницаемости цементного камня тампонажных смесей, обработанных газблоком, что положительно влияет на его коррозионную стойкость [1, 29-31, 33, 35, 64, 65, 67, 200, 204 и др.]. В результате установлено, что увеличение концентрации газблока (0,3; 0,5 и 0,8 %) уменьшает пористость и проницаемость цементного камня на 16 и 50 % соответственно по сравнению с базовым цементом.

С целью оценки взаимосвязи прочности цементного камня и скорости прохождения упругих акустических волн экспериментально определено время прохождения продольных и поперечных волн с помощью прибора Ультразвук (рисунок 2.12) через исследуемые образцы. Результаты исследований представлены в таблице 5.25 и на рисунке 5.22.

Таблица 5.25 – Время прохождения продольных и поперечных волн

№ п/п	Состав тампонажной смеси	Продольное время, мкс	Поперечное время, мкс
1	2	3	4
1	ПЦТ I-G СС-1	9,7	14,8
2	ПЦТ I-G СС-1 + 0,3 % газблока	9,6	14,1
3	ПЦТ I-G СС-1 + 0,5 % газблока	9,3	13,9
4	ПЦТ I-G СС-1 + 0,8 % газблока	9,3	13,5

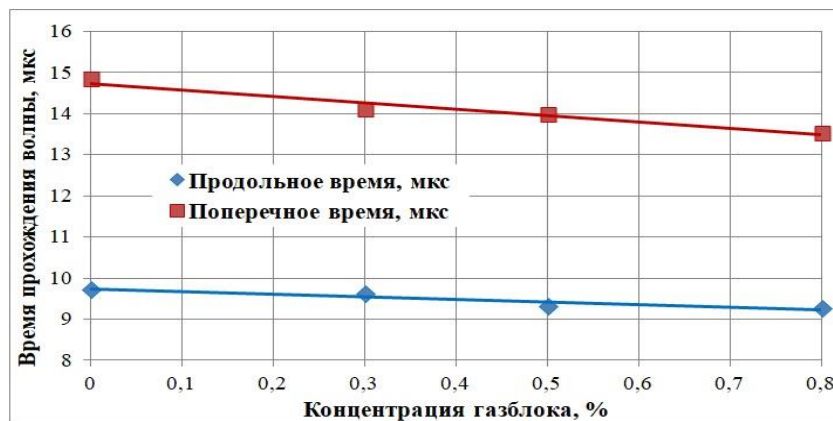


Рисунок 5.22 – Зависимость времени прохождения волн от концентрации газблока

Результаты исследований (таблица 5.25 и рисунок 5.23) показывают, что с увеличением прочности камня на 30 % (таблица 5.21, рисунок 5.14) уменьшается (незначительно) время движения волн в продольном и поперечном направлениях в среднем на 3 и 7 % соответственно по сравнению с базовым цементом.

На основании проведенных экспериментов (таблица 5.25 и рисунок 5.23) с помощью зависимостей (1.17)-(1.22) [211] рассчитаны параметры исследуемых образцов, представленные в таблице 5.26. Анализ полученных результатов показывает, что с увеличением концентрации газблока уменьшается коэффициент Пуассона на 16 % и увеличиваются скорости распространения продольных (на 4 %) и поперечных (на 15 %) волн, модулей Юнга, сдвига и всестороннего сжатия на 21, 23 и 14 % соответственно по сравнению с цементом ПЦТ I-G СС-1 без добавок (таблица 5.26).

Таблица 5.26 – Результаты расчетов по акустическим свойствам образцов

№ п/п	Состав тампонажной смеси	Скорости распространения волн, м/с		Коэффициент Пуассона	Модули, ГПа			Сжимаемость
		продольных	поперечных		Юнга	сдвига	всестороннего сжатия	
1	2	3	4	5	6	7	8	9
1	ПЦТ I-G СС-1	3120	1890	0,15	13,1	6,2	4,9	0,2
2	ПЦТ I-G СС-1 + + 0,3 % газблока	3240	2050	0,13	15,2	7,1	5,5	0,2
3	ПЦТ I-G СС-1 + + 0,5 % газблока	3260	2150	0,13	15,5	7,2	5,5	0,2
4	ПЦТ I-G СС-1 + + 0,8 % газблока	3270	2330	0,12	16,9	8,6	5,7	0,2

Дополнительно оценено удельное электрическое сопротивление (УЭС) образцов (рисунок 5.19), насыщенных хлоридом натрия, с помощью прибора ПетроОм (рисунок 2.13). Результаты исследований и расчетов [211] представлены в таблице 5.27 и на рисунке 5.23.

Таблица 5.27 – Результаты исследований УЭС образцов

№ п/п	Состав тампонажной смеси	Пористость, %	Проницаемость по гелию, мД	Сопротивление образца, Ом	Нулевое сопротивление, Ом	УЭС раствора, Ом*м	УЭС образца, Ом*м
1	2	3	4	5	6	7	8
1	ПЦТ I-G СС-1	37,5	0,76	1,2	0,1	0,1	2
2	ПЦТ I-G СС-1 + + 0,3 % газблока	33,8	0,42	1,8			4
3	ПЦТ I-G СС-1 + + 0,5 % газблока	31,1	0,39	4,6			10
4	ПЦТ I-G СС-1 + + 0,8 % газблока	29,1	0,31	10,5			22

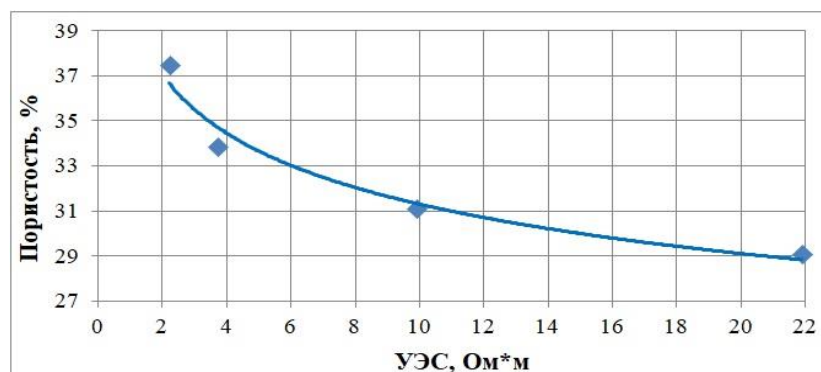


Рисунок 5.23 – Зависимость УЭС образцов от пористости цементного камня

Результаты исследований (таблица 5.27, рисунок 5.23) показывают, что увеличение концентрации газблока снижает пористость на 16 % икратно повышает УЭС образцов (500 %) по сравнению с базовым цементом.

Оценена прочность на сжатие образцов (рисунок 5.24), насыщенных хлоридом натрия при определении УЭС. Результаты испытаний представлены в таблице 5.28 и на рисунке 5.25.

Таблица 5.28 – Прочность на сжатие экспериментальных образцов, насыщенных NaCl

№ п/п	Состав тампонажной смеси	Прочность на сжатие экспериментальных образцов, насыщенных хлоридом натрия, МПа
1	2	3
1	ПЦТ I-G СС-1	26,4
2	ПЦТ I-G СС-1 + 0,3 % газблока	46,3
3	ПЦТ I-G СС-1 + 0,5 % газблока	48,7
4	ПЦТ I-G СС-1 + 0,8 % газблока	50,1

Анализ результатов исследований (таблица 5.28 и рисунок 5.25) показывает, что с увеличением концентрации газблока прочность на сжатие образцов увеличивается на 83 % по сравнению с цементом ПЦТ I-G СС-1 без добавок. При этом прочность на сжатие исследуемых образцов превышает прочность стандартных «кубиков» (таблица 5.11), что обусловлено увеличением степени гидратации вследствие насыщения образцов (рисунок 5.19) хлоридом натрия при определении УЭС.



Рисунок 5.24 – Экспериментальные образцы, насыщенные NaCl, после оценки прочности на сжатие

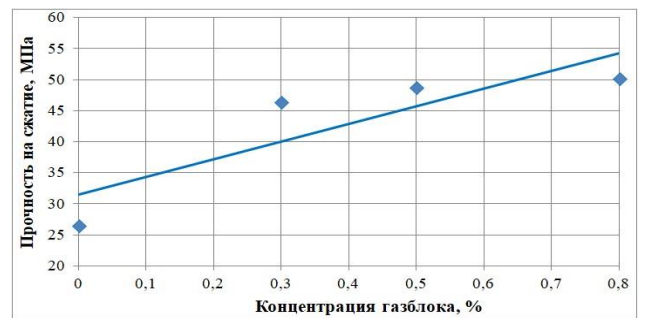


Рисунок 5.25 – Зависимость прочности на сжатие экспериментальных образцов, насыщенных NaCl, от концентрации газблока

Для оценки влияния дисперсности (0,1-0,3; 0,25-0,5 и 0,5-1,0 мкм) и концентрации (6, 8, 10 и 12 %) пеностекла на физико-механические свойства цементного камня в центре по исследованию керн ФГБОУ ВО «УГТУ» проведены исследования [51]. Результаты исследований пористости и проницаемости цементного камня представлены в таблице 5.29 и на рисунках 5.26-5.28.

Таблица 5.29 – Пористость и проницаемость цементного камня

№ п/п	Состав тампонажной смеси	Концентрация ГПС, %	Пористость, %	Проницаемость, мД	
				по воздуху	по гелию
1	2	3	4	5	6
1	ПЦТ I-G СС-1 (В/С=0,44)	-	37,5	0,90	0,76
2	ПЦТ I-G СС-1+0,5% ГБ (В/С=0,45)	-	31,1	0,48	0,39
3	ПЦТ I-G СС-1+0,5 % ГБ+ 1 % ДР+ГПС (0,1-0,3 мкм) (В/С=0,52)	6	42,2	1,27	0,81
4		8	42,8	1,76	1,08
5		10	43,2	2,39	1,41
6		12	45,2	3,04	1,90
7	ПЦТ I-G СС-1+0,5 % ГБ+ 1 % ДР+ГПС (0,25-0,5 мкм) (В/С=0,52)	6	42,8	1,59	0,97
8		8	43,4	2,02	1,25
9		10	43,5	2,64	1,58
10		12	46,7	3,07	2,00

Продолжение таблицы 5.29

1	2	3	4	5	6
11	ПЦТ I-G CC-1+0,5 % ГБ+ 1 % ДР+ГПС (0,5-1,0 мкм) (B/C=0,52)	6	43,4	4,11	2,36
12		8	44,1	4,15	2,59
13		10	44,5	4,19	2,75
14		12	46,8	4,32	2,95

Примечание. ГБ - газблок; ДР - добавка расширяющая; ГПС - гранулированное пеностекло.

Анализ экспериментальных данных (таблица 5.29 и рисунки 5.26-5.28) показывает, что цементный камень тампонажной смеси, содержащей пеностекло, обладает относительно малой пористостью и проницаемостью, несколько превышающей параметры базового цемента. В результате проведенных исследований выявлено, что с повышением концентрации ГПС с 6 до 12 % (при одинаковой дисперсности) пористость и проницаемость увеличиваются на 8 и 58 % соответственно. Уменьшение дисперсности с 0,25-0,5 до 0,1-0,3 мкм при одинаковой концентрации пеностекла увеличивает пористость и проницаемость на 2 и 13 % соответственно. Повышение размеров ГПС с 0,1-0,3 до 0,5-1,0 мкм увеличивает пористость на 4 %, а проницаемость на 120 %, что обусловлено разрушением части капсул пеностекла при создании перепада давления в образце при проведении исследований.

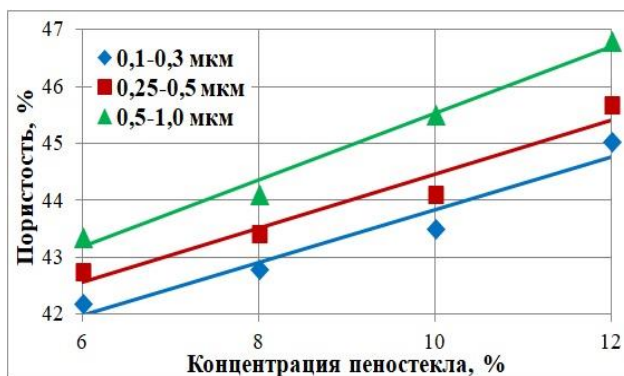


Рисунок 5.26 – Зависимость пористости цементного камня от дисперсности и концентрации пеностекла

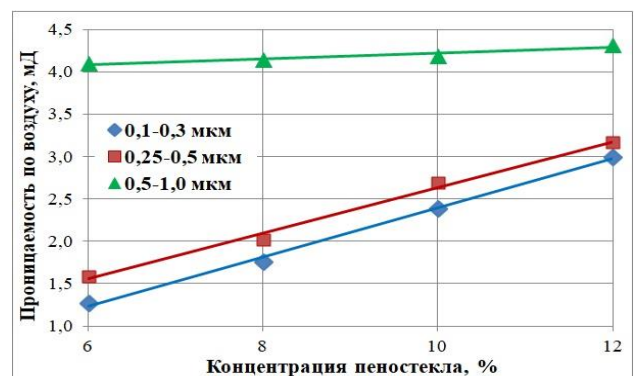


Рисунок 5.27 – Зависимость проницаемости цементного камня по воздуху от дисперсности и концентрации пеностекла

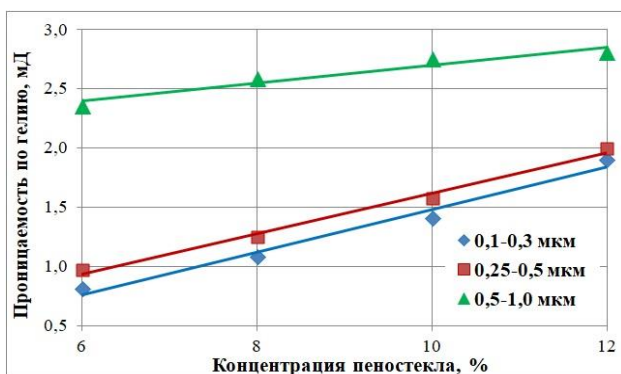


Рисунок 5.28 – Зависимость проницаемости цементного камня по гелию от дисперсности и концентрации пеностекла

Основным результатом работ по креплению скважин является качественная изоляция (герметизация) заколонного пространства. Под качественным цементированием скважины понимается герметичность всего зацементированного заколонного пространства тампонажным

раствором, затвердевающим в безусадочный камень, который в течение всего заданного времени не приводит бы к нарушению герметичности этого пространства [30, 66]. Однако с течением времени цементный камень подвержен коррозионным процессам, приводящим к его разрушению и нарушению герметичности зацементированного за колонного пространства. Поэтому цементный камень должен быть непроницаемым, но таких тел не существует. Следовательно, необходимо утвердить нормы проницаемости тампонажного камня. Например, А. И. Булатов рекомендовал установить норму проницаемости цементного камня, равную $2 \cdot 10^{-15} \text{ м}^2$ ($\approx 2 \text{ мД}$). Действительно, проницаемость характеризует сопротивляемость материала проникновению жидкостей (газов) и поэтому является одним из важнейших параметров камня. Однако технические условия на цемент не предусматривают его проверки на проницаемость.

Для оценки влияния температуры и времени твердения на проницаемость камня проведены эксперименты с облегченной тампонажной смесью (ПЦТ I-G СС-1+0,5 % газблока + 1 % ДР + 6 % ГПС 0,1-0,3 мкм) при водосмесевом отношении 0,52. Результаты исследований представлены в таблице 5.30 и на рисунках 5.29, 5.30.

Таблица 5.30 – Результаты исследований проницаемости цементного камня

Температура твердения, °С	Проницаемость цементного камня (мД) при времени твердения												
	в часах				в сутках								
	4	8	24	48	3	20	31	40	90	150	180	270	360
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
25	32,52	15,94	3,87	0,81	0,71	0,49	0,43	0,40	0,31	0,27	0,26	0,28	0,30
60	10,82	8,12	3,12	0,75	-	-	-	-	-	-	-	-	-
80	4,81	3,90	1,71	0,54	-	-	-	-	-	-	-	-	-
95	1,87	1,32	0,42	0,36	-	-	-	-	-	-	-	-	-

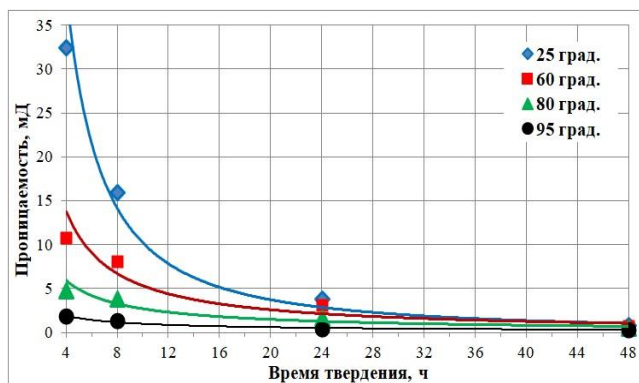


Рисунок 5.29 – Зависимость проницаемости цементного камня (4-48 часов) от температуры и времени твердения (ПЦТ I-G СС-1+0,5 % газблока+1 % ДР+6 % ГПС)

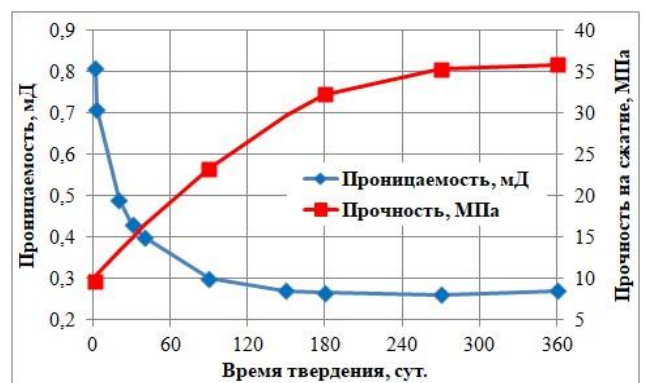


Рисунок 5.30 – Зависимость проницаемости и прочности цементного камня (2-360 сут.) от времени твердения (ПЦТ I-G СС-1+0,5 % газблока+1 % ДР+6 % ГПС)

Анализ результатов исследований (рисунок 5.29) показывает, что при повышении температуры с 25 до 95°С проницаемость уменьшается, т. к. цемент гидратируется быстрее. Аналогичные выводы сделаны в работе [30], в которой указывается, что температура влияет на проницаемость гораздо сильнее, чем давление. С увеличением времени твердения с 4 до 48

часов по мере углубления гидратации проницаемость цементных образцов значительно снижается. Дальнейшее увеличение времени твердения с 2 до 270 суток (рисунок 5.30) сопровождается снижением проницаемости и повышением прочности камня. В период с 270 до 360 суток наблюдается незначительный рост проницаемости и замедление повышения прочности (рисунок 5.31). В итоге, с повышением времени твердения прочность увеличивается, а проницаемость уменьшается, но вскоре камень начнет «стареть» и прочность будет снижаться, а проницаемость увеличиваться, что подтверждается исследованиями [30, 66 и др.].

Для оценки взаимосвязи прочности камня и времени прохождения упругих акустических волн через образцы проведены исследования, результаты которых представлены в таблице 5.31 и на рисунках 5.31, 5.32. Анализ результатов экспериментов свидетельствует о незначительном повышении времени движения продольных и поперечных волн в цементном камне (в среднем на 5 %) при увеличении размера частиц и концентрации ГПС.

Таблица 5.31 – Время прохождения волн в цементном камне

№ п/п	Состав тампонажной смеси (В/С=0,52)	Концентрация пеностекла, %	Время прохождения волн, мкс	
			продольное	поперечное
1	2	3	4	5
1	ПЦТ I-G СС-1+ 0,5 % ГБ+1 % ДР+ ГПС (0,1-0,3 мкм)	6	21,8	24,7
2		8	22,2	24,8
3		10	22,4	25,1
4		12	22,9	25,6
5	ПЦТ I-G СС-1+ 0,5 % ГБ+1 % ДР+ ГПС (0,25-0,50 мкм)	6	22,4	25,1
6		8	22,6	25,3
7		10	23,1	25,6
8		12	23,3	26,0
9	ПЦТ I-G СС-1+ 0,5 % ГБ+1 % ДР+ ГПС (0,5-1,0 мкм)	6	22,8	25,4
10		8	23,2	25,7
11		10	23,3	26,0
12		12	23,8	26,4

Примечание. ГБ - газблок; ДР - добавка расширяющая; ГПС - гранулированное пеностекло.

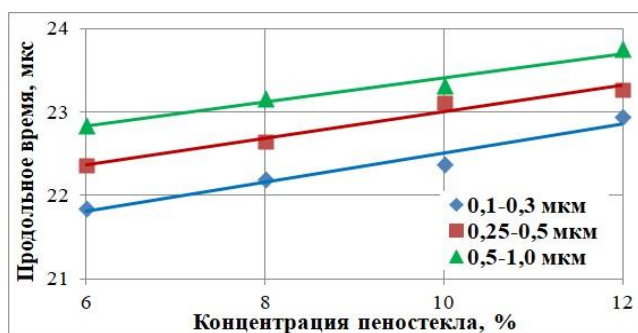


Рисунок 5.31 – Зависимость времени прохождения продольных волн от дисперсности и концентрации ГПС

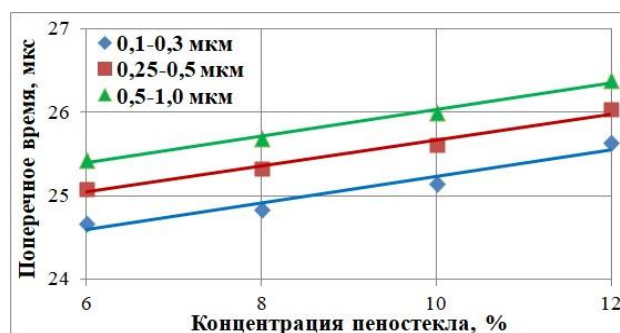


Рисунок 5.32 – Зависимость времени прохождения поперечных волн от дисперсности и концентрации ГПС

Акустические свойства образцов (таблица 5.31) позволили рассчитать физико-механические свойства цементного камня (таблица 5.32) с помощью зависимостей (1.17)-(1.22). Дополнительно оценено УЭС образцов (таблица 5.33 и рисунок 5.33).

Таблица 5.32 – Результаты расчетов по акустическим свойствам образцов

Состав тампоной смеси (В/С=0,52)	Кон- цен- тра- ция ГПС, %	Скорости распространения волн, м/с		Кoeffи- циент Пуассона	Модули, ГПа			Сжима- емость
		продоль- ных	попереч- ных		Юнга	сдвига	всесторон- него сжатия	
1	2	3	4	5	6	7	8	9
ПЦТ I-G СС-1+ 0,5% ГБ+1% ДР+ ГПС (0,1-0,3 мкм)	6	2880	1890	0,42	4,6	2,4	2,0	0,6
	8	2860	1880	0,44	4,1	2,3	1,8	0,6
	10	2840	1840	0,46	3,7	2,3	1,7	0,7
	12	2800	1780	0,49	3,3	2,2	1,5	0,7
ПЦТ I-G СС-1+ 0,5% ГБ+1% ДР+ ГПС (0,25-0,5мкм)	6	2840	1870	0,46	4,3	2,3	1,9	0,6
	8	2810	1840	0,48	3,9	2,2	1,7	0,6
	10	2780	1800	0,49	3,5	2,2	1,6	0,7
	12	2770	1740	0,51	3,1	2,1	1,4	0,7
ПЦТ I-G СС-1+ 0,5% ГБ+1% ДР+ ГПС (0,5-1,0 мкм)	6	2800	1830	0,51	3,8	2,2	1,8	0,6
	8	2780	1800	0,52	3,4	2,2	1,6	0,6
	10	2770	1760	0,53	3,1	2,1	1,4	0,7
	12	2740	1710	0,55	2,8	2,0	1,2	0,7

Примечание. ГБ – газблок; ДР – добавка расширяющая; ГПС - гранулированное пеностекло.

Анализ результатов исследований (таблица 5.32) показывает, что повышение размера частиц и концентрации пеностекла сопровождается увеличением коэффициента Пуассона на 18 %, сжимаемости на 9 % и снижением модулей Юнга, сдвига и всестороннего сжатия на 23, 9 и 20 % соответственно и незначительно скоростей распространения упругих волн (на 5 %). Анализ данных таблицы 5.33 и рисунка 5.33 свидетельствует о повышении пористости на 5 % и понижении УЭС образцов на 40 % с увеличением размера частиц от 0,1-0,3 до 0,5-1,0 мкм и концентрации пеностекла с 6 до 12 %.

Таблица 5.33 – Результаты исследований УЭС образцов

Состав тампоной смеси (В/С=0,52)	Кон- центра- ция, %	Порис- тость, %	Проница- емость по гелию, мД	Сопро- тивление образца, Ом	Нулевое сопротив- ление, Ом	УЭС раствора, Ом•м	УЭС образца, Ом•м
1	2	3	4	5	6	7	8
ПЦТ I-G СС-1+ 0,5 % ГБ+1 % ДР+ ГПС (0,1-0,3 мкм)	6	42,2	0,81	8,8	0,1	0,1	19
	8	42,8	1,08	7,3			16
	10	43,2	1,41	5,7			12
	12	45,2	1,90	4,3			9
ПЦТ I-G СС-1+ 0,5 % ГБ+1 % ДР+ ГПС (0,25-0,5 мкм)	6	42,8	0,97	7,1	0,1	0,1	15
	8	43,4	1,25	6,1			13
	10	43,5	1,58	5,0			11
	12	46,7	2,00	3,9			8
ПЦТ I-G СС-1+ 0,5 % ГБ+1 % ДР+ ГПС (0,5-1,0 мкм)	6	43,4	2,36	5,9	0,1	0,1	13
	8	44,1	2,59	5,2			11
	10	44,5	2,75	4,7			10
	12	46,8	2,95	3,8			8

Примечание. ГБ - газблок; ДР - добавка расширяющая; ГПС - гранулированное пеностекло.

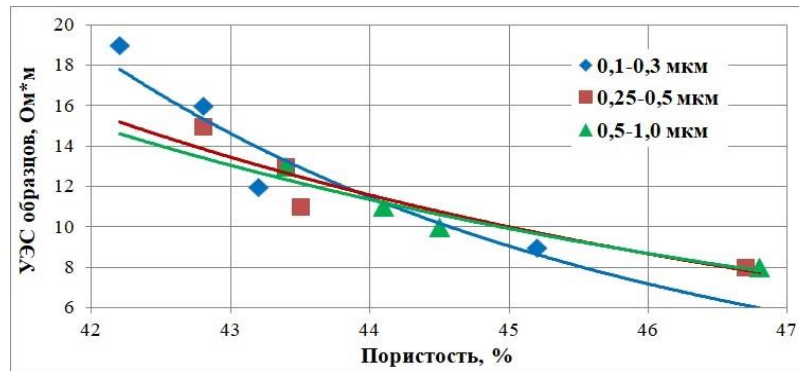


Рисунок 5.33 – Зависимость УЭС образцов от пористости

Экспериментальные образцы, насыщенные NaCl при определении УЭС, испытаны на прочность (рисунок 5.33). Анализ результатов исследований (таблица 5.34 и рисунок 5.35) свидетельствует о снижении прочности цементного камня на сжатие на 19 % при увеличении концентрации ГПС с 6 до 12 % при одинаковой дисперсности. Увеличение размеров пеностекла с 0,1-0,3 до 0,5-1,0 мкм при одинаковой концентрации ГПС снижает прочность камня на сжатие на 41 %. Прочность образцов (таблица 5.34) превышает прочность стандартных кубиков (таблица 5.16) на 66 %, что обусловлено увеличением степени гидратации вследствие насыщения образцов NaCl при оценке УЭС.



Рисунок 5.34 – Экспериментальные образцы, насыщенные NaCl, после испытания на прочность

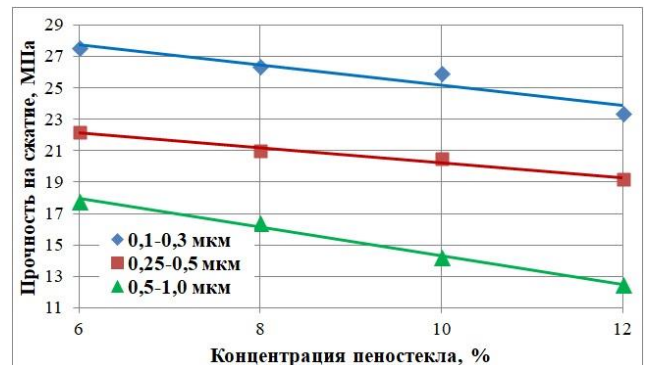


Рисунок 5.35 – Зависимость прочности на сжатие образцов, насыщенных NaCl, от дисперсности и концентрации пеностекла

Таблица 5.34 – Прочность на сжатие экспериментальных образцов, насыщенных NaCl

№ п/п	Состав тампонажной смеси (В/С=0,52)	Концентрация, %	Прочность на сжатие, МПа	
			образцов (рис. 5.35)	кубиков (табл. 5.16)
1	2	3	4	5
1	ПЦТ I-G СС-1 + 0,5 % ГБ + 1 % ДР + ГПС (0,1-0,3 мкм)	6	27,5	9,6
2		8	26,4	8,6
3		10	25,9	7,4
4		12	23,4	6,7
5	ПЦТ I-G СС-1 + 0,5 % ГБ + 1 % ДР + ГПС (0,25-0,5 мкм)	6	22,2	8,6
6		8	21,0	7,5
7		10	20,5	6,8
8		12	19,2	6,0

Продолжение таблицы 5.34

1	2	3	4	5
9	ПЦТ I-G СС-1 + 0,5 % ГБ + 1 % ДР + ГПС (0,5-1,0 мкм)	6	17,8	6,3
10		8	16,4	5,9
11		10	14,2	5,5
12		12	12,5	5,0

Примечание. ГБ - газблок; ДР - добавка расширяющая; ГПС - гранулированное пеностекло.

Оценка герметичности зацементированного заколонного пространства скважины является одной из основных задач промысловой геофизики, которая заключается в возможности определения каналов в зонах контактов цементного кольца с породой и колонной, передвижения по ним флюидов, установления точного местоположения и размеров дефектов для предупреждения их образования и выполнения качественного ремонта. Однако в настоящее время отсутствуют (или не применяются) надежные и достоверные методы оценки качества цементирования как после гидратации цемента, так и после длительной эксплуатации скважины, в результате чего в промысловой практике до сих пор отсутствует индикатор для определения вероятности межпластовых перетоков и заколонных проявлений.

Существующие в настоящее время методы геофизических исследований (ГИС) позволяют частично оценить качество цементирования, но определить физико-механические свойства цементного камня в затрубном пространстве с целью своевременного принятия решения о текущем ремонте крепи скважины достаточно проблематично. Поэтому требуется адаптация существующих методов геофизических исследований к оценке свойств камня или разработка новых методов, повышающих информативность ГИС, в том числе по оценке физико-механических параметров тампонажного кольца в заколонном пространстве.

Решить проблему, на наш взгляд, возможно путем установления количественных зависимостей между физико-механическими параметрами цементного камня (прочность, пористость, проницаемость, скорости прохождения продольных и поперечных волн, УЭС). На основании проведенных исследований и полученных опытных данных (таблицы 5.29, 5.32-5.34) [48, 51, 238] установлены физико-механические параметры цементного камня облегченной тампонажной смеси (таблица 5.35) [102].

Таблица 5.35 – Физико-механические свойства цементного камня тампонажной смеси

Состав тампонажной смеси (В/С=0,52)	Дисперсность, мкм	Свойства цементного камня					
		Пористость, %	Проницаемость, мД	УЭС, Ом*м	Прочность на сжатие, МПа	Скорость прохождения волн, м/с	
						продольных	поперечных
1	2	3	4	5	6	7	8
ПЦТ I-G СС-1+1 % ДР+ 0,5 % ГБ + ГПС (6 %)	0,1-0,3	42,2	0,81	19	9,6	2880	1890
ПЦТ I-G СС-1+1 % ДР+ 0,5 % ГБ + ГПС (8 %)		42,8	1,08	16	8,6	2860	1880
ПЦТ I-G СС-1+1 % ДР+ 0,5 % ГБ + ГПС (10 %)		43,2	1,41	12	7,4	2840	1840

Продолжение таблицы 5.35

1	2	3	4	5	6	7	8
ПЦТ I-G СС-1+1 % ДР+ 0,5 % ГБ + ГПС (6 %)	0,25-0,5	42,8	0,97	15	8,6	2840	1870
ПЦТ I-G СС-1+1 % ДР+ 0,5 % ГБ + ГПС (8 %)		43,4	1,25	13	7,4	2810	1840
ПЦТ I-G СС-1+1 % ДР+ 0,5 % ГБ + ГПС (10 %)		43,5	1,58	11	6,8	2780	1800
ПЦТ I-G СС-1+1 % ДР+ 0,5 % ГБ + ГПС (6 %)	0,5-1,0	43,4	2,36	13	6,3	2800	1830
ПЦТ I-G СС-1+1 % ДР+ 0,5 % ГБ + ГПС (8 %)		44,1	2,59	11	5,9	2780	1800
ПЦТ I-G СС-1+1 % ДР+ 0,5 % ГБ + ГПС (10 %)		44,5	2,75	10	5,5	2770	1760

Примечание. ГБ - газблок; ДР - добавка расширяющая; ГПС - гранулированное пеностекло.

Рассмотрим связь между концентрацией пеностекла (C), пористостью (m) и прочностью на сжатие (P). В качестве отклика (значения функции) примем прочность. Из таблицы 5.35 видно, что рассматриваемые параметры (C , m , P) изменяются почти в арифметической прогрессии ($\Delta C=2$, $\Delta m \approx 0,6$, $\Delta P \approx -1,1$). Это позволяет искать связь между рассматриваемыми величинами в виде линейной функции. В геометрической интерпретации эти величины расположены на плоскости трехмерного пространства, поэтому воспользуемся известным уравнением плоскости через три точки. В данном случае: $A_1(6; 8; 10)$, $A_2(42,2; 42,8; 43,2)$, $A_3(9,6; 8,6; 7,4)$, в качестве переменных C , m и P . Запишем уравнение в форме определителя:

$$\begin{vmatrix} C-6 & m-42,2 & P-9,6 \\ 2 & 0,6 & -1,0 \\ 4 & 1,0 & -2,2 \end{vmatrix} = 0. \quad (5.1)$$

В канонической форме уравнение (5.1) примет вид:

$$P = -0,853 \cdot C + 1,11 \cdot m - 32,1 \quad (\text{при } C \in [6 : 10] \text{ и } m \in [42,2 : 43,2]). \quad (5.2)$$

Зависимость (5.2) дает точные значения прочности цементного камня при выбранных величинах концентрации ГПС и пористости и может быть использована для интерполяции в пределах изменения аргументов C и m .

Используя эту методику и данные таблицы 5.35, установлены функциональные связи между физико-механическими свойствами камня (таблица 5.36), которые позволяют определять и прогнозировать его текущие характеристики в заколонном пространстве [102]. Это позволит принимать своевременные решения о проведении текущего ремонта скважины, но необходимы дальнейшие исследования с целью расширения пределов изменения параметров для формирования и пополнения базы данных. Важным моментом является исследование других типов цементов, имеющих различные физико-механические свойства камня.

Согласно исследованиям Ф. А. Агзамова [1] при контакте камня с флюидами, содержащими растворенные H_2S и CO_2 , его разрушение происходит послойно, в результате

чего совершенствование электрических методов ГИС позволит более четко определить границу коррозионного разрушения тампонажного кольца в заколонном пространстве и другие важные параметры. Текущее определение пористости камня по данным результатов акустического и/или электрического каротажа позволит более точно определить его проницаемость и прочность в период эксплуатации скважины.

Таблица 5.36 – Функциональные зависимости физико-механических параметров цемента

Параметр	Дисперсность ГПС при концентрации С € [6 : 10]		
	0,1-0,3 мкм	0,25-0,5 мкм	0,5-1,0 мкм
1	2	3	4
Пористость (m), %	$18,2 \cdot C + 1,8 \cdot V_{np} - 5244$ $V_{np} \in [2800:2880]$	$24,4 \cdot C - 1,8 \cdot V_{np} - 5305$ $V_{np} \in [2780:2840]$	$-0,3 \cdot C - 0,007 \cdot V_{np} + 244,7$ $V_{np} \in [2770:2800]$
	$0,38 \cdot C + 0,007 \cdot V_n + 26$ $V_n \in [1840:1890]$	$1,26 \cdot C - 0,006 \cdot V_n - 78,9$ $V_n \in [1800:1870]$	$-0,61 \cdot C - 0,05 \cdot V_n + 140$ $V_n \in [1760:1830]$
	$5,28 \cdot C + 3,0 \cdot R - 46,0$ $R \in [12:19]$	$1,61 \cdot C + 1,28 \cdot R + 13,81$ $R \in [11:15]$	$-0,09 \cdot C - 0,14 \cdot R + 45,7$ $R \in [10:13]$
Проницаемость (К), мД	$-5,8 \cdot C - 0,6 \cdot V_{np} + 1761$ $V_{np} \in [2800:2880]$	$-2,1 \cdot C - 0,17 \cdot V_{np} + 486$ $V_{np} \in [2780:2840]$	$-0,015 \cdot C - 0,013 \cdot V_{np} + 40,2$ $V_{np} \in [2770:2800]$
	$0,12 \cdot C - 0,004 \cdot V_n + 4,8$ $V_n \in [1840:1890]$	$0,055 \cdot C - 0,0056 \cdot V_n + 11$ $V_n \in [1800:1870]$	$-0,072 \cdot C - 0,0096 \cdot V_n + 20,4$ $V_n \in [1760:1830]$
	$-1,53 \cdot C - R + 28,79$ $R \in [12:19]$	$0,0237 \cdot C - 0,116 \cdot R + 2,58$ $R \in [11:15]$	$0,025 \cdot C - 0,12 \cdot R + 3,67$ $R \in [10:13]$
	$0,235 \cdot C - 0,333 \cdot m + 13,43$ $m \in [42,2:43,2]$	$0,187 \cdot C - 0,14 \cdot m + 5,83$ $m \in [42,8:43,5]$	-
Прочность (Р), МПа	$18,2 \cdot C + 1,88 \cdot V_{np} - 5506$ $V_{np} \in [2800:2880]$	$-21,8 \cdot C + 1,6 \cdot V_{np} + 4716$ $V_{np} \in [2780:2840]$	$-0,037 \cdot C + 0,019 \cdot V_{np} - 46,8$ $V_{np} \in [2770:2800]$
	$-0,47 \cdot C + 0,008 \cdot V_n - 110,4$ $V_n \in [1840:1890]$	$-1,4 \cdot C - 0,054 \cdot V_n + 117,4$ $V_n \in [1800:1870]$	$0,044 \cdot C + 0,014 \cdot V_n - 18,8$ $V_n \in [1760:1830]$
	$5,01 \cdot C + 3,33 \cdot R - 83,2$ $R \in [12:19]$	$-1,7 \cdot C - 1,13 \cdot R + 35,8$ $R \in [11:15]$	$-0,094 \cdot C + 0,16 \cdot R + 4,8$ $R \in [10:13]$
	$-0,853 \cdot C + 1,11 \cdot m - 32,1$ $m \in [42,2:43,2]$	-	-

Примечание. С - концентрация ГПС; V_{np} и V_n - скорости распространения соответственно продольных и поперечных акустических волн; R - УЭС.

5.6 Рецептура и свойства облегченной тампонажной смеси для цементирования высокопроницаемых горных пород, содержащих сероводород

Многочисленные исследования отечественных и зарубежных ученых [1, 29, 31, 64, 67, 200 и др.] показывают, что в условиях сероводородной агрессии замедлить скорость гидролиза структурных элементов цементного камня возможно путем снижения основности продуктов твердения и его проницаемости.

Проведенные исследования позволили разработать базовый состав облегченной тампонажной смеси (RU № 2741890 С2) на основе цемента ПЦТ I-G СС-1, обработанного

газблоком – 0,5 %, расширяющей добавкой – 1 % и гранулированным пеностеклом – 6 % (0,1-0,3 мкм) при водосмесевом отношении 0,52 (таблица 5.37).

Сульфатостойкий портландцемент марки ПЦТ I-G CC-1 выпускается согласно ГОСТ 1581-96 (API Specification 10A 24 Edition). Сульфатостойкость цемента ПЦТ I-G CC-1 достигается устойчивым минералогическим составом за счет умеренного количества C_3S (65 %) и пониженного содержания C_3A (1,3 %) при $C_4AF+2\cdot C_3A=17,7$ %, что снижает вероятность образования этtringита. Согласно исследованиям ученых [1, 29, 31, 64, 67, 200 и др.] фазовый состав камня сульфатостойкого портландцемента представлен, главным образом, высокоосновными гидросиликатами кальция (основной минерал), пониженным количеством гидроалюминатов, гидроферритов и гидросульфоалюминатов кальция, кристаллическим гидроксидом кальция. Для снижения основности гидросиликатов кальция применяется гранулированное пеностекло (ГПС) в концентрации 6 % (0,1-0,3 мкм), состоящее из аморфного кристаллического диоксида кремния (SiO_2), который связывает гидроксид кальция ($Ca(OH)_2$) и образует гидросиликаты кальция пониженной основности ($CaSiO_3\cdot H_2O$), повышая коррозионную стойкость цементного камня. Дополнительно ГПС снижает плотность тампонажной смеси. Тампонажные растворы на основе портландцемента отличаются повышенным водоотделением и склонностью к усадке. Поэтому тампонажная смесь обрабатывается реагентом газблок в концентрации 0,5 %, который за счет связывания значительных объемов жидкости затвердения уменьшает водоотделение, фильтрацию и проницаемость цементного камня. Для исключения объемных изменений цементного камня при протекании контракционных процессов во время его твердения тампонажный состав обрабатывается добавкой расширяющей (ДР-100) в концентрации 1 %.

Таблица 5.37 – Состав и технологические параметры облегченной тампонажной смеси

Состав тампонажной смеси	Параметры тампонажной смеси и цементного камня
1	2
ПЦТ I-G CC-1 1 % ДР-100 0,5 % ГБ 6 % ГПС (0,1-0,3 мкм) водосмесевое отношение – 0,52	Плотность – 1670 кг/м ³ ; Растекаемость – 190 мм; Водоотдача – 11,5 см ³ /30 мин.; Водоотделение – 0,8 см ³ ; Сроки схватывания: начало – 9-00 ч.-мин., конец – 10-45 ч.-мин.; Время загустевания: до 30 Вс – 25 мин., до 100 Вс – 102 мин.; Показатель тампонирующей способности – 1,33; Удельная прочность сцепления цемента с металлом – 1,7 Н/см ² ; Прочность на сжатие через 8 часов твердения при 60°C – 14,2 МПа; Прочность на сжатие через 8 часов твердения при 38°C – 2,9 МПа; Прочность на сжатие через 24 часа твердения при 25°C – 9,6 МПа.

Примечание. ДР - добавка расширяющая; ГБ - газблок; ГПС - гранулированное пеностекло.

Облегченная тампонажная смесь обладает достаточной подвижностью (растекаемость – 190 мм, время загустевания до консистенции 30 Вс – 25 мин. и 100 Вс – 102 мин.) и формирует цементный камень достаточной прочности (на сжатие – 9,6 МПа) при пониженной плотности

(1670 кг/м³). Отличительной особенностью тампонажной смеси является пониженная величина фильтрации (11,5 см³/30 мин.). Тампонажная смесь обладает седиментационной и суффозионной устойчивостью, что подтверждается пониженным водоотделением (0,8 см³) и повышенным показателем тампонирующей способности (1,33). Сроки схватывания (начало – 9-00, конец – 10-45 ч.-мин.) достаточны для прокачивания смеси на большие глубины. Прочность контакта (адгезионного сцепления) цементного камня с ограничивающими поверхностями (114,3 и 150,5 мм) составляет 1,7 Н/см². В целом, параметры разработанной тампонажной смеси и цементного камня соответствуют требованиям ГОСТ 26798.2-96.

Результаты исследований коррозионной стойкости цементного камня (таблица 5.38) свидетельствуют о возможности использования облегченной тампонажной смеси в коррозионно-активных средах (ККС₃₆=0,97).

Таблица 5.38 – Коэффициенты коррозионной стойкости цементного камня

Состав тампонажной смеси (В/С=0,52)	Коэффициенты коррозионной стойкости (ККС)			
	ККС ₆	ККС ₁₂	ККС ₂₄	ККС ₃₆
1	2	3	4	5
ПЦТ I-G СС-1+1 % ДР-100+ 0,5 % ГБ+6 % ГПС (0,1-0,3 мкм)	1,07	1,07	0,99	0,97

Примечание. ДР - добавка расширяющая; ГБ - газблок; ГПС - гранулированное пеностекло.

На основании проведенных исследований и полученных опытных данных оценены физико-механические параметры цементного камня облегченной тампонажной смеси (таблица 5.39) и установлены функциональные связи между ними (таблица 5.40) [102].

Таблица 5.39 – Физико-механические свойства цементного камня

Состав тампонажной смеси (В/С=0,52)	Физико-механические свойства цементного камня					
	Пористость, %	Проницаемость, мД	УЭС, Ом•м	Прочность на сжатие, МПа	Скорость прохождения волн, м/с	
					продольных	поперечных
1	2	3	4	5	6	7
ПЦТ I-G СС-1+1 % ДР-100+ 0,5 % ГБ+6 % ГПС (0,1-0,3 мкм)	42,2	0,81	19	9,6	2880	1890

Примечание. ДР - добавка расширяющая; ГБ - газблок; ГПС - гранулированное пеностекло.

Таблица 5.40 – Функциональные зависимости между физико-механическими параметрами

Пористость (m), %	Проницаемость (K), мД	Прочность (P), МПа
1	2	3
$m = 18,2 \cdot C + 1,8 \cdot V_{np} - 5244$ $V_{np} \in [2800;2880]$	$K = -5,8 \cdot C - 0,6 \cdot V_{np} + 1761$ $V_{np} \in [2800;2880]$	$P = 18,2 \cdot C + 1,88 \cdot V_{np} - 5506$ $V_{np} \in [2800;2880]$
$m = 0,38 \cdot C + 0,007 \cdot V_n + 26$ $V_n \in [1840;1890]$	$K = 0,12 \cdot C - 0,004 \cdot V_n + 4,8$ $V_n \in [1840;1890]$	$P = -0,47 \cdot C + 0,008 \cdot V_n - 110,4$ $V_n \in [1840;1890]$
$m = 5,28 \cdot C + 3,0 \cdot R - 46,0$ $R \in [12;19]$	$K = -1,53 \cdot C - R + 28,79$ $R \in [12;19]$	$P = 5,01 \cdot C + 3,33 \cdot R - 83,2$ $R \in [12;19]$
–	$K = 0,235 \cdot C - 0,333 \cdot m + 13,43$ $m \in [42,2;43,2]$	$P = -0,853 \cdot C + 1,11 \cdot m - 32,1$ $m \in [42,2;43,2]$

Примечание. C - концентрация ГПС; V_{np} и V_n - скорости распространения соответственно продольных и поперечных акустических волн; R - УЭС.

Установленные функциональные зависимости (таблица 5.40) позволяют в пределах полученных изменений параметров оценить качество цементирования и текущее состояние сформированного цемента в затрубье по данным ГИС. Это дает возможность своевременно определить интервал нарушения герметичности крепи и провести текущий ремонт скважины.

В итоге, установлено, что базовый состав облегченной тампонажной смеси формирует коррозионностойкий цементный камень, который имеет устойчивый фазовый состав и обладает пониженной проницаемостью, обеспечивая качественное и надежное крепление обсадных колонн в высокопроницаемых пластах, вмещающих H_2S [49, 50, 53]. Для обеспечения требуемых технологических параметров в конкретных горно-геологических условиях базовый облегченный тампонажный состав обрабатывается специальными реагентами (пластификатор, замедлитель и др.), концентрация которых подбирается в лабораторных условиях.

Выводы

1. Разработан состав облегченной тампонажной смеси для цементирования высокопроницаемых пород, содержащих сероводород (RU № 2741890 С2), включающий при водосмесевом отношении 0,52 сульфатостойкий портландцемент ПЦТ I-G СС-1 в качестве вяжущего, синтетический сульфированный полимер (газблок) 0,5 %, расширяющую добавку (ДР-100) 1 % и гранулированное пеностекло (ГПС) 6 %. Газблок предотвращает заколонные перегородки пластовых флюидов и связывает свободную воду, снижая водоотделение и фильтрацию тампонажной смеси, пористость и проницаемость цементного камня, обеспечивая седиментационную и сульфидостойкую устойчивость. Расширяющая добавка исключает объемные изменения цементного камня при протекании контракционных процессов, а пеностекло снижает плотность тампонажной смеси с образованием прочного облегченного композитного материала и основность продуктов твердения, обеспечивая коррозионную стойкость камня.

2. Установлено, что разработанная тампонажная смесь плотностью 1670 кг/м^3 формирует коррозионностойкий цементный камень ($KK_{C_{36}}=0,97$) пониженной проницаемости (0,81 мД) с устойчивым фазовым составом.

3. Определены физико-механические параметры цементного камня и установлены функциональные зависимости между ними, которые позволяют оценить качество цементирования и текущее состояние сформированного цемента в затрубном пространстве по данным акустического и электрометрического каротажа, что предоставляет возможность своевременного проведения текущего ремонта крепи скважины.

6 Комплекс буровых технологических жидкостей для повышения качества строительства скважин в условиях сероводородной агрессии и повышенных рисков поглощений и дифференциальных прихватов

На основании проведенных исследований научно обоснован и сформирован комплекс буровых технологических жидкостей (рисунок 6.1) для повышения качества строительства скважин в условиях сероводородной агрессии и повышенных рисков поглощений и дифференциальных прихватов [37, 39, 90, 97, 105, 109, 111 и др.].

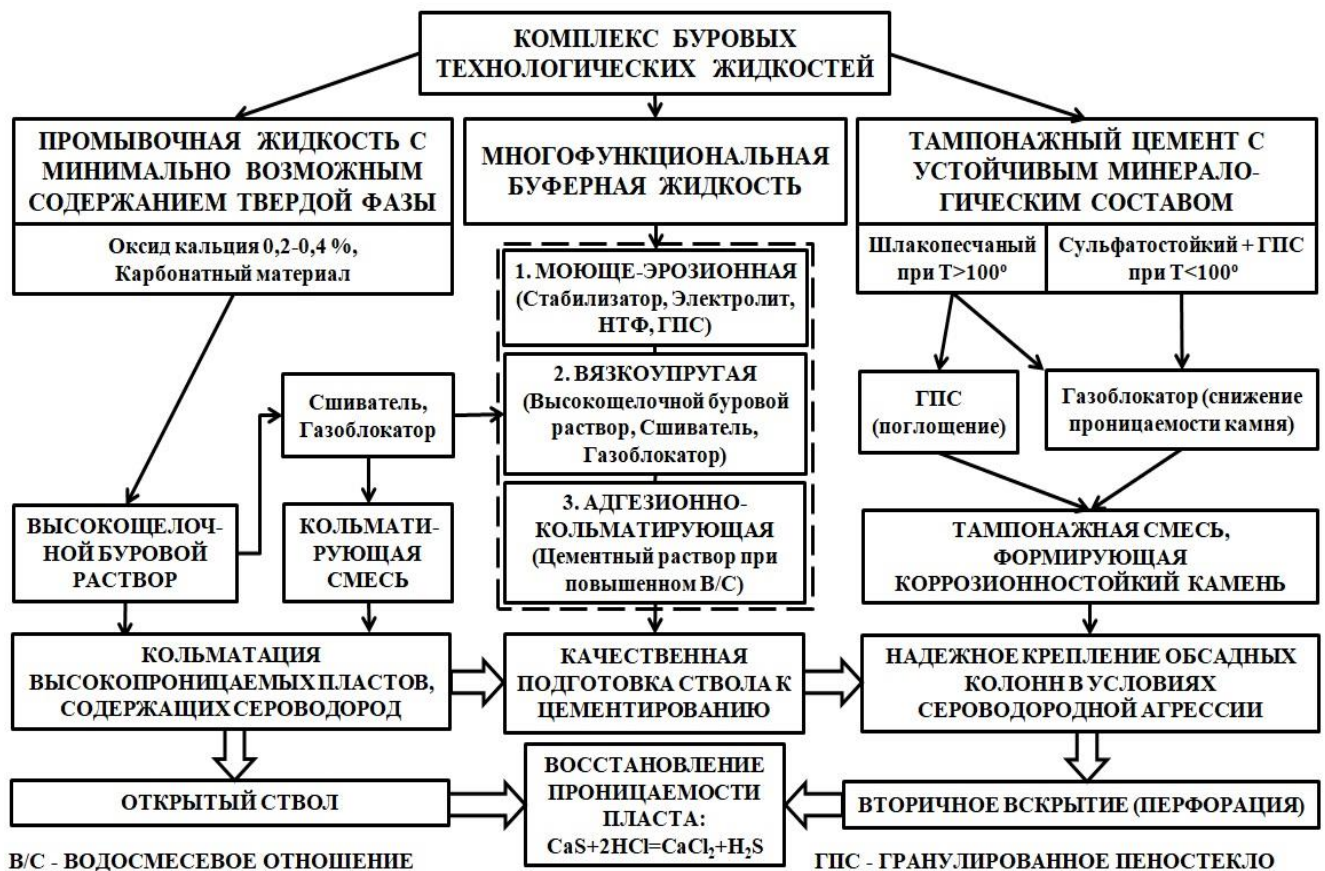


Рисунок 6.1 – Комплекс буровых технологических жидкостей

Комплекс буровых технологических жидкостей включает следующие этапы.

1. Приготовление буровой промывочной жидкости с минимально возможным содержанием твердой фазы (безглинистый или малоглинистый буровой раствор).
2. Обработка промывочной жидкости с минимально возможным содержанием твердой фазы (безглинистый или малоглинистый раствор) оксидом кальция (0,2-0,4 %) до pH=12,0-12,5 и карбонатным материалом в качестве структурообразователя или утяжелителя для приготовления высокощелочного бурового раствора с кислоторастворимой твердой фазой, изолирующего проницаемые пласты, содержащие H_2S , с целью профилактики дифференциальных прихватов и поглощений.

3. Трансформация высокощелочного бурового раствора с кислоторастворимой твердой фазой в кольматирующую смесь для ликвидации поглощений в высокопроницаемых пластах, содержащих H_2S , путем увеличения концентрации CaO до 0,5-0,7 % и добавки композиции сшивателя (биоцидол 1-3 %) с газоблокатором (газблок 0,4-0,6 %).

4. Использование кольматирующей смеси в качестве вязкоупругой (вытесняюще-кольматирующей) порции многофункциональной буферной жидкости для вытеснения бурового раствора из ствола скважины и кольматации высокопроницаемых отложений, вмещающих H_2S .

5. Перевод вязкоупругой порции в состав многофункциональной буферной жидкости путем расширения ее структуры передовой порцией моюще-эрозионного состава для смывания и удаления фильтрационных корок с поверхности горных пород и замыкающей порции адгезионно-кольматирующего состава для увеличения прочности сцепления цементного камня с сопрягаемыми поверхностями, повышающих качество подготовки ствола скважины к цементированию в условиях сероводородной агрессии. Рекомендуется обеспечить турбулентный режим течения многофункциональной буферной жидкости в затрубном пространстве.

6. Использование при забойных температурах менее 100°C сульфатостойкого портландцемента с добавкой пеностекла для формирования при твердении низкоосновных гидросиликатов кальция (основной минерал цементного камня), при более 100°C – шлакопесчаного, формирующего низкоосновные гидросиликаты кальция. В обоих случаях требуется ограниченное содержание алюмо- и железосодержащих компонентов – трехкальциевого алюмината и четырехкальциевого алюмоферрита. Для снижения проницаемости цементного камня тампонажный состав обрабатывается газоблокатором. При повышенных рисках поглощений шлакопесчаный цемент обрабатывается гранулированным пеностеклом для снижения плотности тампонажной смеси и кольматации высокопроницаемых отложений.

7. Восстановление проницаемости (декольматация) пластов с агрессивными флюидами, закольматированных сульфидами кальция (CaS) и карбонатным материалом (CaCO_3), путем соляно-кислотной (HCl) обработки ($\text{CaS} + 2\text{HCl} \rightarrow \text{CaCl}_2 + \text{H}_2\text{S}$ и $\text{CaCO}_3 + 2\text{HCl} \rightarrow \text{CaCl}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$) после первичного (открытый ствол) или вторичного вскрытия (перфорация).

По результатам представленных выше исследований сформирован и рекомендован к промышленному внедрению комплекс буровых технологических жидкостей, повышающий качество строительства скважин в условиях сероводородной агрессии и повышенных рисков поглощений и дифференциальных прихватов за счет использования:

- при бурении высокощелочного бурового раствора и трансформируемой из него кольматирующей смеси (для профилактики дифференциальных прихватов, предупреждения и

ликвидации поглощений), нейтрализующих сероводород высокощелочными соединениями гидроксида кальция ($\text{pH}=12-13$) и изолирующих высокопроницаемые пласты карбонатным материалом и продуктами реакции $\text{Ca}(\text{OH})_2$ с H_2S ($\text{H}_2\text{S}+\text{Ca}(\text{OH})_2\rightarrow\text{CaS}\downarrow+2\text{H}_2\text{O}$);

- при креплении многофункциональной буферной жидкости и тампонажной смеси, обеспечивающих качественную подготовку ствола скважины к цементированию при турбулентном режиме течения в заколонном пространстве и надежное крепление обсадных колонн за счет формирования коррозионностойкого цементного камня с устойчивым фазовым составом и пониженной проницаемостью;

- при освоении соляной кислоты для восстановления проницаемости (декольматации) пластов, закольматированных карбонатным материалом ($\text{CaCO}_3+2\text{HCl}\rightarrow\text{CaCl}_2+\text{H}_2\text{O}+\text{CO}_2$) и сульфидами кальция ($\text{CaS}+2\text{HCl}\rightarrow\text{CaCl}_2+\text{H}_2\text{S}$).

Использование комплекса буровых технологических жидкостей с описанием операций, буровых технологических жидкостей и результатов их применения представлены в таблице 6.1.

Таблица 6.1 – Комплекс буровых технологических жидкостей

Технологические операции (этапы комплекса)	Технологическая жидкость	Результат применения
1	2	3
1. Приготовление промывочной жидкости с минимально возможным содержанием твердой фазы.	1. Высокощелочной буровой раствор с кислоторастворимой твердой фазой для бурения в агрессивных средах, профилактики дифференциальных прихватов и поглощений; трансформируемая кольматирующая смесь для ликвидации поглощений.	1. Нейтрализация H_2S высокощелочными соединениями $\text{Ca}(\text{OH})_2$. 2. Изоляция высокопроницаемых пластов карбонатным материалом и продуктами реакции $\text{Ca}(\text{OH})_2$ с H_2S . 3. Профилактика дифференциальных прихватов. 4. Предупреждения и ликвидации поглощений.
2. Превращение буровой промывочной жидкости с минимально возможным содержанием твердой фазы в высокощелочной буровой раствор с кислоторастворимой твердой фазой путем насыщения CaO (0,2-0,4 %) до $\text{pH}=12,0-12,5$ и обработки карбонатным материалом.		
3. Трансформация высокощелочного бурового раствора с кислоторастворимой твердой фазой в кольматирующую смесь путем увеличения концентрации CaO до 0,5-0,7 % и добавки композиции сшивателя (биоцидол 1-3 %) с газоблокатором (газблок 0,4-0,6 %).		
4. Использование кольматирующей смеси в качестве вязкоупругой порции многофункциональной буферной жидкости для вытеснения бурового раствора из ствола скважины и кольматации высокопроницаемых отложений, вмещающих H_2S .	2. Многофункциональная буферная жидкость (моюще-эрозионная, вязкоупругая и адгезионно-кольматирующая порции).	Повышение качества подготовки ствола скважины к цементированию в условиях сероводородной агрессии при турбулентном режиме течения в затрубном пространстве.
5. Перевод вязкоупругой порции в состав многофункциональной буферной жидкости путем расширения ее структуры передовой порцией моюще-эрозионного состава для смывания и удаления фильтрационных корок с поверхности пород и замыкающей порции адгезионно-кольматирующего состава для увеличения прочности сцепления цементного камня с сопрягающими поверхностями.		

Продолжение таблицы 6.1

1	2	3
6. Использование при забойных температурах менее 100°С сульфатостойкого портландцемента с добавкой пеностекла для формирования при твердении низкоосновных гидросиликатов кальция, при более 100°С – шлакопесчаного, формирующего низкоосновные гидросиликаты кальция. В обоих случаях ограничение содержания в клинкере C_3A и C_4AF . Для снижения проницаемости камня тампонажный состав обрабатывается газоблокатором. При повышенных рисках поглощений шлакопесчаный цемент обрабатывается гранулированным пеностеклом.	3. Тампонажная смесь, формирующая коррозионностойкий цементный камень с устойчивым фазовым составом и пониженной проницаемостью.	Качественное и надежное крепление обсадных колонн в условиях сероводородной агрессии и повышенных рисков поглощений.
7. Восстановление проницаемости (декольматация) пластов с агрессивными флюидами, закольматированных сульфидами кальция (CaS) и карбонатным материалом ($CaCO_3$), путем соляно-кислотной (HCl) обработки ($CaS+2HCl \rightarrow CaCl_2+H_2S$ и $CaCO_3+2HCl \rightarrow CaCl_2+H_2O+CO_2$) после первичного (открытый ствол) или вторичного (перфорация) вскрытия.	Соляная кислота	Восстановление проницаемости пласта и повышение флюидоотдачи.

Выводы

1. Сформирован комплекс буровых технологических жидкостей для повышения качества бурения и крепления скважин в условиях сероводородной агрессии и повышенных рисков поглощений и дифференциальных прихватов за счет применения высокощелочного бурового раствора с кислоторастворимой твердой фазой, нейтрализующего H_2S повышенной щелочностью соединений $Ca(OH)_2$ и изолирующего высокопроницаемые пласты продуктами их взаимодействия (сульфидами кальция); многофункциональной буферной жидкости, обеспечивающей качественную подготовку ствола скважины к цементированию при турбулентном режиме течения в затрубном пространстве; тампонажного состава, формирующего коррозионностойкий цементный камень с устойчивым фазовым составом и пониженной проницаемостью; соляной кислоты, восстанавливающей проницаемость пластов.

2. Комплекс буровых технологических жидкостей рекомендуется использовать при бурении и креплении скважин в условиях сероводородной агрессии и повышенных рисков поглощений и дифференциальных прихватов.

7 Промысловые испытания и промышленное внедрение комплекса буровых технологических жидкостей на месторождениях ТПНГП

Для объективной проверки правильности выдвинутых гипотез, повышения достоверности результатов лабораторных исследований и оценки их адекватности реальным условиям следует провести промысловые исследования и промышленное внедрение комплекса буровых технологических жидкостей на месторождениях ТПНГП в условиях сероводородной агрессии и повышенных рисков поглощений и дифференциальных прихватов.

7.1 Промысловые испытания буровых технологических жидкостей

Для уточнения компонентных составов буровых технологических жидкостей и особенностей их физико-химического взаимодействия с высокопроницаемыми и коррозионно-активными средами необходимо провести промысловые испытания (апробацию) высокощелочного бурового раствора, кольматирующей смеси, многофункциональной буферной жидкости и облегченной тампонажной смеси в условиях сероводородной агрессии.

7.1.1 Высокощелочной буровой раствор

Безглинистый высокощелочной буровой раствор (RU № 2016126737 А) апробирован при бурении под эксплуатационную колонну (1464-1990 м) разведочной скважины № 101 на Кочмесском нефтяном месторождении (Косью-Роговская впадина ТПНГП). Строительство скважины осуществляло ЗАО «Интанефть» (ранее ИНГРЭ) в 2011 г.

Интервал бурения сложен карбонатными породами и осложнен поглощениями, дифференциальными прихватами и наличием H_2S (1 % об.) в поровом, каверно-поровом коллекторе (500-600 мД). Забойная температура – 47°C, пластовое давление – 20,2 МПа.

Бурение интервала прошло без осложнений согласно разработанному регламенту (Приложение А). Время бурения составило 29 суток с текущим контролем параметров бурового раствора (таблица 7.1). Текущие величины рН, пластической вязкости (ПВ) и динамического напряжения сдвига (ДНС) представлены на рисунках 7.1, 7.2 и 7.3 соответственно.

Таблица 7.1 – Параметры высокощелочного бурового раствора при бурении интервала 1464-1990 м на скв. № 101 Кочмесс

Параметры бурового раствора	Параметры бурового раствора при бурении, сут.															
	исходные	1	3	5	7	9*	11	13	15	17*	19	21	23	25*	27	29
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
Плотность (ρ), кг/м ³	1120	1120	1130	1130	1140	1140/1120	1120	1130	1130	1140/1120	1120	1130	1130	1140/1120	1120	1120
Условная вязкость (Т), с	45	47	47	49	50	50/45	45	47	48	50/45	45	47	48	50/44	45	45
Фильтрация (Ф), см ³ /30 мин.	7	7	7	8	8	8/7	7	7	8	8/7	7	8	8	9/7	7	7
Статическое напряжение сдвига (СНС _{1/10}), дПа	51/72	56/81	58/92	62/94	64/100	64/100/52/74	54/74	55/76	58/84	61/90/52/75	54/82	62/91	70/98	75/96/54/74	56/82	58/88
Динамическое напряжение сдвига (ДНС), дПа	53	54	54	53	51	46/53	52	51	50	44/53	52	51	50	42/53	52	51
Водородный показатель (рН)	12,2	12,1	12,0	12,0	11,9	11,4/12,1	12,0	11,9	11,8	11,3/12,0	12,0	11,9	11,8	11,0/12,0	11,9	11,8
Пластическая вязкость ($\eta_{пл}$), мПа·с	22	23	22	21	20	16 / 22	22	21	20	15 / 21	21	20	20	15 / 22	22	21

Примечание. * параметры бурового раствора указаны: до обработки / после обработки ВМС и оксидом кальция.

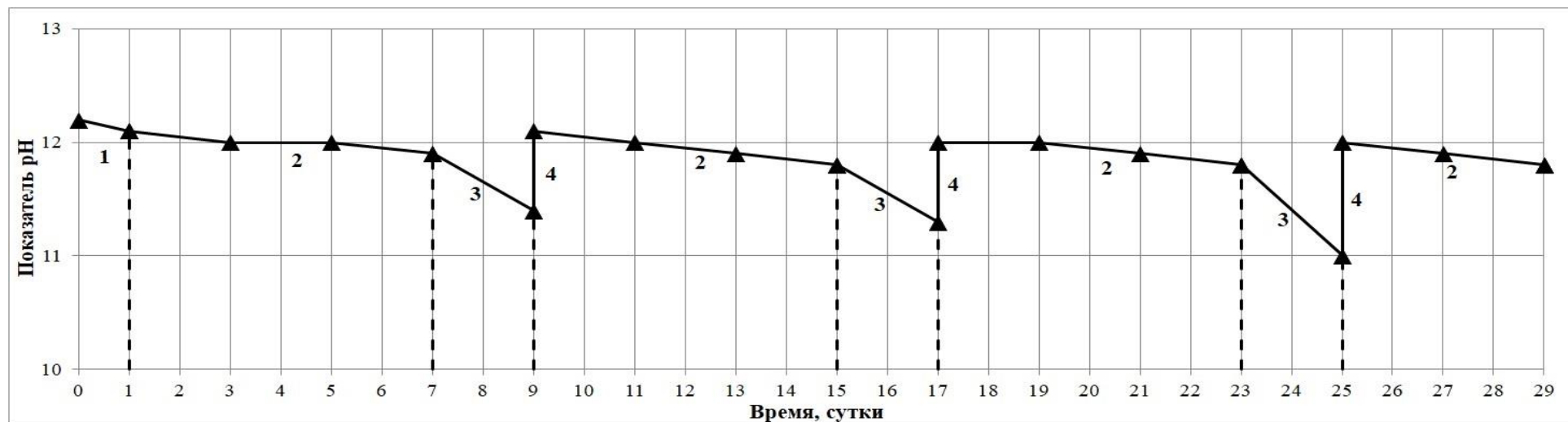


Рисунок 7.1 – Текущая величина водородного показателя при бурении интервала 1464-1990 м на скв. № 101 Кочмесс

(1 – область ионизации; 2 – область стабилизации; 3 – область дестабилизации; 4 – область обработки раствора)

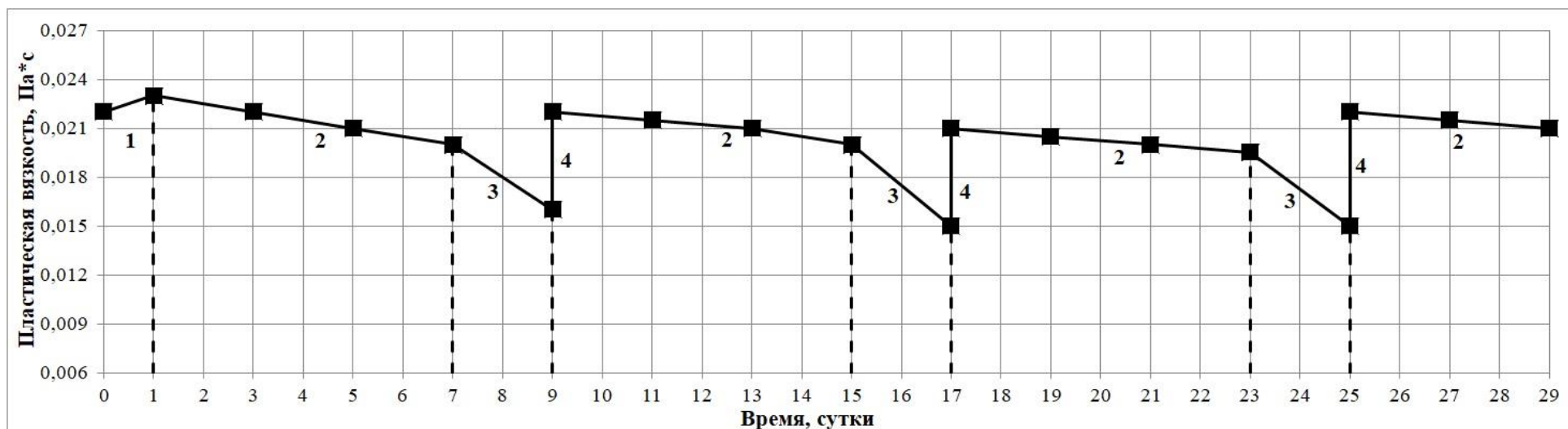


Рисунок 7.2 – Текущая величина пластической вязкости при бурении интервала 1464-1990 м на скв. № 101 Кочмесс

(1 – область ионизации; 2 – область стабилизации; 3 – область дестабилизации; 4 – область обработки раствора)

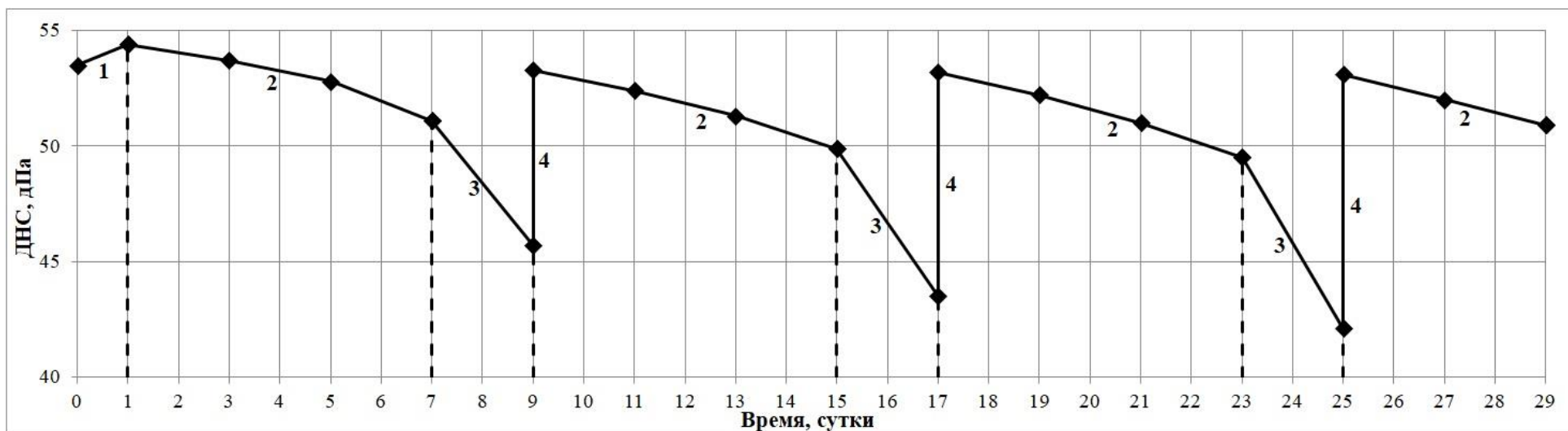


Рисунок 7.3 – Текущая величина динамического напряжения сдвига при бурении интервала 1464-1990 м на скв. № 101 Кочмесс

(1 – область ионизации; 2 – область стабилизации; 3 – область дестабилизации; 4 – область обработки раствора)

При снижении текущей величины рН на 7-9 % от начального значения (рисунки 7.1, 7.2 и 7.3) буровой раствор обрабатывался ВМС (Duovis, PAC-R, PAC-LV, Dextrid) и регулятором щелочности (СаО), подтверждая разработанную экспресс-методику необходимости обработки промывочной жидкости химическими реагентами (раздел 3.1.5). Погрешность текущей фактической (таблица 7.1) и спрогнозированной по формуле (3.13) величин рН составила 0,9-2,7 %, подтверждая соответствие полученной зависимости реальному процессу.

В непосредственной близости (100 м) находится устье законсервированной разведочной скважины № 100 Кочмесс ТПНГП, пробуренной в 2009 г. ЗАО «Интанефть», с использованием полимерглинистого бурового раствора (бентонит, ПАА, PAC-R, PAC-LV, полигликоль, Na₂CO₃, NaOH, Defoamer, Ironite Sponge, Т-66, глитал, Drilling Detergent, слюда). При бурении интервала под эксплуатационную колонну отмечено поглощение с падением уровня в скважине на 200 м и потерей 7 м³ полимерглинистого бурового раствора.

На основании полученных данных рассчитана экономия материальных средств от применения безглинистого высокощелочного бурового раствора на скв. № 101 по сравнению с полимерглинистым на скв. № 100 Кочмесского месторождения (таблица 7.2).

Таблица 7.2 – Расчет экономии материальных средств от использования безглинистого высокощелочного бурового раствора на скважине № 101 Кочмесс

Показатели	Ед. изм.	скв. № 100 Кочмесс (полимерглинистый буровой раствор)	скв. № 101 Кочмесс (высокощелочной буровой раствор)
1	2	3	4
Исходные данные:			
1. Цель бурения	-	разведка	
2. Способ бурения	-	роторный	
3. Вид привода	-	ДВС	
4. Интервал бурения, м	м	1464-1990	
5. Расход материалов на интервал:			
- глинопорошок		5,00	-
- Duovis		-	0,20
- МК-5		-	2,00
- Na ₂ CO ₃		0,15	-
- NaOH		0,10	-
- СаО		-	0,30
- ПАА		0,50	-
- PAC-R		0,25	0,20
- PAC-LV		0,30	0,25
- Dextrid	т	-	0,40
- Т-66		0,25	-
- Полигликоль		0,50	-
- Ironite Sponge		0,20	-
- Defoamer		0,16	0,16
- Глитал		0,10	0,10
- Drilling Detergent		0,21	0,21
- кордовое волокно		1,00	-
- слюда		1,00	-
Итого:		9,72	3,82

Продолжение таблицы 7.2

1	2	3	4
Расчет эксплуатационных затрат:			
6. Цена 1 т материалов с учетом ТЗР:			
- глинопорошок		$75,20 \cdot 1,3 = 97,76$	
- Duovis		$490,0 \cdot 1,3 = 637,0$	
- МК-5		$8,97 \cdot 1,3 = 11,66$	
- Na ₂ CO ₃		$40,1 \cdot 1,3 = 52,13$	
- NaOH		$40,3 \cdot 1,3 = 52,39$	
- CaO		$40,8 \cdot 1,3 = 53,04$	
- ПАА		$158,0 \cdot 1,3 = 205,40$	
- PAC-R		$192,0 \cdot 1,3 = 249,60$	
- PAC-LV		$200,7 \cdot 1,3 = 260,91$	
- Dextrid		$198,0 \cdot 1,3 = 257,40$	
- Т-66		$114,9 \cdot 1,3 = 149,37$	
- Полигликоль		$187,9 \cdot 1,3 = 244,27$	
- Ironite Sponge		$216,3 \cdot 1,3 = 281,19$	
- Defoamer		$179,0 \cdot 1,3 = 232,70$	
- Глитал		$185,0 \cdot 1,3 = 240,50$	
- Drilling Detergent		$58,80 \cdot 1,3 = 76,44$	
- кордовое волокно		$53,38 \cdot 1,3 = 69,39$	
- слюда		$30,33 \cdot 1,3 = 39,43$	
7. Стоимость перевозки 1 т материалов на 15 км	руб./т	2260	2260
8. Затраты на материалы в интервале:			
- глинопорошок		$5,00 \cdot 97,76 = 488,80$	-
- Duovis		-	$0,20 \cdot 637,00 = 127,40$
- МК-5		-	$2,00 \cdot 11,66 = 23,32$
- Na ₂ CO ₃		$0,15 \cdot 52,13 = 7,82$	-
- NaOH		$0,10 \cdot 52,39 = 5,24$	-
- CaO		-	$0,30 \cdot 53,04 = 15,91$
- ПАА		$0,50 \cdot 205,40 = 102,70$	-
- PAC-R		$0,25 \cdot 249,60 = 62,40$	$0,20 \cdot 249,60 = 49,92$
- PAC-LV		$0,30 \cdot 260,91 = 78,27$	$0,25 \cdot 260,91 = 65,23$
- Dextrid		-	$0,40 \cdot 257,40 = 102,96$
- Т-66		$0,25 \cdot 149,37 = 37,34$	-
- Полигликоль		$0,50 \cdot 244,27 = 122,14$	-
- Ironite Sponge		$0,20 \cdot 281,19 = 56,24$	-
- Defoamer		$0,16 \cdot 232,70 = 37,23$	$0,16 \cdot 232,70 = 37,23$
- Глитал		$0,10 \cdot 240,50 = 24,05$	$0,10 \cdot 240,50 = 24,05$
- Drilling Detergent		$0,21 \cdot 76,44 = 16,05$	$0,21 \cdot 76,44 = 16,05$
- кордовое волокно		$1,00 \cdot 69,39 = 69,39$	-
- слюда		$1,00 \cdot 39,43 = 39,43$	-
Итого:		1 147,10	462,07
9. Затраты на транспортировку материалов:	тыс. руб.	$2,26 \cdot 9,72 = 21,97$	$2,26 \cdot 3,82 = 8,63$
10. Всего затрат на приобретение и транспортировку материалов	тыс. руб.	1 169,07	470,70
11. Экономия эксплуатационных затрат на приобретение и транспортировку материалов	тыс. руб.	-	698,37

В результате подтверждена эффективность применения безглинистого высокощелочного бурового раствора, который обеспечил качественное вскрытие высокопроницаемых пород, вмещающих H₂S, с экономией материальных средств в размере 698,37 тысяч рублей в ценах 2011 года по сравнению с полимерглинистой промывочной жидкостью (Приложение А) [89].

7.1.2 Кольматирующая смесь

Биополимерная кольматирующая смесь (БПКС) апробирована на Южно-Лиственичном, Ярегском и Усинском месторождениях ТПНГП при ликвидации поглощений различной интенсивности (от частичных до полных).

Промысловые испытания БПКС проводились при бурении скв. № 21 Южно-Лиственичная, расположенной в пределах Печоро-Кожвинского мегавала ТПНГП.

Интервал 860-870 м представлен кавернозными и выщелоченными известняками (500-600 мД) с редкими прослоями глин. Бурение сопровождалось поглощениями интенсивностью до 25 м³/ч. Без остановки бурения приготовлена и закачана пачка БПКС объемом 5 м³, после чего интенсивность снизилась до 20 м³/ч. При дальнейшем бурении на глубине 885 м отмечено поглощение без выхода циркуляции. Приготовлена и закачана пачка БПКС объемом 5 м³ с оставлением скважины в покое на 1 час. Дальнейшее углубление в течение двух часов сопровождалось частичными поглощениями с интенсивностью до 1-2 м³/ч, после чего они полностью прекратились (Приложение Б).

Интервал 1563-1568 м представлен высокопроницаемыми известняками (500-600 мД) с прослоями доломитов, осложненных тектоническими нарушениями. При бурении отмечены поглощения интенсивностью до 18 м³/ч. Приготовлена и закачана пачка БПКС объемом 3 м³ без остановки бурения. При дальнейшем углублении скважины отмечались частичные поглощения интенсивностью до 1-2 м³/ч в течение трех часов (Приложение Б).

Интервал 1920,1-1925,5 м сложен известняками (600-700 мД) высокой трещиноватости с редкими прослоями доломитов и мергелей. В процессе бурения отмечено поглощение интенсивностью до 38 м³/ч. Приготовлена и закачана пачка БПКС объемом 5 м³ с оставлением скважины в покое на 1 час. Дальнейшее бурение сопровождалось поглощением до 20 м³/ч. Приготовлена и закачана вторая пачка БПКС объемом 5 м³ с оставлением скважины в покое на 2 часа. Последующее углубление скважины сопровождалось частичными поглощениями до 3,5 м³/ч в течение трех часов (Приложение Б).

В итоге, при ликвидации поглощений на Южно-Лиственичном месторождении БПКС (3-10 м³) обеспечила снижение интенсивности поглощений с 18-38 до 1,0-3,5 м³/ч в течение 2-3 часов и эффективную изоляцию поглощающих пластов (таблица 7.3).

Промысловые испытания БПКС проводились при бурении скв. № 3303Д, 3303Н и 3302Д на Ярегском месторождении Ухтинской складки ТПНГП.

При бурении скв. № 3303Д Ярега в интервале 141-148 м (забой – 149 м), представленным пористыми, пористо-кавернозными и трещиноватыми песчаниками (500-600 мД), отмечено

поглощение интенсивностью до 30 м³/ч. Приготовлена и закачана пачка БПКС объемом 5 м³ с оставлением скважины в покое на 1 час. Дальнейшее бурение сопровождалось частичными поглощениями с интенсивностью до 2-3 м³/ч в течение двух часов (Приложение Б).

Таблица 7.3 – Характеристика поглощений на месторождениях ТПНГП

Скважина	Интервал, м	Индекс стратиграфии	Описание пород	Интенсивность поглощения, м ³ /ч	
				до	после
1	2	3	4	5	6
№ 21 Южно- Лиственичная	860-885	серпуховский ярус нижнего карбона – С _{1s}	кавернозные, выщелоченные известняки (500-600 мД) с редкими прослоями глин	20-25	1-2 (2 часа)
	1563-1568	задонский горизонт верхнего девона – D _{3zd}	высокопроницаемые известняки (500-600 мД) с прослоями доломитов, осложненных тектоническими нарушениями	18	1-2 (3 часа)
	1920,1- 1925,5	волгоградский горизонт верхнего девона – D _{3vg}	известняки (600-700 мД) высокой трещиноватости с редкими прослоями доломитов и мергелей	38	3,5 (3 часа)
№ 3303Д Ярега (Лыаель)	141-148	тиманский горизонт верхнего девона – D _{3tm}	пористые, пористо-кавернозные и трещиноватые песчаники (500-600 мД)	30	2-3 (2 часа)
№ 3303Н Ярега (Лыаель)	431-438	джерский горизонт верхнего девона – D _{3djr}	пористо-кавернозный, битуминозный песчаник (500- 600 мД) с редкими прослоями аргиллита	50	4-5 (3 часа)
№ 3302Д Ярега (Лыаель)	661-665	староосколь- ский горизонт среднего девона – D _{2st}	нефтенасыщенный песчаник (600-700 мД) с редкими прослоями алевролитов и аргиллитов	60	7-9 (4 часа)
№ 9133 Усинская	1195-1204	ассельский и сакмарский ярусы нижнего перми – P _{1a+s}	рифогенные, обломочные, закарстованные, порово- трещинно-кавернозные известняки (600-700 мД), частично доломитистые	35	3-5 (1 час)
№ 9126 Усинская	1199-1203			20	1-2 (1 час)
№ 5017 Усинская	1201-1206			40	5 (3 часа)

Бурение скв. № 3303Н Ярега (Лыаель) в интервале 431-438 м (забой – 451 м), включающем пористо-кавернозные и битуминозные песчаники (500-600 мД) с редкими прослоями аргиллитов, отмечено поглощение интенсивностью до 50 м³/ч. Приготовлена и закачана пачка БПКС объемом 5 м³. При включении насоса поглощение без выхода циркуляции. Приготовлена и закачана вторая пачка БПКС объемом 5 м³ с оставлением скважины в покое на 2 часа. Дальнейшее бурение сопровождалось частичными поглощениями с интенсивностью до 4-5 м³/ч в течение трех часов (Приложение Б).

Бурение скв. № 3302Д Ярега (Лыаель) в интервале 661-665 м (забой – 857 м), сложенным нефтенасыщенными песчаниками (600-700 мД) с редкими прослоями алевролитов и аргиллитов, отмечено поглощение интенсивностью до 60 м³/ч. Приготовлена и закачана пачка

БПКС объемом 5 м³. При включении насоса поглощение без выхода циркуляции. Приготовлена и закачана вторая пачка БПКС объемом 5 м³ с оставлением скважины в покое на 2 часа. Циркуляция практически полностью восстановилась и дальнейшее углубление сопровождалось поглощениями с интенсивностью до 7-9 м³/ч в течение четырех часов (Приложение Б).

В результате при ликвидации поглощений на Ярегском месторождении кольматирующая смесь (5-10 м³) обеспечила снижение интенсивности поглощений с 30-60 до 2-9 м³/ч в течение 2-4 часов и надежную изоляцию поглощающих пластов (таблица 7.3).

Промысловые испытания БПКС проводились на скв. № 9133, 9126 и 5017 Усинского месторождения ТПНГП в рифогенных, закарстованных, порово-трещинно-кавернозных карбонатных породах (600-700 мД), вмещающих H₂S до 1 % об.

После спуска эксплуатационных колонн при промывке скважин № 9133, 9126 и 5017 в интервалах 1195-1204, 1199-1203 и 1201-1206 м отмечены поглощения интенсивностью до 35, 20 и 40 м³/ч соответственно. Приготовлены и закачаны пачки БПКС объемами 7, 3 и 10 м³. При промывке скважин в течение трех часов наблюдались поглощения интенсивностью 1-5 м³/ч. При последующем цементировании колонн поглощений не зафиксировано (Приложение Б).

В итоге, при ликвидации поглощений на Усинском месторождении кольматирующая смесь (3-10 м³) обеспечила снижение интенсивности поглощений с 20-40 до 1-5 м³/ч в течение трех часов (таблица 7.3) и качественное крепление эксплуатационных колонн.

Ликвидация поглощений на соседних скважинах производилась с использованием буферно-полимерной смеси (БПС), разработанной ООО БСК «Ринако» [42] (раздел 1.4). Затраты на приготовление БПС и БПКС в среднем сопоставимы, поэтому расчет экономии эксплуатационных затрат производился в зависимости от потерь бурового раствора при ликвидации поглощений от использования этих кольматирующих смесей (таблица 7.4).

Таблица 7.4 – Расчет экономии материальных средств от использования БПКС

Показатели	Ед. изм.	Буферно-полимерная смесь (БПС)	Биополимерная кольматирующая смесь (БПКС)
1	2	3	4
Южно-Ливневичное месторождение			
1. № скважин	-	20	21
2. Потери бурового раствора при поглощении	м ³	35	10
3. Тип бурового раствора	-	Хлоркалийевый ингибирующий	
4. Экономия эксплуатационных затрат на закупку и транспорт материалов в ценах 2012 г.	тыс. руб.	-	14,29•25=357,25
Ярегское месторождение			
1. № скважин	-	3301Д,3301Н,3304Д	3303Д,3303Н,3302Д
2. Потери бурового раствора при поглощении	м ³	37	14
3. Тип бурового раствора	-	Биополимерный безглинистый	
4. Экономия эксплуатационных затрат на закупку и транспорт материалов в ценах 2016 г.	тыс. руб.	-	20,94•23=481,62

Продолжение таблицы 7.4

1	2	3	4
Усинское месторождение			
1. № скважин	-	9135,9127,5015	9133,9126,5017
2. Потери бурового раствора при поглощении	м ³	32	11
3. Тип бурового раствора	-	Биополимерный безглинистый	
4. Экономия эксплуатационных затрат на закупку и транспорт материалов в ценах 2018 г.	тыс. руб.	-	23,14•21=485,94

Использование кольматирующей смеси в промышленных условиях (приложение Б) обеспечило ликвидацию поглощений различной интенсивности (18-60 м³/ч) за счет качественной и надежной изоляции высокопроницаемых (500-700 мД) карбонатных и терригенных пластов продуктами взаимодействия H₂S с Ca(OH)₂ и использования биоцидола с газблоком. В целом, после закачивания в поглощающие пласты кольматирующей смеси в объемах 3-10 м³ отмечались частичные поглощения интенсивностью 1-9 м³/ч в течение 1-4 часов, которые в дальнейшем не наблюдались. Учетная экономия материальных средств от применения БПКС составила 1 324,81 тысяч рублей в ценах 2012-2018 г.г. [89].

7.1.3 Многофункциональная буферная жидкость и облегченная тампонажная смесь

В соответствии с договором «УГН-99/15» от 19.10.2015 г. с ОАО «Усинскгеонефть» (ранее УНГРЭ) на кафедре бурения ФГБОУ ВО «УГТУ» под руководством автора выполнена научно-исследовательская работа «Разработка рецептур и технологических регламентов на тампонажные и буферные жидкости для осложненных условий» (Приложение В) [49, 53]. Согласно техническому заданию требовалось разработать рецептуру цементного раствора для цементирования обсадных колонн в условиях катастрофических поглощений и содержания H₂S в пластовых флюидах свыше 6 % на месторождении им. А. Алабушина и подобных.

Месторождение имени А. Алабушина расположено в пределах Денисовской впадины ТПНГП, административно – в Усинском районе Республики Коми. В непосредственной близости расположен целый ряд аналогичных сложно построенных структур углеводородного сырья, осложненных поглощениями и сероводородной агрессией.

Цементирование второй промежуточной и эксплуатационной обсадных колонн осуществляется в две ступени с разрывом во времени, что снижает гидродинамическую составляющую на поглощающие пласты в процессе цементирования.

Интервал открытого ствола под вторую промежуточную колонну (2460-3695 м) представлен аргиллитами, доломитами, мергелями и известняками, осложненными

поглощениями различной интенсивности в пластах 2460-2710 м (до 36,0 м³/ч) и 2710-3695 м (от 0,4 до 6,0 м³/ч). Содержание H₂S и CO₂ в пластовых флюидах представлено в таблице 7.5.

Интервал открытого ствола под эксплуатационную колонну (3695-4650 м) представлен известняками и доломитами с редкими прослоями аргиллитов и мергелей, осложненными поглощениями в пластах 3695-3795 м (от 0,4 до 6,0 м³/ч), 3795-4155 и 4155-4475 м (без выхода циркуляции). Содержание H₂S и CO₂ в пластовых флюидах представлено в таблице 7.5.

Таблица 7.5 – Содержание H₂S и CO₂ в пластовых флюидах

Интервал, м	Стратиграфия	Тип коллектора	Проница- емость	Содержание H ₂ S и CO ₂ , % об.	
				H ₂ S	CO ₂
1	2	3	4	5	6
2980-2990	C _{2m1} – нижнемосковский горизонт среднего карбона	каверно-поровый	600-700 мД	4,44	1,20
3420-3435	C _{1s1} – нижнесерпуховский горизонт нижнего карбона	каверно-поровый		6,18	2,81
3805-3900	D _{3zd} – задонский горизонт верхнего девона	поровый, каверно-поровый		15,29	1,40
4485-4595	S ₁ – нижний силур	поровый, каверно-поровый		1,18	1,09

Учитывая осложненные условия крепления обсадных колонн, обозначено три основных направления научно-исследовательских работ:

- разработка рецептур буферных жидкостей и их свойств, направленных на повышение качества подготовки ствола скважины за счет отмывания фильтрационных корок со стенок скважины, закупоривания каналов поглощающих пластов с нейтрализацией H₂S, повышения площади и прочности сцепления цементного камня с породами и обсадной колонной [49, 53];

- разработка рецептур тампонажных растворов, соответствующих условиям крепления, как на стадии процесса цементирования, так и при дальнейшей работе цементного камня в агрессивных средах [49, 53];

- оценка и оптимизация гидродинамических параметров цементирования с учетом «отрывного течения» [49, 53, 156].

На кафедре бурения ФГБОУ ВО «УГТУ» проведены работы по отработке составов буферных жидкостей для геолого-технологических условий месторождения им. А. Алабушина. В качестве буферных жидкостей в открытом стволе (первые ступени цементирования) решено использовать три пачки: моющая (смывающая), вязкоупругая (вытесняюще-кольматирующая) и адгезионно-кольматирующая (тампонажная жидкость с высоким водоцементным отношением).

При бурении под вторую промежуточную и эксплуатационную колонны использовался буровой раствор Optima (таблица 7.6), содержащий полимерные реагенты значительной молекулярной массы и гидрофильности. На основании анализа горно-геологических условий и технологии ведения буровых работ на месторождении решено исследовать две отмывающие буферные жидкости, в которых кроме ПАВ (синтетическое моющее средство), содержатся

неорганические соли, способные разупрочнять полимерную пленку (таблица 7.6). Плотность исследованных буферных жидкостей составляет 1030 кг/м^3 , бурового раствора – 1080 кг/м^3 .

Для оценки влияния моющих буферных жидкостей на интенсивность разрушения структуры корок, сформированных буровым раствором Optima, проведены исследования с использованием фильтр-пресса (раздел 2.3). В результате установлен незначительно больший объем фильтрата при использовании сернокислого алюминия по сравнению с хлоридом калия в составе буферной жидкости. Оптимальное время воздействия на корку составляет 10 минут, что учтено на стадии проектирования гидравлической программы цементирования обсадных колонн и выбора объемов буферных жидкостей.

Таблица 7.6 – Составы бурового раствора и моющих буферных жидкостей

Состав бурового раствора Optima	Концентрация, кг/м^3	Буферный состав 1	Концентрация, %	Буферный состав 2	Концентрация, %
1	2	3	4	5	6
Бентонит	30	ОЭЦ	0,5	ОЭЦ	0,5
Reacap	3	Atren SA	0,1	Atren SA	0,1
Reastab	3	KCL	5,0	$\text{AL}_2(\text{SO}_4)_3$	5,0
МК-60	50	Пеногаситель	0,1	Пеногаситель	0,1
Duovis	1				

В качестве вытесняюще-кольматирующего буферного состава предложено использовать вязкоупругую смесь с кольматантами и нейтрализатором H_2S (таблица 7.7).

Таблица 7.7 – Состав вытесняюще-кольматирующей (второй) буферной жидкости

Реагент	Назначение	Концентрация, кг/м^3
1	2	3
Бентонит	Структурообразователь	60
Reastab	Полиакриламид для обеспечения упругих свойств	3
$\text{AL}_2(\text{SO}_4)_3$	Для усиления вязкоупругих свойств	10
Резиновая крошка	Кольматант	20
МК-60	Кольматант	60
Ironite Sponge	Нейтрализатор сероводорода	5

В качестве третьей буферной жидкости решено использовать тампонажную жидкость при повышенном водосмесевом отношении, которая вымывает и замещает остатки бурового раствора в стволе скважины. Дополнительным мероприятием является добавка в третью порцию буферной жидкости газблока для снижения проницаемости зоны кольматации.

При цементировании вторых ступеней (обсаженный ствол) для улучшения качества сцепления цементного камня с обсадными колоннами решено использовать одну порцию буферной жидкости, состоящую из бездобавочного портландцемента ПЦТ I-G СС-1 и воды. При водоцементном отношении – 2,3 плотность буферного состава составляет 1340 кг/м^3 .

Общие сведения о цементировании представлены в таблице 1 (приложение В).

Для решения поставленных задач тампонажный материал должен одновременно обладать кольматирующими свойствами и коррозионной стойкостью к агрессивным флюидам.

Учитывая исследования кафедры бурения ФГБОУ ВО «УГТУ» в этом направлении и работы других авторов, а также промысловый опыт крепления скважин на месторождениях Денисовской впадины ТПНПП, разработана рецептура облегченного тампонажного состава для цементирования скважин в высокопроницаемых горных породах и условиях сероводородной агрессии на основе цемента марки ПЦТ I-G СС-1 (вяжущий материал), обработанного синтетическим сульфированным полимером – газблоком, расширяющей добавкой – ДР-100 и микрокалиброванным гранулированным пеностеклом (МКГПС).

Результаты проведенных исследований, представленные в таблице 2 (приложение В), показывают, что разработанный тампонажный состав обладает достаточной подвижностью (растекаемость – 23,5 см) и прочностью цементного камня (6,6 МПа – при изгибе; 11,5 МПа – на сжатие) при пониженной плотности (1540 кг/м^3), что обеспечивается обработкой раствора МКГПС. Отличительной особенностью тампонажной смеси является пониженная фильтрация ($9 \text{ см}^3/30 \text{ мин.}$) из-за обработки раствора газблоком, который обеспечивает коррозионную стойкость цементного камня в условиях сероводородной агрессии. Коэффициент коррозионной стойкости тампонажного состава составляет 0,89. Сроки схватывания (начало – 9 ч. 00 мин., конец – 10 ч. 45 мин.) достаточны для прокачивания цементного раствора на глубину 4595 м.

Предлагаемый состав тампонажной смеси следует использовать при креплении первой и второй ступеней II-й промежуточной и первой ступени эксплуатационной обсадных колонн. Вторую ступень эксплуатационной колонны предложено цементировать бездобавочным сульфатостойким цементом марки ПЦТ I-G СС-1.

Физико-механические свойства и компонентный состав технологических жидкостей для цементирования представлены в таблицах 2 и 3 (приложение В) соответственно. Назначение и необходимые объемы жидкостей представлены в таблице 4 (приложение В).

Полученные рецептуры тампонажных и буферных жидкостей исследовались на ротационном вискозиметре фирмы «OFITE» с целью оценки реологических характеристик, необходимых для моделирования гидродинамики процесса цементирования с учетом «отрывного течения» на компьютерной программе «Cementag», разработанной на кафедре бурения ФГБОУ ВО «УГТУ». Замеры касательных напряжений на 12-ти скоростях сдвига позволили с использованием метода наименьших квадратов вычислить реологические параметры жидкостей для цементирования, представленные в таблице 5 (приложение В).

Важную роль при креплении скважин играет режим цементирования, который обуславливает степень вытеснения и замещения бурового раствора тампонажным. При этом необходимо учитывать весьма большое количество факторов: плотность и реологические параметры технологических жидкостей; конфигурацию ствола скважины; расходы закачки; давления гидроразрыва слабых пластов и многое другое, что требует сложных вычислений.

Программа «Сementag» позволяет не только учесть перечисленные факторы, но и моделировать процесс цементирования в различных вариантах с учетом «отрывного течения» [156].

Моделирование процесса цементирования осуществлялось в двух режимах: структурном («пробковом») и турбулентном. Анализ результатов расчетов показал, что предпочтительнее реализовать цементирование обеих ступеней второй промежуточной колонны в турбулентном режиме вытеснения. Во время развития «отрывного течения» управление процессом достигается за счет регулирования подачи на цементировочных агрегатах. Регламент на цементирование II промежуточной колонны представлен в таблицах 6 и 7 (приложение В). Анализ режимов цементирования эксплуатационной колонны показал, что в условиях вероятного поглощения необходимо снизить гидродинамические давления в кольцевом пространстве, поэтому выбор остановлен на варианте «пробкового» режима для первой ступени, т. к. в открытом стволе этим достигается снижение гидродинамического давления. Для второй ступени возможен турбулентный режим на период продавки в затрубье. Регламент на цементирование эксплуатационной колонны представлен в таблицах 8 и 9 (приложение В).

В итоге, разработан технологический регламент крепления второй промежуточной и эксплуатационной обсадных колонн на месторождении им. А. Алабушина (таблицы 1-9, приложение В) [49, 53], который апробирован в промысловых условиях.

Цементирование второй промежуточной и эксплуатационной обсадных колонн прошло без осложнений согласно разработанным регламентам (приложение В).

После цементирования обсадных колонн и ОЗЦ проведен комплекс геофизических исследований, в том числе акустическая цементометрия (АКЦ). В таблице 7.8 представлены результаты оценки качества цементирования обсадных колонн согласно разработанных регламентов и ранее зацементированных 12 скважин на месторождении им. А. Алабушина.

Таблица 7.8 – Результаты АКЦ второй промежуточной и эксплуатационной обсадных колонн

Характеристика контакта на границах «порода-цементный камень-колонна»	Площадь (качество) сцепления поверхностей, %		
	поисковая по регламенту	ранее зацементированные скважины	
		поисковые и разведочные	эксплуатационные
1	2	3	4
Сплошной (от 10 до 800 м)	74	22	34
Частичный (от 5 до 500 м)	21	45	43
Неопределенный (от 5 до 100 м)	5	33	23

Анализ таблицы 7.8 показывает, что площадь частичного и неопределенного контактов сцепления на границах «порода-цементный камень-колонна» составляет 66 % в эксплуатационных и 78 % в поисковых и разведочных скважинах. При цементировании второй промежуточной и эксплуатационной обсадных колонн согласно разработанного регламента картина кардинально меняется. Некачественное сцепление цемента с горными породами и обсадными колоннами составляет всего 26 %, подтверждая правильность и эффективность

принятых технических решений и рецептур технологических жидкостей для цементирования в высокопроницаемых пластах, содержащих H_2S и CO_2 . Площадь сцепления цементного камня с горными породами и обсадной колонной по данным АКЦ повысилась на 46 % по сравнению с ранее зацементированными колоннами на месторождении им. А. Алабушина.

При цементировании обсадных колонн на месторождении им. А. Алабушина используют (раздел 5.1.1) цемент ПЦТ I-G СС-1 с добавками зарубежных агентов и цементно-бentonитовую смесь (ЦБС) с прочностью адгезионного сцепления 3,0 и 1,3 Н/см² соответственно. Прочность контакта цементного камня с сопрягающими поверхностями при использовании «чистого» ПЦТ I-G СС-1 составляет – 3,9 Н/см², разработанной облегченной тампонажной смеси – 1,7 Н/см² (таблица 5.16), превышая величины сцепления ранее используемых смесей на 31 %.

Таким образом, разработанные составы многофункциональной буферной жидкости и облегченной тампонажной смеси обеспечивают качественную подготовку ствола скважины к цементированию и надежное крепление обсадных колонн в высокопроницаемых породах, вмещающих H_2S . Эффективность апробации технологических жидкостей подтверждена в промысловых условиях увеличением площади и прочности адгезионного сцепления цементного камня с сопрягающими поверхностями на 46 и 31 % соответственно по сравнению с ранее зацементированными обсадными колоннами (Приложение В) [89].

В итоге, промысловые испытания высокощелочного бурового раствора, кольматирующей смеси, многофункциональной буферной жидкости и облегченной тампонажной смеси подтвердили эффективность разработанных рецептур буровых технологических жидкостей при бурении и креплении скважин в высокопроницаемых пластах и условиях сероводородной агрессии. Применение буровых технологических жидкостей на месторождениях ТПНГП обеспечило экономию материальных средств в размере 2 023,18 тысяч рублей в ценах 2011-2018 г.г. (с учетом инфляции 4 514,549 тысяч рублей) и повышение площади и прочности сцепления цементного камня с сопрягающими поверхностями на 46 и 31 % соответственно по сравнению с ранее зацементированными обсадными колоннами (Приложения А, Б, В).

7.2 Промышленное внедрение комплекса буровых технологических жидкостей

Комплекс буровых технологических жидкостей использовался при бурении и креплении боковых стволов на эксплуатационных скважинах Осваньюрского (№ 14, 17, 67), Восточно-Мастерельского (№ 2, 103), Верхне-Возейского (№ 278, 2905, 3400, 3576, 4006, 4010) и Леккерского (№ 210, 217) месторождений ТПНГП (таблица 7.9). Интервалы бурения и

крепления представлены карбонатными породами, осложненными поглощениями, дифференциальными прихватами и присутствием H_2S (2,5; 3,7; 5,6 и 5,8 % об.) в высокопроницаемых пластах (500-700 мД). Бурение и крепление прошло без осложнений согласно разработанным регламентам, что подтверждает эффективность разработанного комплекса буровых технологических жидкостей.

Таблица 7.9 – Краткая характеристика боковых стволов (2022-2023 г.г.)

Параметр	Значение				
	1	2	3	4	5
Месторождение	Восточный Мастерель	Осваньюр	Верхний Возей	Леккерское	
№ скважин	2, 103	14, 17, 67	278, 2905, 3400, 3576, 4006, 4010	210, 217	
Окончание строительства скважины	10.2022	09.2022	07.2022	06.2023	
Интервал бурения, м	2575-3499	1720-2709	2935-3837	2003-3190	
Диаметр долота / хвостовика, мм	142,9 / 114,3	142,9 / 114,3	152,4 / 114,3	152,4 / 127	
Горные породы	известняк, мергель, аргиллит	известняк, мергель, аргиллит	известняк, доломит, аргиллит	известняк, доломит, мергель, ангидрит	
Тип коллектора	поровый, каверно-поровый				
Проницаемость, мД	500-600	500-600	600-700	500-600	
Содержание H_2S / CO_2 в нефти, % об.	3,7 / 1,1	2,5 / 1,6	5,8 / 1,6	5,6 / 3,5	
Градиент пластового давления, МПа/100 м	1,10	1,03	1,13	1,0	
Забойная температура, °С	91	45	93	56	
Возможные осложнения	поглощения, дифференциальные прихваты, нефтепроявления, сероводородная агрессия				
Экономия материальных средств, млн. руб.	84,7	120,5	258,8	53,5	
Повышение площади сцепления цементного камня с сопрягающими поверхностями, %	21	22	21	21	
Увеличение проектного дебита после декольматации, %	10	20	10	20	

Применение комплекса буровых технологических жидкостей обеспечило эффективную изоляцию, качественную подготовку ствола скважины к цементированию, надежное разобщение и повышение проектных дебитов после декольматации высокопроницаемых коллекторов, содержащих H_2S . Эффективность применения комплекса при бурении и креплении боковых стволов на месторождениях ТПНГП подтверждается (Приложение Г):

- экономией материальных средств в размере 517 500 тысяч рублей в ценах 2022-2023 г.г. (с учетом инфляции 539 494,658 тысяч рублей) от применения безглинистого высокощелочного бурового раствора (RU № 2016126737 А);

- увеличением площади и прочности сцепления цементного камня с ограничивающими поверхностями на 21-22 и 31 % соответственно по сравнению с ранее зацементированными хвостовиками от использования многофункциональной буферной жидкости и облегченной тампонажной смеси (RU № 2741890 С2);

- повышением проектных дебитов на 10-20 % после декольматации.

В целом, эффективность результатов апробации и внедрения комплекса буровых технологических жидкостей, технических решений и рекомендаций на нефтяных скважинах ТПНГП заключается в достижении следующих технико-экономических показателей:

- экономия материальных средств в размере 544 009,207 тысяч рублей от применения безглинистого высокощелочного бурового раствора (RU № 2016126737 А) и биополимерной кольматирующей смеси;

- увеличение площади и прочности сцепления цементного камня с сопрягающими поверхностями на 21-46 и 31 % соответственно по сравнению с ранее зацементированными хвостовиками и обсадными колоннами от использования многофункциональной буферной жидкости и облегченной тампонажной смеси (RU № 2741890 С2);

- повышение проектных дебитов на 10-20 % после декольматации пластов.

Выводы

1. Промысловая апробация высокощелочного бурового раствора, кольматирующей смеси, многофункциональной буферной жидкости и облегченной тампонажной смеси обеспечила безаварийную проводку скважин в высокопроницаемых породах, содержащих H_2S , с экономией материальных средств в размере 4 514,549 тысяч рублей и повышением площади и прочности сцепления цементного камня с сопрягающими поверхностями на 46 и 31 % соответственно по сравнению с ранее зацементированными обсадными колоннами.

2. Промышленное внедрение комплекса буровых технологических жидкостей на месторождениях ТПНГП подтверждает повышение качества строительства скважин в условиях сероводородной агрессии и повышенных рисков поглощений и дифференциальных прихватов экономией материальных средств в размере 539 494,658 тысячи рублей; увеличением площади и прочности адгезионного сцепления цементного камня с сопрягающими поверхностями на 21-22 и 31 % соответственно по сравнению с ранее зацементированными хвостовиками; повышением проектных дебитов на 10-20 % после восстановления проницаемости.

3. Эффективность результатов апробации и внедрения комплекса технологических жидкостей в условиях сероводородной агрессии на нефтяных месторождениях ТПНГП обеспечила экономию материальных средств в размере 544 009 207 рублей; увеличение площади и прочности сцепления камня с сопрягающими поверхностями на 21-46 и 31 % соответственно; повышение проектных дебитов на 10-20 % после кислотной обработки.

Заключение

1. Выполненный анализ результатов применения буровых технологических жидкостей позволил установить, что они не обеспечивают качественного вскрытия и крепления высокопроницаемых пластов, вмещающих H_2S . Этот факт предопределяет необходимость проведения научных исследований, направленных на разработку комплекса буровых технологических жидкостей, обладающих ферментативной устойчивостью к сероводороду и повышенными кольматирующими свойствами.

2. Обоснованы методы проведения экспериментальных исследований буровых технологических жидкостей, определены действующие нормативные стандарты и инструкции для качественной и достоверной оценки их свойств и параметров, установлен порядок проведения экспериментов с использованием сертифицированных приборов и оборудования.

3. Разработан состав высокощелочного бурового раствора с повышенными кольматирующими свойствами для бурения в агрессивных средах (RU №2016126737 А), включающий биополимер (Duovis 0,1-0,3 %), крахмал (Dextrid 0,3-0,5 %), целлюлозу (PAC-R 0,1-0,3 % и PAC-LV 0,2-0,3 %), оксид кальция (CaO 0,2-0,4 %), пеногаситель (Defoamer 0,1-0,2 %), карбонатный материал (МК-5) и обеспечивающий качественное вскрытие проницаемых пластов, содержащих H_2S , за счет повышенной щелочности (pH=12,0-12,5), повышающей ферментативную устойчивость. Увеличение концентрации CaO до 0,5-0,7 % и обработка биоцидом 1-3 % с газблоком 0,4-0,6 % трансформирует высокощелочной буровой раствор в кольматирующую смесь (заявка на изобретение № 2020138560 от 24.11.2020) для изоляции высокопроницаемых пластов, вмещающих H_2S , и использования в качестве вытесняюще-кольматирующей порции многофункциональной буферной жидкости.

4. Разработана рецептура многофункциональной буферной жидкости для повышения качества подготовки ствола скважины к цементированию в условиях сероводородной агрессии и поглощений, включающая моюще-эрозионную (стабилизатор PAC-R 0,5 %, электролит $CaCl_2$ 10 %, кислота НТФ 0,1 %, абразивный компонент ГПС 5-10 %), вытесняюще-кольматирующую (биополимер Duovis 0,1-0,3 %, крахмал Dextrid 0,3-0,5 %, целлюлоза PAC-R 0,1-0,3 % и PAC-LV 0,2-0,3 %, оксид кальция CaO 0,5-0,7 %, пеногаситель Defoamer 0,1-0,2 %, биоцидол 1,0-3,0 %, газблок 0,4-0,6 % и карбонатный материал 4-6 %) и адгезионно-кольматирующую (цемент ПЦТ I-G СС-1 и газблок 0,5 % при повышенном водосмесевом отношении 1,5-3,0) порции. Многофункциональная буферная жидкость при турбулентном режиме течения в затрубном пространстве обеспечивает смывание и удаление фильтрационных корок с поверхности горных пород; вытеснение бурового раствора из ствола скважины и кольматацию

высокопроницаемых отложений, вмещающих H_2S ; увеличение площади и прочности сцепления цементного камня с горными породами и обсадной колонной.

5. Разработан состав облегченной тампонажной смеси для цементирования обсадных колонн в высокопроницаемых пластах, содержащих сероводород (RU № 2741890 С2), включающий при водосмесевом отношении 0,52 сульфатостойкий портландцемент ПЦТ I-G СС-1 в качестве вяжущего; синтетический сульфированный полимер (газблок) 0,5 %; расширяющую добавку (ДР-100) 1 % и пеностекло 6 %, который формирует при температурах до $100^{\circ}C$ коррозионностойкий цементный камень ($KKC_{36}=0,97$) за счет пониженной проницаемости (0,81 мД), связывания гидроксида кальция диоксидом кремния и образования низкоосновных гидросиликатов кальция.

6. Сформирован комплекс буровых технологических жидкостей для повышения качества строительства скважин в условиях сероводородной агрессии и повышенных рисков поглощений и дифференциальных прихватов. Комплекс включает высокощелочной буровой раствор, многофункциональную буферную жидкость, тампонажную смесь и обеспечивает при бурении нейтрализацию H_2S высокощелочными соединениями $Ca(OH)_2$ и изоляцию высокопроницаемых пластов продуктами их реакции – сульфидами кальция; при креплении качественную подготовку ствола скважины к цементированию и формирование коррозионностойкого цементного камня с устойчивым фазовым составом и пониженной проницаемостью; при освоении восстановление проницаемости пластов путем кислотной обработки.

7. Промысловые испытания и внедрение комплекса технологических жидкостей в условиях сероводородной агрессии на нефтяных месторождениях ТПНГП позволили получить экономию материальных средств в размере 544 009 207 рублей; увеличение площади и прочности сцепления цементного камня с сопрягающими поверхностями на 21-46 и 31 % соответственно; повышение проектных дебитов на 10-20 % после восстановления проницаемости коллекторов кислотной обработкой.

Библиографический список

1. Агзамов, Ф. А. Долговечность тампонажного камня в коррозионно-активных средах / Ф. А. Агзамов, Б. С. Измухамбетов. – Санкт-Петербург : ООО «Недра», 2005. – 318 с.
2. Агзамов, Ф. А. Исследование буферных жидкостей для повышения качества крепления скважин / Ф. А. Агзамов, И. М. Галимов, Аль-Сельви // Нефтяная провинция. – 2016. – № 1. – С. 65-72.
3. Агзамов, Ф. А. Отмывающая способность буферной жидкости с добавками поверхностно-активных веществ : в 7 т. / Ф. А. Агзамов, Р. Р. Садртдинов // Булатовские чтения : материалы II международной научно-практической конференции; под общ. ред. О. В. Савенок. – Краснодар : Издательский Дом-Юг, 2018. – Т. 3. – С. 23-27.
4. Агзамов, Ф. А. Применение вязкоупругих систем при креплении скважин : в 5 т. / Ф. А. Агзамов, М. С. Шайбеков, А. И. Николаев // Булатовские чтения : материалы I международной научно-практической конференции; под общ. ред. О. В. Савенок. – Краснодар : Издательский Дом-Юг, 2017. – Т. 3 – С. 30-34.
5. Агзамов, Ф. А. Регулирование свойств тампонажных материалов при цементировании скважин в осложненных условиях : учебное пособие / Ф. А. Агзамов, Э. Ф. Токунова, С. Ф. Комлева. – Уфа : УГНТУ, 2019. – 109 с.
6. А. С. 1666683 СССР. МПК 6 E21B 43/22. Добавка к воде для заводнения нефтяного пласта / Р. Х. Хазипов, В. И. Левашова, Н. Н. Силищев, С. С. Лукин // № 4648718/13; заявл. 08.02.1989; опубл. 30.07.1991; Бюл. № 28.
7. А. С. 1535841 СССР. МПК 7 C02F150 E21B 43/22. Способ подавления роста сульфатвосстанавливающих бактерий в заводненном нефтяном пласте / В. В. Лисицкий [и др.] // № 4289540/31-26; заявл. 27.07.87; опубл. 15.01.90; Бюл. № 2.
8. А. С. 939735 СССР, МПК 5 E21B 43/22. Добавка к воде для заводнения нефтяного пласта / Р. Х. Хазипов, Е. В. Лозин, Р. Г. Вахитова // № 2972355/22-03; заявл. 18.08.80; опубл. 30.06.82; Бюл. № 24.
9. А. С. 1607478 СССР. МПК 6 C23F11/12. Добавка к воде для заводнения нефтяного пласта / Р. Х. Хазипов, В. И. Левашова, Н. Н. Силищев, С. С. Лукин // № 3889157/03; заявл. 18.11.88; опубл. 20.11.90; Бюл. № 42.
10. А. С. 1657614 СССР, МПК E21B 33/138. Устройство для определения тампонирующей способности цементных растворов / О.К. Ангелопуло, А.Г. Калинин, В.С. Данюшевский [и др.]. - № 4709264/03; заявл. 30.03.1989; опубл. 23.06. 1991, Бюл. № 23.
11. А. С. 690168 СССР, МПК 5 E21B 43/22. Реагент для подавления роста сульфатвосстанавливающих бактерий в заводняемом нефтяном пласте / Р. Х. Хазипов, О. И. Матыцина, Г. А. Толстиков // № 2633130/22-03; заявл. 16.06.78; опубл. 05.10.79; Бюл. № 37.

12. А. С. 785463 СССР, МПК 5 E21B 43/22. Тампонажный раствор / А. Г. Белоусов [и др.] // № 2700742/22-03; заявл. 21.12.78; опубл. 07.12.80; Бюл. № 45.
13. А. С. 914611 СССР, МКИ C09 K7/00. Способы обработки бурового раствора для нейтрализации H_2S / А. И. Булатов [и др.] // заявл. 18.04.80; опубл. 20.04.82; Бюл. №11.
14. А. С. 933956 СССР, МПК 5 E21B 43/22. Реагент для подавления роста сульфатвосстанавливающих бактерий в заводняемом нефтяном пласте / А. Г. Ханларова [и др.] // №2924832/22-03; заявл. 18.08.80; опубл. 07.06.82; Бюл. № 21.
15. Ангелопуло, О. К. Буровые растворы для осложненных условий / О. К. Ангелопуло, В. М. Подгорнов, В. Э. Аваков. – Москва : Недра, 1987. – 137 с.
16. Ахиаров, Р. Ж. Расчет и устройство для подавления жизнедеятельности сульфатвосстанавливающих бактерий / Р. Ж. Ахиаров, О. Р. Латыпов // Материаловедение и защита от коррозии. – 2008. – № 1. – С. 234–238.
17. Ахмадеев, Р. Г. Разработка и совершенствование техники и технологии бурения и крепления глубоких нефтяных и газовых скважин в сложных геологических условиях с наличием кислых газов в пластовых условиях : отчет о НИР / Р. Г. Ахмадеев, В. А. Кузнецов. – Ухта : Ухтинский индустриальный институт, 1983. – 138 с.
18. Ашрафьян, М. О. Повышение качества разобщения пластов в глубоких скважинах. – Москва : Недра, 1989. – 228 с.
19. Бабушкин, Э. В. Разработка технологии применения облегченных промывочных жидкостей для повышения качества первичного вскрытия продуктивных пластов : автореф. дис. ...канд. техн. наук : 25.00.15 / Бабушкин Эдуард Васильевич. – Уфа, 2011. – 24 с.
20. Балаба, В. И. Практическая реализация концепции трансформируемых буровых технологических жидкостей / В. И. Балаба, И. В. Грязнов, Е. А. Коновалов // Техника и технология. – 2011. – № 4. – С. 63-66.
21. Басарыгин, Ю. М. Бурение нефтяных и газовых скважин : учебное пособие для вузов / Ю. М. Басарыгин, А. И. Булатов, Ю. М. Проселков. – Москва : ООО «Недра – Бизнес-центр», 2002. – 398 с.
22. Бастриков, С. Н. Улучшение смазочной способности буровых растворов при бурении наклонных скважин / С. Н. Бастриков // Труды СибНИИРП. – 1981. – Вып. 21. – С. 10-17.
23. Белей, И. И. Исследования структурированных буферных жидкостей с вязкоупругими свойствами на основе полимерного реагента ТД-300.050ВП / И. И. Белей, А. С. Коростелев, В. А. Федоровская, И. А. Цепилова // Сборник научных трудов ООО «ТюменНИИгипрогаз». – Тюмень : ООО «ТюменНИИгипрогаз», 2017. – С. 12-16.
24. Белоусов, Г. А. Технология крепления скважин в условиях сероводородной агрессии и АВПД (на примере Тенгизского месторождения) / Г. А. Белоусов [и др.]. – Москва : ВНИИОЭНГ, 2007. – 60 с.

25. Богатырев, Т. С. Реагент для дезодорации коллоидной серы / Т. С. Богатырев [и др.] // Нефтегазопереработка-2011 : материалы международной научно-практической конференции. – Уфа, 2011. – С. 135-137.
26. Богатырев, Т. С. Способ утилизации кислых газов установки аминовой очистки с получением биоцидов / Т. С. Богатырев [и др.] // Нефтегазопереработка – 2010 : материалы международной научно-практической конференции. – Уфа, 2010. – С. 170-171.
27. Буглов, Е. Н. Бурение скважин в условиях сероводородной агрессии / Е. Н. Буглов, Е. Г. Весенева // Вестник ИрГТУ. – 2013. – №12. – С. 121-123.
28. Будников, В. Ф. Диагностика и капитальный ремонт обсадных колонн в нефтяных и газовых скважинах / В. Ф. Будников [и др.]. – Москва : Недра, 1997. – 226 с.
29. Будников, В. Ф. Проблемы механики бурения и заканчивания скважин / В. Ф. Будников, А. И. Булатов, П. П. Макаренко. – Москва : Недра, 1996. – 495 с.
30. Булатов, А. И. Детективная биография герметичности крепи нефтяных и газовых скважин. – Краснодар : Просвещение-Юг, 2009. – 934 с.
31. Булатов, А. И. Заканчивание скважин в условиях проявления сероводорода / А. И. Булатов, А. П. Крезуб. – Москва : ВНИИОЭНГ, 1986. – 59 с.
32. Булатов, А. И. Буровые промывочные и тампонажные растворы : учебное пособие для вузов / А. И. Булатов, П. П. Макаренко, Ю. М. Проселков. – Москва : Недра, 1999. – 424 с.
33. Булатов, А. И. Работа и формирование цементного камня в скважине. – Москва : Недра, 1990. – 409 с.
34. Булатов, А. И. Справочник инженера по бурению : в 2 т. / А. И. Булатов, А. Г. Аветисов. – Москва : Недра, 1985. – Т. 1. – 414 с.
35. Булатов, А. И. Тампонажные материалы : учебное пособие для вузов / А. И. Булатов, В. С. Данюшевский. – Москва : Недра, 1987. – 280 с.
36. Бурение глубоких скважин в условиях сероводородной агрессии // Бурение : обзорная информация. – Москва : ВНИИОЭНГ, 1981. – 60 с.
37. Быков, И. Ю. Комплекс высокощелочных рецептур технологических жидкостей для качественного вскрытия и крепления скважин в коррозионно-активных средах / И. Ю. Быков, С. В. Каменских, Н. М. Уляшева // Нефтепромысловое дело. – 2022. – № 10. – С. 26-30.
38. Быков, И. Ю. Пути совершенствования составов технологических жидкостей при бурении и креплении сероводородсодержащих высокопроницаемых горных пород / И. Ю. Быков, С. В. Каменских, Н. М. Уляшева // Строительство нефтяных и газовых скважин на суше и на море. – 2017. – № 7. – С. 27-31.
39. Быков, И. Ю. Разработка и исследование составов технологических жидкостей для бурения и крепления высокопроницаемых горных пород, вмещающих сероводород / И. Ю. Быков, С. В. Каменских, Н. М. Уляшева // Строительство нефтяных и газовых скважин на суше и на море. – 2021. – № 4. – С. 25-30.

40. Быков, И. Ю. Сравнительная оценка ферментативной устойчивости полимерных буровых растворов, в том числе в сероводородсодержащих средах / И. Ю. Быков, С. В. Каменских, Н. М. Уляшева // Инженер-нефтяник. – 2018. – № 4. – С. 5-10.
41. Валовская, Л. И. Исследование коррозионной стойкости плазменных покрытий из сплава ПГ-СР-2 в нефтепромысловых средах / Л. И. Валовская, Л. Ф. Губарев, И. И. Иванов // Коррозия и защита в нефтегазовой промышленности. – 1982. – Вып. 12. – С. 9.
42. Василенко, И. Р. Повышение качества крепи скважин в осложненных условиях Р-С залежи Усинского месторождения / И. Р. Василенко, В. В. Сенатов // Бурение и нефть. – 2010. – № 2. – С. 32-34.
43. Вороник, А. М. Анализ свойств и параметров облегченных тампонажных растворов и смесей / А. М. Вороник, С. В. Каменских, С. А. Краснов // Строительство нефтяных и газовых скважин на суше и на море. – 2016. – № 10. – С. 35-41.
44. Вороник, А. М. Изучение способов повышения отмывающей способности буферных жидкостей : в 5 т. / А. М. Вороник [и др.] // Булатовские чтения : материалы III международной научно-практической конференции; под общ. ред. О. В. Савенок. – Краснодар: Издательский Дом-Юг, 2019. – Т. 3. – С. 48-53.
45. Вороник, А. М. Исследование и анализ свойств и параметров цементного камня / А. М. Вороник [и др.] // Ресурсы Европейского Севера. Технология и экономика освоения. – 2017. – № 3. – С. 56-67.
46. Вороник, А. М. Исследование коррозионной стойкости цементного камня в условиях сероводородной агрессии / А. М. Вороник, С. В. Каменских, Е. В. Шаров // Строительство нефтяных и газовых скважин на суше и на море. – 2017. – № 2. – С. 38-43.
47. Вороник, А. М. Исследование технологических свойств и параметров облегченной коррозионностойкой тампонажной смеси / А. М. Вороник, С. В. Каменских, Н. М. Уляшева // Строительство нефтяных и газовых скважин на суше и на море. – 2018. – № 2. – С. 29-35.
48. Вороник, А. М. Исследование физико-механических свойств коррозионно-стойкого цементного камня / А. М. Вороник [и др.] // Строительство нефтяных и газовых скважин на суше и на море. – 2017. – № 11. – С. 25-30.
49. Вороник, А. М. Крепление скважин в высокопроницаемых горных породах в условиях сероводородной агрессии / А. М. Вороник [и др.] // Строительство нефтяных и газовых скважин на суше и на море. – 2016. – № 4. – С. 34-38.
50. Вороник, А. М. Определение коррозионной стойкости цементного камня облегченной тампонажной смеси / А. М. Вороник, С. В. Каменских, Н. М. Уляшева // Строительство нефтяных и газовых скважин на суше и на море. – 2018. – № 11. – С. 28-33.
51. Вороник, А. М. Оценка физико-механических свойств облегченного коррозионностойкого цементного камня / А. М. Вороник [и др.] // Строительство нефтяных и газовых скважин на суше и на море. – 2018. – № 9. – С. 35-41.

52. Вороник, А. М. Разработка и исследование облегченной коррозионностойкой тампонажной смеси для крепления высокопроницаемых горных пород, вмещающих агрессивные флюиды / А. М. Вороник, С. В. Каменских, Н. М. Уляшева // Строительство нефтяных и газовых скважин на суше и на море. – 2020. – № 1. – С. 40-45.
53. Вороник, А. М. Разработка решений по повышению качества крепления скважины в условиях поглощений и сероводородной агрессии / А. М. Вороник [и др.] // Инженер-нефтяник. – 2016. – № 1. – С. 5-11.
54. Высокопрочные обсадные и насосно-компрессорные трубы для использования в условиях интенсивной коррозии / Бурение : экспресс-информация. – Москва : ВНИИОЭНГ, 1981. – Вып. 3. – С. 10-15.
55. Вяхирев, В. И. Облегченные и сверхлегкие тампонажные растворы / В. И. Вяхирев, В. В. Ипполитов, Д. В. Орешкин [и др.]. – Москва : Недра. – 1999. – 180 с.
56. Галимов, М. А. Гидродинамические способы ликвидации прихватов бурильных колонн / М. А. Галимов, А. К. Самотой // Бурение : обзорная информация. – Москва : ВНИИОЭНГ, 1981. – 60 с.
57. Герасимова, В. М. Разработка эпоксидных композиционных материалов с повышенными эксплуатационными свойствами на основе модифицированных волокнистых наполнителей различной химической природы : автореф. дис. ...канд. техн. наук : 05.17.06 / Герасимова Виктория Михайловна. – Москва, 2017. – 16 с.
58. Городнов, В. Д. Физико-химические методы предупреждения осложнений в бурении / В. Д. Городнов. – Москва : Недра, 1994. – 229 с.
59. Горонович, С. Н. Изоляция зон поглощения буровых растворов в порово-трещинных карбонатных коллекторах / С. Н. Горонович, А. М. Селихонович // Сборник научных трудов ООО «Волго-УралНИПИгаз». – Оренбург : ИПК «Газпромпечатъ», 2002. – С. 146.
60. Горонович, С. Н. Ликвидация катастрофического поглощения в горизонтальном участке ствола скважины при вскрытии продуктивных отложений большой толщины / С. Н. Горонович [и др.] // Бурение и нефть. – 2009. – № 7-8. – С. 40-43.
61. Горонович, С. Н. Методы обеспечения совместимости интервалов бурения : автореф. дис. ...докт. техн. наук : 25.00.15 / Горонович Сергей Николаевич. – Москва, 2010. – 58 с.
62. Грязнов, И. В. Отработанные буровые растворы как материал для приготовления буровых технологических жидкостей / И. В. Грязнов, Е. А. Коновалов, Ю. А. Иванов, В. А. Зотов // Нефтяное хозяйство. – 2010. – № 5. – С. 62-63.
63. Гульянц, Г. М. Противовыбросовое оборудование скважин, стойкое к сероводороду : справочное пособие / Г. М. Гульянц. – Москва : Недра, 1991. – 348 с.
64. Данюшевский, В. С. Справочное руководство по тампонажным материалам / В. С. Данюшевский, Р. М. Алиев, И. Ф. Толстых. – Москва : Недра, 1987. – 373 с.
65. Данюшевский, В. С. Тампонажные растворы для газовых и газоконденсатных скважин с АВПД / В. С. Данюшевский, Я. М. Курбанов // Бурение газовых и газоконденсатных скважин : обзорная информация. – Москва : ВНИИЭгазпром, 1987. – № 4. – 40 с.

66. Данюшевский, В. С. Проектирование оптимальных составов тампонажных цементов. – Москва : Недра, 1978. – 293 с.
67. Данюшевский, В. С. Газовая сероводородная коррозия тампонажных цементов / В. С. Данюшевский, А. П. Тарнавский // Газовая промышленность. – 1977. – № 6. – С. 46-48.
68. Дихтярь, Т. Д. Разработка реагентов для предупреждения прихватов и повышения показателей отработки долот : автореф. дис. ...канд. техн. наук : 05.15.10 / Дихтярь Татьяна Дмитриевна. – Уфа, 1997. – 24 с.
69. Доровских, И. В. Обоснование и получение коррозионно-стойких тампонажных материалов со смешанной конденсированной фазой для строительства скважин : автореф. дис. ...канд. техн. наук : 25.00.15 / Доровских Иван Владимирович. – Санкт-Петербург, 2011. – 20 с.
70. Дорофеев, А. Г. Композиционные покрытия для защиты сооружений и оборудования нефтегазовой промышленности / А. Г. Дорофеев, Д. И. Королев, Г. С. Орудгиева // Коррозия и защита в нефтегазовой промышленности : обзорная информация. – Москва : ВНИИОЭНГ, 1983. – 52 с.
71. Дорошенко, А. С. Методы повышения отмывающей способности буферных жидкостей : в 3 ч. / А. С. Дорошенко [и др.] // Актуальные вопросы современной науки : сборник статей по материалам XV международной научно-практической конференции. – Уфа : Дендра, 2018. – Ч. 1. – С. 168-174.
72. Дубенко, В. Е. Технология бурения и устройство для упрочнения и кольматации стенок скважины / В. Е. Дубенко // Тезисы докладов конференции «Проблемы развития газодобывающей и газотранспортной систем отрасли и их роль в энергетике Северо-Западного региона России». – Ухта : СеверНИПИгаз, 1995. – С. 30-31.
73. Живаева, В. В. Сравнительный анализ тампонажных составов Izolight и полых микросфер HGS-10000 с подбором рецептуры : в 5 т. / В. В. Живаева, Г. С. Мозговой, А. В. Ожерельев // Булатовские чтения : материалы I международной научно-практической конференции; под общ. ред. О. В. Савенок. – Краснодар : Издательский Дом-Юг, 2017. – Т. 3. – С. 93-96.
74. Загвоздин, И. В. Исследование влияния параметров буровых растворов на вероятность возникновения дифференциальных прихватов : в 5 т. / И. В. Загвоздин, С. В. Каменских // Булатовские чтения : материалы I международной научно-практической конференции; под общ. ред. О. В. Савенок. – Краснодар : Издательский Дом-Юг, 2017. – Т. 3. – С. 97-103.
75. Загвоздин, И. В. Исследование влияния смазочных добавок на вероятность прихватов бурильного инструмента / И. В. Загвоздин, С. В. Каменских // Строительство нефтяных и газовых скважин на суше и на море. – 2017. – № 11. – С. 34-39.
76. Заключение о лабораторных испытаниях реагента ЛПЭ-32, поставляемого НПО «Технолог» г. Стерлитамак. – БашНИПИнефть. – 2002. – 36 с.
77. Захарченко, В. А. Коллоидная химия / В. А. Захарченко. – Москва : Высшая школа, 1989. – 182 с.

78. Злотников, Г. П. Разработка методов предупреждения прихватов и поломок бурильных труб на участках искривления ствола глубоких скважин : автореф. дис. ... канд. техн. наук : 05.15.10 / Злотников Георгий Павлович. – Ухта : УГТУ, 2007. – 23 с.
79. Ибрагимов, Н. Г. Осложнения в нефтедобыче : монография / Н. Г. Ибрагимов, А. Р. Хафизов, В. В. Шайдаков [и др.]. – Уфа : «Монография», 2003. – 301 с.
80. Ивачев, Л. М. Борьба с поглощением промывочной жидкости при бурении геологоразведочных скважин. – Москва : Недра. 1982. – 293 с.
81. Иманкулов, Н. Н. Биодизельные топлива на основе растительных масел и их эфиров / Н. Н. Иманкулов, О. В. Балабеков // Нефтепереработка–2008 : материалы международной научно-практической конференции. – Уфа, 2008. – С. 192-195.
82. Ингибиторы коррозии. Основы технологии получения и применения ингибиторов коррозии / Д. Л. Рахманкулов [и др.]. – Москва : Интер, 2005. – Т. 3. – 346 с.
83. Ингибиторы коррозии. Теория и практика противокоррозионной защиты нефтепромышленного оборудования и трубопроводов / Д. Л. Рахманкулов [и др.]. – Москва : Химия, 2007. – Т. 4. – 300 с.
84. Информационное письмо о применении бактерицида ЛПЭ-32 для стабилизации буровых растворов // ООО «Центр внедрения технологий». – Бугульма, 2008. – 12 с.
85. Каменских, С. В. Анализ аварийности на буровых предприятиях Тимано-Печорской нефтегазоносной провинции / С. В. Каменских // Ресурсы Европейского Севера. Технология и экономика освоения. – 2015. – № 2. – С. 104-111.
86. Каменских, С. В. Анализ исследований тампонажных цементов для условий сероводородной агрессии / С. В. Каменских, Т. Д. Ланина, Е. В. Шаров // Строительство нефтяных и газовых скважин на суше и на море. – 2016. – № 3. – С. 39-43.
87. Каменских, С. В. Анализ опыта борьбы с поглощениями буровых и тампонажных растворов / С. В. Каменских // Ресурсы Европейского Севера. Технология и экономика освоения. – 2016. – № 3. – С. 120-136.
88. Каменских, С. В. Анализ опыта применения бактерицидов в бурении и добыче / С. В. Каменских, Т. Д. Ланина // Строительство нефтяных и газовых скважин на суше и на море. – 2016. – № 3. – С. 34-38.
89. Каменских, С. В. Апробация и внедрение комплекса буровых технологических жидкостей в высокопроницаемых отложениях и условиях сероводородной агрессии / С. В. Каменских // Строительство нефтяных и газовых скважин на суше и на море. – 2023. – № 3. – С. 37-40.
90. Каменских, С. В. Буровые технологические жидкости для строительства скважин в условиях сероводородной агрессии на месторождениях Тимано-Печорской нефтегазоносной провинции / С. В. Каменских // Строительство нефтяных и газовых скважин на суше и на море. – 2022. – № 7. – С. 20-26.

91. Каменских, С. В. Исследование и анализ причин возникновения дифференциальных прихватов в высокопроницаемых горных породах / С. В. Каменских // Строительство нефтяных и газовых скважин на суше и на море. – 2017. – № 2. – С. 6-14.
92. Каменских, С. В. Исследование и разработка биополимерной кольматирующей смеси для изоляции поглощений в проницаемых горных породах / С. В. Каменских // Ресурсы Европейского Севера. Технология и экономика освоения. – 2017. – № 4. – С. 79-90.
93. Каменских, С. В. Исследование отмывающей способности буферных жидкостей / С. В. Каменских, Н. М. Уляшева // Строительство нефтяных и газовых скважин на суше и на море. – 2018. – № 3. – С. 21-26.
94. Каменских, С. В. Моделирование изменения водородного показателя безглинистого высокощелочного бурового раствора от времени и температуры среды / С. В. Каменских, Н. М. Уляшева, И. Ф. Чупров // Строительство нефтяных и газовых скважин на суше и на море. – 2021. – № 5. – С. 24-28.
95. Каменских, С. В. Моделирование процесса кольматации проницаемых горных пород биополимерной кольматирующей смесью / С. В. Каменских, Н. М. Уляшева, И. Ф. Чупров // Строительство нефтяных и газовых скважин на суше и на море. – 2021. – № 4. – С. 10-14.
96. Каменских, С. В. Моторесурс опоры шарошечных долот / С. В. Каменских, П. Ф. Осипов, И. И. Волкова // Строительство нефтяных и газовых скважин на суше и на море. – 1996. – № 4. – С. 7-9.
97. Каменских, С. В. Особенности строительства скважин в высокопроницаемых пластах, вмещающих агрессивные флюиды / С. В. Каменских // Строительство нефтяных и газовых скважин на суше и на море. – 2023. – № 9. – С. 10-14.
98. Каменских, С. В. Оценка аварийности при строительстве скважин на площадях и месторождениях Тимано-Печорской провинции / С. В. Каменских // Строительство нефтяных и газовых скважин на суше и на море. – 2015. – № 12. – С. 6-11.
99. Каменских, С. В. Оценка влияния буферных жидкостей на интенсивность разрушения фильтрационных корок при креплении скважин / С. В. Каменских, Н. М. Уляшева // Ресурсы Европейского Севера. Технология и экономика освоения. – 2018. – № 4. – С. 45-57.
100. Каменских, С. В. Оценка влияния сероводорода на породоразрушающий и бурильный инструмент / С. В. Каменских // Строительство нефтяных и газовых скважин на суше и на море. – 2017. – № 3. – С. 21-27.
101. Каменских, С. В. Оценка и анализ отмывающей способности буферных жидкостей / С. В. Каменских, Н. М. Уляшева : в 7 т. // Булатовские чтения : материалы II международной научно-практической конференции; под общ. ред. О. В. Савенок. – Краснодар : Издательский Дом-Юг, 2018. – Т. 3. – С. 140-145.
102. Каменских, С. В. Оценка качества (герметичности) крепления и физико-механических свойств цементного камня в заколонном пространстве / С. В. Каменских, Н. М. Уляшева, И. Ф. Чупров // Строительство нефтяных и газовых скважин на суше и на море. – 2019. – № 8. – С. 17-21.

103. Каменских, С. В. Оценка коррозионной стойкости цементного камня в условиях сероводородной агрессии : в 3 т. / С. В. Каменских, А. М. Вороник, Е. В. Шаров // Материалы международной научно-практической конференции «Достижения, проблемы и перспективы развития нефтегазовой отрасли»; под ред. И. А. Гуськовой. – Альметьевск : Альметьевский государственный нефтяной институт, 2017. – Т. 1. – С. 341-347.
104. Каменских, С. В. Прихваты бурильного инструмента : монография / С. В. Каменских. – Москва; Вологда : Инфра-Инженерия, 2023. – 120 с.
105. Каменских, С. В. Повышение эффективности строительства скважин в условиях сероводородной агрессии на месторождениях Тимано-Печорской нефтегазоносной провинции / С. В. Каменских // Строительство нефтяных и газовых скважин на суше и на море. – 2022. – № 9. – С. 26-32.
106. Каменских, С. В. Применение бактерицидов для борьбы с биогенным сероводородом / С. В. Каменских // Ресурсы Европейского Севера. Технология и экономика освоения. – 2016. – № 2. – С. 125-139.
107. Каменских, С. В. Развитие методики оптимизации режимов бурения скважин трехшарошечными долотами : автореф. дис. ...канд. техн. наук : 05.15.10 / Каменских Сергей Владиславович. – Ухта, 1998. – 24 с.
108. Каменских, С. В. Разработка и исследование бурового раствора для безаварийного вскрытия сероводородсодержащих высокопроницаемых горных пород / С. В. Каменских, Н. М. Уляшева // Строительство нефтяных и газовых скважин на суше и на море. – 2019. – № 1. – С. 28-34.
109. Каменских, С. В. Разработка комплекса высокощелочных рецептур буровых технологических жидкостей для строительства скважин в условиях сероводородной агрессии / С. В. Каменских // Известия высших учебных заведений. Нефть и газ. – 2022. – № 4. – С. 77-92.
110. Каменских, С. В. Разработка рецептуры биополимерной кольматирующей смеси для ликвидации поглощений в проницаемых горных породах / С. В. Каменских // Строительство нефтяных и газовых скважин на суше и на море. – 2017. – № 7. – С. 15-21.
111. Каменских, С. В. Системный подход к разработке рецептур буровых технологических жидкостей для осложненных горно-геологических условий / С. В. Каменских, И. Ю. Быков // Научный журнал Российского газового общества. – 2022. – № 1. – С. 45-49.
112. Каменских, С. В. Совершенствование режимов бурения на площадях Восточная Возейю и Кыртаель с использованием методов математического моделирования / С. В. Каменских, Ю. Л. Логачев, П. Ф. Осипов // Строительство нефтяных и газовых скважин на суше и на море. – 1994. – № 11-12. – С. 6-8.
113. Каменских, С. В. Сравнительная оценка степени влияния сероводорода на свойства полимерных химических реагентов / С. В. Каменских // Строительство нефтяных и газовых скважин на суше и на море. – 2015. – № 12. – С. 25-30.

114. Каменских, С. В. Статистическая модель кольматации высокопроницаемых горных пород биополимерной кольматирующей смесью / С. В. Каменских, Н. М. Уляшева, И. Ф. Чупров // Строительство нефтяных и газовых скважин на суше и на море. – 2019. – № 10. – С. 9-14.
115. Каменских, С. В. Строительство скважин в высокопроницаемых пластах и условиях сероводородной агрессии : монография / С. В. Каменских. – Москва; Вологда : Инфра-Инженерия, 2023. – 112 с.
116. Каменьщиков, Ф. А. Борьба с сульфатвосстанавливающими бактериями на нефтяных месторождениях / Ф. А. Каменьщиков, Н. Л. Черных. – Москва : НИЦ РХД, 2007. – 412 с.
117. Каримов, Н. Х. Разработка составов и технологии применения расширяющихся тампонажных материалов для цементирования глубоких скважин в сложных геологических условиях : автореф. дис. ...докт. техн. наук : 05.15.10 / Каримов Назиф Ханипович. – Уфа, 1986. – 49 с.
118. Колесников, А. Г. Очистка углеводородного сырья от сероводорода и легких меркаптанов / А.Г. Колесников, Л.А. Коханчиков // Проблемы сбора, подготовки и транспорта нефти и нефтепродуктов. – 2009. – № 76. – С. 39-42.
119. Конесев, Г. В. Противоизносные и смазочные свойства буровых растворов / Г. В. Конесев, М. Р. Мавлютов, А. И. Спивак. – Москва : Недра, 1980. – 144 с.
120. Коррозионностойкие материалы для нефтегазодобывающей промышленности // Коррозия и защита металлов : обзорная информация. – Москва : ВНИИОЭНГ, 1981. – Вып. 31. – С. 24-29.
121. Крезуб, А. П. О возможности нейтрализации сероводорода сидеритом при бурении скважин / А. П. Крезуб // Техника и технология промывки и крепления скважин : сборник статей. – Краснодар, 1982. – С. 44-49.
122. Кремер, Н. Ш. Теория вероятностей и математическая статистика: учебник / 3-е изд., перераб. и доп. – Москва : ЮНИТИ-ДАНА, 2004. – 573 с.
123. Крепление высокотемпературных скважин в коррозионно-активных средах / В. М. Кравцов [и др.]. – Москва : Недра, 1987. – 190 с.
124. Крылов, В. И. Изоляция поглощающих пластов в глубоких скважинах / В. И. Крылов. – Москва : Недра, 1980. – 304 с.
125. Ксильман, Г. С. Борьба с коррозией сооружений и оборудования нефтегазовой промышленности (состояние проблемы в странах СЭВ) / Г. С. Ксильман, А. А. Епифанов, Е. А. Никитенко. – Москва : ВНИИОЭНГ, 1983. – 79 с.
126. Курбанов, Я. М. Теория и практика разобщения пластов в глубоких и сверхглубоких скважинах : автореф. дис. ...докт. техн. наук : 25.00.15 / Курбанов Яраги Маммаевич. – Тюмень, 2002. – 52 с.

127. Липатов, А. В. Моделирование процесса ликвидации поглощений в скважинах вязкоупругими составами : автореф. дис. ...канд. техн. наук : 25.00.15 / Липатов Александр Владимирович. – Санкт-Петербург, 2017. – 20 с.
128. Липатов, А. В. Разработка вязкоупругого состава с отвердителем для повышения качества кольтации трещин в скважине / А. В. Липатов, Д. С. Алябьев, В. В. Живаева // Строительство нефтяных и газовых скважин на суше и на море. – 2017. – № 2. – С. 23-25.
129. Лихущин, А. М. К вопросу выбора рационального типа буферной жидкости / А. М. Лихущин, В. Е. Мясичев, О. Г. Мязин // Строительство нефтяных и газовых скважин на суше и на море. – 2013. – № 6. – С. 35-38.
130. Логачев, Ю. Л. Комплекс технологических решений для повышения качества крепления скважин : в 3 ч. / Ю. Л. Логачев, Н. М. Уляшева, М. А. Михеев, Е. В. Филонова // Сборник научных трудов. – Ухта : УГТУ, 2014. – Ч. 1. – С. 91-96.
131. Лушпеева, О. А. Научные обобщения и технологические разработки по повышению качества эффективной экологической безопасности буровых работ : автореф. дис. ...докт. техн. наук : 25.00.15 / Лушпеева Ольга Александровна. – Тюмень, 2008. – 46 с.
132. Лышко, Г. Н. Исследование эффективности турбулизирующе-абразивной добавки в буферные жидкости «сдир» : в 7 т. // Булатовские чтения : материалы II международной научно-практической конференции; под общ. ред. О. В. Савенок. – Краснодар : Издательский Дом-Юг, 2018. – Т. 3. – С. 171-174.
133. Лышко, Г. Н. Материалы и технологии герметизации заколонного пространства скважин. Вчера, сегодня, завтра : в 5 т. // Булатовские чтения : материалы I международной научно-практической конференции; под общ. ред. О. В. Савенок. – Краснодар : Издательский Дом-Юг, 2017. – Т. 3. – С. 152-153.
134. Лышко, Г. Н. Экспресс-методика выбора моющей буферной жидкости / Г. Н. Лышко, О. Г. Лышко // Экспозиция нефть газ. – 2010. – № 6. – С. 47-48.
135. Львовский, Е. Н. Статистические методы построения эмпирических формул : учебное пособие. – Москва : Высшая школа, 1982. – 224 с.
136. Любимова, С. В. Повышение эффективности бурения наклонно-направленных скважин с горизонтальными участками путем снижения прихватоопасности : автореф. дис. ...канд. техн. наук : 25.00.15 / Любимова Светлана Владимировна. – Уфа, 2012. – 23 с.
137. Мелехин, А. А. Обоснование и разработка тампонажных смесей для цементирования обсадных колонн в высокопроницаемых горных породах : автореф. дис. ...канд. техн. наук : 25.00.15 / Мелехин Александр Александрович. – Санкт-Петербург, 2011. – 24 с.
138. Меннер, В. В. Литологические критерии нефтегазоносности палеозойских толщ северо-востока Русской платформы. – Москва : Наука, 1989. – 133 с.
139. Метод нанесения покрытия из никелевого сплава 625 на оборудование глубоких нефтяных и газовых скважин // Нефтепромысловое строительство, коррозия и защита окружающей среды : экспресс-информация. – Москва : ВНИИОЭНГ, 1985. – Вып.10. – 46 с.

140. Миндгян, А. К. Ингибиторная защита металлов от коррозии / А. К. Миндгян // Физико-химическая механика материалов. – 1985. – № 1. – С. 84-89.
141. Михарев, В. В. Строительство кустовых скважин : монография / В. В. Михарев [и др.]. – Ухта : Региональный Дом печати, 2004. – 230 с.
142. Михеев, М. А. Разработка технологии и исследование составов буровых жидкостей, обеспечивающих конденсационное сцепление цементного камня с породой в интервале продуктивного пласта : автореф. дис. ...канд. техн. наук : 05.15.10 / Михеев Михаил Александрович. – Ухта, 1999. – 24 с.
143. Мотылева, Т. А. Разработка технологии утилизации жировых отходов рыбоперерабатывающих производств в смазочных компонентах буровых растворов : автореф. дис. ...канд. техн. наук : 05.18.04, 25.00.15 / Мотылева Татьяна Александровна. – Мурманск, 2006. – 24 с.
144. Мудрик, Т. П. Синтез N-алкениламмонийных солей и исследование их в качестве бактерицидов и ингибиторов коррозии : автореф. дис. ...канд. хим. наук : 02.00.13 / Мудрик Татьяна Петровна. – Уфа, 2010. – 122 с.
145. Мунзаров, Т. И. Оценка изменения качества буферных жидкостей при их смешении с буровым раствором : в 2 т. / Т. И. Мунзаров, Т. Р. Лутфуллин // Современные технологии в нефтегазовом деле - 2017 : сборник трудов международной научно-технической конференции; отв. ред. В. Ш. Мухаметшин. – Уфа : УГНТУ, 2017. – Т. 1. – С. 265-268.
146. Навалихин, Г. П. Повышение безопасности эксплуатации промысловых трубопроводов / Г. П. Навалихин, А. В. Лаптев // Нефтепромысловое дело. – 2006. – № 1. – С. 48-52.
147. Назарько, М. Д. Микробные сообщества бурового раствора и биоразлагаемость его химических компонентов : автореф. дис. ...канд. биол. наук : 03.00.16 / Назарько Марина Дмитриевна. – Краснодар, 1999. – 20 с.
148. Нефтяные компании и Американский нефтяной институт разрабатывают новые стандарты на оборудование для разработки морских месторождений // Нефть, газ и нефтехимия за рубежом. – 1986. – № 8. – С. 57-66.
149. Новохатский, Д. Ф. Тампонажные шлаковые цементы и растворы для цементирования высокотемпературных скважин и технология их применения : автореф. дис. докт. техн. наук : 05.15.10 / Новохатский Дмитрий Федорович. – Баку, 1975. – 47 с.
150. Нуцкова, М. В. Обоснование и разработка составов для оперативной ликвидации поглощений промывочной жидкости / М. В. Нуцкова, Е. Ю. Руляева // Строительство нефтяных и газовых скважин на суше и на море. – 2018. – № 9. – С. 15-20.
151. Огаркова, Э. И. Разработка методов нейтрализации сероводорода при бурении скважин : автореф. дис. ... канд. техн. наук : 25.00.15 / Огаркова Эльвира Ивановна. – Уфа, 2002. – 24 с.

152. Опыт применения смазочной добавки серии «Спринт» в гранулированной товарной форме / Ю. Н. Мойса [и др.] // Строительство нефтяных и газовых скважин на суше и на море. – 1999. – № 7. – С. 23-27.
153. Орешкин, Д. В. Высококачественные цементные тампонажные материалы с полыми стеклянными микросферами // Строительство нефтяных и газовых скважин на суше и на море. – 2003. – № 7. – С. 20-31.
154. Орешкин, Д. В. Разработка облегченных и сверхлегких тампонажных материалов с полыми стеклянными микросферами для цементирования нефтяных и газовых скважин : автореф. дис. ...докт. техн. наук : 25.00.15 / Орешкин Дмитрий Владимирович. – Ухта, 2003. – 43 с.
155. Осадчая, И. Л. Повышение коррозионной стойкости тампонажных материалов в условиях сероводородной агрессии : автореф. дис. ...канд. техн. наук : 25.00.15 / Осадчая Ирина Леонидовна. – Ставрополь, 2013. – 25 с.
156. Осипов, П.Ф. Гидроаэромеханика бурения и крепления скважин / П. Ф. Осипов. – Ухта : УГТУ, 2003. – 165 с.
157. Осложнения и аварии при строительстве нефтяных и газовых скважин : учебное пособие / Каменских С. В. [и др.]. – Ухта: УГТУ, 2014. – 231 с.
158. Особенности коррозии и защиты нефтепромыслового оборудования в сероводородсодержащих средах / З. Г. Мурзагильдин [и др.] // Нефтепромысловое дело. – 2002. – № 5. – С. 38-41.
159. Павлов, А. В. К выбору состава буферных жидкостей : в 5 т. / А. В. Павлов, М. А. Михеев // Булатовские чтения : материалы I международной научно-практической конференции; под общ. ред. О. В. Савенок. – Краснодар : Издательский Дом-Юг, 2017. – Т. 3. – С. 209-212.
160. Парасына, В. С. Позднедевонские палеобассейны Тимано-Печорской провинции / В. С. Парасына, А. В. Соломатин // Бюлетень МОИП. – 1988. – № 5. – С. 13-19.
161. Пат. 2016126737А. Российская Федерация, МПК С09К 8/04 (2016.1). Безглинистый высокощелочной буровой раствор с повышенными кольматирующими свойствами для бурения в агрессивных средах / С. В. Каменских, Н. М. Уляшева, А. М. Шишов // № 2016126737; заявл.04.07.2016; опубл. 12.01.2018; Бюл. № 02.
162. Пат. 2105783. Российская Федерация, МПК С09 К7/06. Смазочный реагент к буровым растворам / Н. Г. Кашкаров, Н. Н. Верховская, А. А. Рябоконт [и др.] // № 4936494/03; заявл. 30.05.1996; опубл. 27.02.1998; Бюл. № 4.
163. Пат. 2160232. Российская Федерация, МПК 6 С02F1/50. Средство для подавления роста сульфатовосстанавливающих бактерий / Р. С. Алеев, У. М. Джемилев, Ю. С. Дальнова [и др.] // № 99115506/12; заявл. 14.07.1999; опубл. 10.12.2000; Бюл. № 34.

164. Пат. 2160233. Российская Федерация, МПК 7 C02F1/50. Средство для подавления роста сульфатовосстанавливающих бактерий / Р. С. Алеев, У. М. Джемилев, Ю. С. Дальнова [и др.] // № 99115506/12; заявл. 14.07.1999; опубл. 12.10.2000; Бюл. № 29.

165. Пат. 2173355. Российская Федерация, МПК 6 C23F11/12. Средство для подавления роста сульфатовосстанавливающих бактерий / Р. С. Алеев, У. М. Джемилев, А. А. Калимуллин [и др.] // № 99102322/13; заявл. 14.07.1999; опубл. 09.10.2001; Бюл. № 28.

166. Пат. № 2173735. Российская Федерация, МПК 6 C23F11/12. Средство для подавления роста сульфатовосстанавливающих бактерий / В. М. Андрианов, Р. С. Алеев, Р. Р. Гафиатуллин [и др.] // № 2908106712/04; заявл. 20.08.1999; опубл. 20.09.2001; Бюл. № 26.

167. Пат. 2196739. Российская Федерация, МПК 6 C02F1/50. Средство для подавления роста сульфатовосстанавливающих бактерий / У. М. Джемилев, Р. С. Алеев, Ю. С. Дальнова [и др.] // № 2001101855/13; заявл. 19.01.2001; опубл. 20.01.2003; Бюл. № 2.

168. Пат. 2206726. Российская Федерация, МПК 6 C02F1/50. Средство для подавления роста сульфатовосстанавливающих бактерий / Ф. Ф. Муганлинский [и др.] // № 2001119804/03; заявл. 16.07.2001; опубл. 20.06.2003; Бюл. № 28.

169. Пат. 2281309. Российская Федерация, МПК C09K 8/467. Дисперсно-армированные тампонажные материалы / М. А. Михеев, Н. М. Уляшева, В. М. Юдин, Б. И. Захаров // № 2002133717/03; заявл. 15.12.2002; опубл. 10.08.2006; Бюл. № 22.

170. Пат. 2306326. Российская Федерация, МПК C09K8/42. Гелеобразующий состав для глушения скважин / Р. А.-о. Гасумов, Л. В. Швец, Р. Н. Каллаева [и др.] // № 2005117601/03; заявл. 07.06.2005; опубл. 20.09.2007; Бюл. № 26.

171. Пат. № 2373251. Российская Федерация. МПК 6 C23F11/12 Состав для изоляции зон поглощений / С. Н. Горонович [и др.] // № 2055138513/04; заявл. 20.05.2008; опубл. 20.06.2009; Бюл. № 28.

172. Пат. 2386656. Российская Федерация, МПК 7 C09 K8/28. Буровой раствор для строительства скважин в осложненных условиях, преимущественно для бурения пологих и горизонтальных скважин / Ю. В. Фефелов, Д. В. Карасев, А. М. Нацепинская [и др.] // № 2008144851/03; заявл. 13.11.2008; опубл. 20.04.2010; Бюл. № 11.

173. Пат. 2421592. Российская Федерация, МПК E21B021/00 C09K008/00. Способ бурения скважин, в том числе горизонтальных, в условиях поглощающих горизонтов / Ю. В. Фефелов, О. В. Гаршина, Н. В. Шахарова [и др.] // № 2010105591/03; заявл. 10.01.2010; опубл. 20.06.2011; Бюл. № 17.

174. Пат. 99102322. Российская Федерация, МПК 6 C23F11/12. Средство для подавления роста сульфатовосстанавливающих бактерий / Р. С. Алеев [и др.] // № 99102322/13; заявл. 02.02.1999; опубл. 27.12.2000; Бюл. № 34.

175. Пат. SU 1205605. Российская Федерация, МПК 5 E21 B43/22. Реагент для подавления роста сульфатовосстанавливающих бактерий / Н. В. Прокшина, Ю. С. Дальнова, Р. С. Алеев [и др.] // № 3667897/03; заявл. 26.08.1983; опубл. 27.11.1999; Бюл. № 33.

176. Первушин, Г. Н. Научные основы формирования технико-эксплуатационных параметров сверхлегкого и трещиностойкого тампонажного камня : автореф. дис. ...докт. техн. наук : 25.00.15 / Первушин Григорий Николаевич. – Ухта, 2006. – 44 с.

177. Перейма, А. А. Разработка тампонажных материалов и технологических жидкостей для заканчивания и ремонта скважин в осложненных горно-геологических условиях : автореф. дис. докт. техн. наук : 25.00.15 / Перейма Алла Алексеевна. – Ставрополь, 2009. – 46 с.

178. Пономарев, В. А. Расширяющийся тампонажный материал с регулируемыми параметрами «РТС-80» : в 5 т. / В. А. Пономарев, М. С. Вотинков // Булатовские чтения : материалы I международной научно-практической конференции; под общ. ред. О. В. Савенков. – Краснодар : Издательский Дом-Юг, 2017. – Т. 3. – С. 234-237.

179. Посташ, С. А. Ускорение проводки скважин путем повышения показателей работы шарошечных долот и применения смазочных добавок многофункционального действия : автореф. дис. ...докт. техн. наук : 05.15.10 / Посташ Сергей Андреевич. – Москва, 1988. – 48 с.

180. Применение полимерных смесей полиакриламида и хлорного железа при проводке скважин / Е. А. Коновалов, А. М. Зотеев, С. Н. Безруков [и др.] // Нефтяное хозяйство. – 1978. – № 9. – С. 62-63.

181. Пустовойтенко, И. П. Предупреждение и ликвидация аварий в бурении / И. П. Пустовойтенко. – Москва : Недра, 1988. – 279 с.

182. Разработка поглотителей H_2S , используемых при бурении скважин на нефть и газ / А. А. Русаев [и др.] // Труды ВНИГНИ. – Москва, 1982. – Вып. 238. – С. 44-54.

183. Разработка технологии изоляции зон катастрофического поглощения тампонажными смесями с высоким содержанием наполнителей (до 350 % мас. и крупностью их до 40 мм) в нефтяных и газовых скважинах на базе автобетонокомплекса : отчет о НИР. – Куйбышев : Гипровостокнефть, 1990. – 152 с.

184. Разработка технологии приготовления буферных и тампонажных дисперсий с повышенной способностью к нейтрализации миграционных сероводородсодержащих флюидов : отчет о НИР. – Астрахань : АстраханьНИПИгаз, 1989. – 140 с.

185. Распространение сульфат- и железоредуцируемых бактерий в пластовых водах Ромашкинского нефтяного месторождения / Т. Н. Назина [и др.] // Микробиология. – 1995. – № 2. – С. 245-251.

186. РД 39-3-973-83 Методика контроля микробиологической зараженности нефтепромысловых вод и оценка защитного и бактерицидного действия реагентов. – Уфа : ВНИИСПТнефть, 1984. – 65 с.

187. Регламент по ликвидации поглощений бурового раствора с использованием профилактических мероприятий и тампонажных смесей с высоким содержанием наполнителей на площадях ОАО «Самаранефтегаз» : отчет о НИР. – Самара : Гипровостокнефть, 1997. – 86 с.

188. Резяпова, И. Б. Сульфатвосстанавливающие бактерии при разработке нефтяных месторождений / И. Б. Резяпова. – Уфа : Гилем, 1997. – 51 с.

189. Рекомендации по выбору тампонажного раствора применительно к агрессивной среде // А. И. Булатов [и др.]. – Краснодар : ВНИИКРнефть, 1983. – 16 с.
190. Роджерс, В. Ф. Состав и свойства промывочных жидкостей / В. Ф. Роджерс. – 3-е изд. – пер. с англ. – Москва : Недра, 1967. – 600 с.
191. Руководящий нормативный документ РД 51-111-86. Инструкция по технологии управляемой кольматации проницаемых пород при бурении и заканчивании скважин / А. И. Спивак [и др.]. – Москва : Мингазпром, 1986. – 82 с.
192. Русанов, А. А. Разработка поглотителей сероводорода и рецептур буровых растворов на их основе : отчет о НИР / А. А. Русанов, К. Н. Суркова, К. Бибииков. – Москва, 1983. – 148 с.
193. Рябокоть, С. А. Технологические жидкости для заканчивания и ремонта скважин : монография / С. А. Рябокоть. – Краснодар : НИЦ ИНФРА-М, 2018. – 382 с.
194. Рязанов, Я. А. Энциклопедия по буровым растворам / Я. А. Рязанов. – Оренбург : Летопись, 2005. – 664 с.
195. Саакисян, Л. С. Защита нефтегазопромыслового оборудования от разрушения, вызываемого сероводородом / Л. С. Саакисян, И. А. Соболева. – Москва : ВНИИОЭНГ, 1981. – 72 с.
196. Саакисян, Л. С. Металлические покрытия для защиты от коррозии промышленного оборудования в условиях наводороживания / Л. С. Саакисян, И. Л. Соболева, А. Д. Тихомиров. – Москва : ВНИИОЭНГ, 1982. – Вып. 12. – 9 с.
197. Садртдинов, Р. Р. Оценка отмывающей способности буферной жидкости с добавкой анионоактивного ПАВ : в 2 т. / Р. Р. Садртдинов, М.С. Шайбеков // Современные технологии в нефтегазовом деле – 2017 : сборник трудов международной научно-технической конференции; отв. ред. В. Ш. Мухаметшин. – Уфа : УГНТУ, 2017. – Т. 1. – С. 282-285.
198. Самотой, А. К. Прихваты колонн при бурении скважин / Н. А. Самотой. – Москва : Недра, 1984. – 205 с.
199. Самсоненко, Н. В. Инновационные порошкообразные смеси и технологии цементирования обсадных колонн в скважинах Восточно-Мессояхского месторождения : в 5 т. / Н. В. Самсоненко, С. Л. Симонянц // Булатовские чтения : материалы I международной научно-практической конференции; под общ. ред. О. В. Савенок. – Краснодар : Издательский Дом-Юг, 2017. – Т. 3. – С. 244-251.
200. Сероводородная коррозия цементного камня в затрубном пространстве газовых скважин / В. И. Авилов, В. С. Данюшевский, А. П. Тарнавский // Бурение газовых и газоконденсатных скважин. – Москва : ВНИИГазпром, 1981. – Вып. 1. – 44 с.
201. Сидоров, Н. А. Предупреждение и ликвидация поглощений бурового раствора при бурении нефтяных и газовых скважин / Н. А. Сидоров [и др.] // Бурение : обзорная информация. – Москва : ВНИИОЭНГ, 1983. – 33 с.

202. Смазочное действие сред в буровой технологии / Г. В. Конесев [и др.]. – Москва : Недра, 1993. – 272 с.
203. Соколов, Ю. Н. Повышение нейтрализующей способности и устойчивости буровых растворов к воздействию сероводорода : автореф. дис. ...канд. техн. наук: 05.15.10 / Соколов Юрий Николаевич. – Уфа, 1985. – 23 с.
204. Соловьев, Е. М. Заканчивание скважин. – Москва : Недра, 1979. – 303 с.
205. Спивак, А. И. Инструкция по предупреждению и ликвидации поглощений в порово-трещинных карбонатных коллекторах при вскрытии газоносных отложений большой толщины / Ф. И. Спивак, М. Р. Мавлютов, С. Н. Горонович // Мингазпром СССР : РД 51-128-97. – Уфа : Изд-во УНИ, 1987. – 46 с.
206. Табатабаи Моради Сейед Шахаб. Обоснование и разработка составов технологических жидкостей для крепления наклонно направленных скважин в условиях высоких давлений и температур : автореф. дис. ...канд. техн. наук : 25.00.15 / Табатабаи Моради Сейед Шахаб. – Санкт-Петербург, 2018. – 21 с.
207. Табатабаи Моради Сейед Шахаб. Разработка буферных жидкостей для повышения качества цементирования скважины / С. Ш. Табатабаи Моради, Н. И. Николаев // Строительство нефтяных и газовых скважин на суше и на море. – 2018. – № 7. – С. 32-34.
208. Терентьев, С. Э. Определение характера насыщения флюидами зон поглощения промывочной жидкости в карбонатных постройках Тимано-Печорской провинции : автореф. дис. ...канд. техн. наук : 25.00.16 / Терентьев Сергей Эрикович. – Ухта, 2015. – 24 с.
209. Уляшева, Н. М. Новые композиции тампонажных растворов для крепления скважин в сложных горно-геологических условиях / Н. М. Уляшева, М. А. Михеев // Строительство нефтяных и газовых скважин на суше и на море. – 2004. – № 3. – С. 25-28.
210. Федеральные нормы и правила в области промышленной безопасности «Правила безопасности в нефтяной и газовой промышленности», утв. приказом Федеральной службы по экологическому, технологическому и атомному надзору № 534 от 15.12.2020 г., 522 с.
211. Физика горных пород : учебник для вузов / Л. Я. Ерофеев, Г. С. Вахромеев, В. С. Зинченко, Г. Г. Номоконова. – Томск : Изд-во ТПУ, 2006. – 520 с.
212. Фомин, А. С. Временная инструкция по изоляции зон поглощения повышенной гидропроводности методом установки твердеющих экранов в нефтеносных пластах рифогенного типа / А. С. Фомин, П. Ф. Осипов. – Ухта: УИИ. – 1987. – 25 с.
213. Хазипов, Р. Х. Обоснование выбора химических составов – нейтрализаторов разработки и эксплуатации нефтегазовых месторождений / Р. Х. Хазипов, И. Б. Резяпова // Химическое и нефтегазовое машиностроение. – 2001. – № 4. – С. 8-12.
214. Харитоновна, Т. А. Исследование и разработка тампонажных составов для разобщения пластов с сероводородной и углекислой агрессией : автореф. дис. ...канд. техн. наук : 25.00.15 / Харитоновна Татьяна Александровна. – Тюмень, 2013. – 25 с.

215. Харланов, А. В. Разработка газожидкостных смесей с включением полых алюмосиликатных микросфер : в 5 т. / А. В. Харланов, А. Н. Гроссу // Булатовские чтения : материалы I международной научно-практической конференции; под общ. ред. О. В. Савенок. – Краснодар : Издательский Дом-Юг, 2017. – Т. 3. – С. 273-275.
216. Четвертнева, И. А. Разработка многофункциональных смазочных добавок для повышения эффективности бурения и заканчивания скважин : автореф. дис. канд. техн. наук : 25.00.15 / Четвертнева Ирина Амировна. – Уфа, 2003. – 24 с.
217. Шакрисламов, А. Г. Повышение надежности эксплуатационных колонн в условиях солеотложения и коррозии / А. Г. Шакрисламов, Б. Р. Гильиутдинов, Ф. С. Гарифуллин // Нефтяное хозяйство. – 2007. – № 8 – С. 128-131.
218. Шевцов, В. Д. Регулирование давления в бурящихся скважинах / В. Д. Шевцов. – Москва : Недра, 1984. – 191 с.
219. Шиганов, И. А. Разработка кольматационной смеси для ликвидации поглощений в проницаемых горных породах : в 5 т. / И. А. Шиганов, С. В. Каменских // Булатовские чтения : материалы I международной научно-практической конференции; под общ. ред. О. В. Савенок. – Краснодар : Издательский Дом-Юг, 2017. – Т. 3. – С. 283-288.
220. Шиповский, К. А. Обоснование и разработка динамической модели образования и предупреждения дифференциальных прихватов (на примере Самарской области) : автореф. дис. ...канд. техн. наук : 25.00.15 / Шиповский Константин Аркадьевич. – Санкт-Петербург, 2014. – 20 с.
221. Шиповский, К. А. Прогнозирование полных и катастрофических поглощений при бурении скважин на месторождениях Камско-Кинельской системы прогибов в Самарской области / К. А. Шиповский, М. Е. Коваль, В. С. Циркова // Строительство нефтяных и газовых скважин на суше и на море. – 2018. – № 7. – С. 14-19.
222. Шкандратов, В. В. Актуальные проблемы коррозии, методы и технологии антикоррозионной защиты, внедряемые на месторождениях ООО «Лукойл-Коми» / В. В. Шкандратов, С. К. Ким // Территория Нефтегаз. – 2007. – № 3. – С. 24-32.
223. Шкляр, Р. Л. Переработка высокосернистого газа без производства серы / Р. Л. Шкляр, Н. Н. Кисленко, Т. Г. Семиколенов // Газовая промышленность. – 2009. – № 8. – С. 83-85.
224. Щепетов, О. А. Системная классификация аварий в бурении / О. А. Щепетов // Вестник АГТУ. – 2009. – № 2. – С. 36-42.
225. Экологические безопасные смазочные добавки ФК-2000 для бурения горизонтальных скважин / Ю. Н. Мойса [и др.] // Строительство нефтяных и газовых скважин на суше и на море. – 1998. – № 3. – С. 28-29.
226. Яров, А. Н. Буровые растворы с улучшенными смазочными свойствами / А. Н. Яров [и др.]. – Москва : Недра, 1975. – 143 с.

227. Ясов, В. Г. Осложнения в бурении / В. Г. Ясов, М. А Мысльюк. – Москва : Недра, 1991. – 334 с.
228. Abrams, A. Mud Design to Minimize Rock Impairment Due to Particle Invasion // JPT (May, 1977).
229. ANSI/API 13I/ISO 10416 Recommended Practice for Laboratory Testing of Drilling Fluids, 2004.
230. Blowout preventers. Catalog 802. Hydric Company. – Los Angeles, California, 1980.
231. Clark, R. K. Evaluation of Spotting Fluids in a Full-Scale Differential Pressure Sticking Apparatus / R. K. Clark, S.G. Almquist // SPE Drilling Engineering, Volume 7, Number 2, 1992. SPE 22550-PA.
232. Dick M.A., Heinz T.J., Svoboda C.F., Aston M. Optimizing the Selection of Bridging Particles for Reservoir Drilling Fluids / SPE-58793 // SPE International Symposium on Formation Damage Control, 23-24 February, Lafayette, Louisiana 2000. – 8 p.
233. Drilling fluids for high H₂S and CO₂ content. Magcobar Technical Memorandum, 1985.
234. Eaton, B. A. Fracture gradient prediction and its application in oilfield operations / SPE 2163 // Journal of Petroleum Technology. V.21. 1969. – p. 1353-1360.
235. Edillon Lemuel, Henderson Matthew, Leong Stan. Biocide treatment program reduces premature coiled tubing failures // Journal of petroleum technology. – 2016, June. – p. 20-21.
236. Helmick, W. E. Pressure-differential Sticking of Drill Pipe and How It Can Be Avoided or Relieved / W. E. Helmick, Shell Oil Co., A. J. Longley, Shell Oil Co // Drilling and Production Practice, 1957. API 57-055.
237. Kaeuffer, M. «Determination de L'Optimum de Remplissage Granulometrique et Quelques Proprietes S'y Rattachant», presented at Congres de l'A.F.T.P.V., Rouen, Oct 1973.
238. Kamenskikh S., Ulyasheva N., Buslaev G., Voronik A., Rudnitskiy N. Research and development of the lightweight corrosion-resistant cement blend for well cementing in complex geological conditions // SPE 191509-MS / SPE Russian Petroleum Technology Conference. – Moscow, Russia, 15-17 October. – 2018. – 13 p. Society of Petroleum Engineers. URL:<https://doi.org/10.2118/191509-18RPTC-MS>.
239. Kamenskikh S., Voronik A. Research of corrosion resistance of a cement stone in the conditions of hydrosulfide aggression / Section 13. Drilling and completion technology // I International Conference on Science, Management, Engineering and Technology : Conference Proceedings, May 21th, 2018, USA, Morrisville : SPO «Professional science», Lulu Inc., 2018. – p. 98-104.
240. Krol, David Alan, Gulf Research and Development Co. Laboratory Evaluation of Stuck Pipe Spotting Fluid Effectiveness // SPE Annual Technical Conference and Exhibition, 1981. SPE 10096-MS.
241. Mishina H. The Latest Researches and Current Problems on Friction and Wear / H. Mishina // J. Surface Sci. Soc. Jap. – 2003, № 6. – p. 340-345.

242. NACE standarts MR-01-75. Materials for valves for resistance to sulfide stress cracking in production and pipeline service replaces. – NACE Publication 1F106. – Houston, Texas, 1980, 7701, March.
243. Outmans, H. D. Spot fluid quickly to free differentially stuck pipe / H. D. Outmans. – Oil and Gas Journal, 1974. – № 17. – p. 65-68.
244. Reid, P. I. Differential-Sticking Mechanisms and a Simple Wellsite Test for Monitoring and Optimizing Drilling Mud Properties / P.I. Reid, G.H. Meeten, P.W. Way. – SPE Drilling & Completion Volume 15, Number 2, 2000. SPE 64114-PA.
245. Savari, S., Whitfill, L. D., Jamison, E. D., Kumar, A. A. Method to Evaluate Lost Circulation Materials. – Investigation of Effective Wellbore Strengthening Applications / SPE-167977 // IADC/SPE Drilling Conference and Exhibition, 4-6 March, Fort Worth, Texas, USA. 2014. – 7 p.
246. Smart, K. J. Modeling of Hydraulic Fracture Initiation and Propagation in a Mechanically Stratified Geologic System / K. J. Smart, G. I. Ofoegbu, K. Das, D. Basu // ARMA 2012-275 / 46th US Rock Mechanics Symposium, held in Chicago, IL, June 24-27. – 2012. – 9 p.
247. Singh A.K., Kohil B.S., Wendt R.P. Handling hydrogen sulphide in drilling fluids //World Oil. 1989. - Vol.209. - № 6. – p. 77-81.
248. Steel making process affects H₂ damage resistance for sourgas pipelines and vessels. – Oil and Gas, 1982, 27, XI, – p. 80-81.
249. Tabatabaee Moradi S. Sh, Nikolaev N. I. Optimization of Cement Spacer System for Zonal Isolation in High-Pressure High-Temperature Wells // SPE 171282-MS/SPE Russian Oil and Gas Exploration and Production Technical Conference and Exhibition. – Moscow, Russia, 14-16 October. – 2014. – 9 p.
250. Teeri Tuula T. Crystalline cellulose degradation: New insight into the function of cellulobiohydrolases //Trends Biotechnol. 1997. – Vol.15. – № 5. – p. 160-167.
251. Ulyasheva N., Kamenskikh S., Voronik A., Doroshenko A. Buffer liquids of the increased erosive ability / Section 10. Drilling and completion technology // International Research Conference on Technology, Science, Engineering & Management: Conference Proceedings, December 25th, 2018, USA, Los Gatos: SPO «Professional science», Lulu Inc., 2018. – p. 84-901.
252. Vickers S., Cowie M., Jones T., Twynam J.A. A new methodology that surpasses current bridging theories to efficiently seal a varied pore throat distribution as found in natural reservoir formations // WIERTNICTWO NAFTA GAZ. T.23 / 1. 2006. – p. 501-515.
253. Wayne L.G. Action of the judicial Commussion of the International Commitee on systematic bacteriology on request for opinions published in 1983 and 1984 // Int. J. Syst. Bacteriol. 1986. – Vol.36. – № 2. – p. 357-358.

ПРИЛОЖЕНИЕ А



УТВЕРЖДАЮ

Исполнительный директор

ЗАО «Интанефть»

_____ М. М. Гаранин

« 28 » « февраля » 2012 г.

АКТ ВНЕДРЕНИЯ

результатов научно-исследовательской работы

Настоящим актом подтверждается, что результаты диссертационных исследований на соискание ученой степени доктора технических наук доцента кафедры бурения Ухтинского государственного технического университета Каменских С.В. использованы при разработке технологического регламента на буровой раствор для осложненных интервалов бурения (поглощения и сероводородная агрессия до 1 % об.).

1. Вид внедряемых результатов:

Технологический регламент безглинистого высокощелочного бурового раствора с повышенными кольматирующими свойствами для бурения в интервале 1464-1990 м по стволу (под эксплуатационную колонну) в условиях поглощений и содержанием сероводорода в пластовых флюидах до 1 % об. на скв. № 101 Кочмесского месторождения и подобных.

2. Характеристика масштаба внедрения:

Технологический регламент бурового раствора для бурения в интервале 1464-1990 м по стволу в условиях поглощений и содержанием сероводорода в пластовых флюидах до 1 % об. на скв. № 101 Кочмесского месторождения.

3. Эффективность внедрения:

Нейтрализация сероводорода и повышение качества вскрытия продуктивного горизонта на Кочмесском месторождении.

Зав. кафедрой бурения УГТУ,
к.т.н., профессор

Н.М. Уляшева

Доцент кафедры бурения, к.т.н.

С.В. Каменских



УТВЕРЖДАЮ

Генеральный директор

ЗАО «Интанефть»

_____ М. М. Гаранин

« 25 » « августа » 2011 г.

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ РЕГЛАМЕНТ
на буровой раствор
интервал 1464-1990 м по стволу
скв. № 101 Кочмесское месторождение

Ухта, 2011 г.

Буровая компания
 Месторождение
 № скважины
 Назначение

ЗАО «Интанефть»
 Кочмесское
 101
 разведка

Интервал 215,9 мм		Эксплуатационная колонна 146 мм	
От: 1464 м, по стволу	До: 1990 м, по стволу	Бурение: 526 м	

1 СОСТАВ БУРОВОГО РАСТВОРА

БЕЗГЛИНИСТЫЙ ВЫСОКОЩЕЛОЧНОЙ БУРОВОЙ РАСТВОР С ПОВЫШЕННЫМИ
 КОЛЬМАТИРУЮЩИМИ СВОЙСТВАМИ ДЛЯ БУРЕНИЯ В АГРЕССИВНЫХ СРЕДАХ

Компонент	Размерн. упаковки, кг	Конц-я, кг/м ³	Кол-во упаковок, шт.	Цена упаковки, руб.	Общая цена, руб.
Duovis	25.0	2.0	8	12,250.00	98,000.00
PAC R	25.0	2.0	8	4,800.00	38,400.00
PAC LV	25.0	2.5	10	5,017.50	50,175.00
Dextrid	25.0	4.0	16	4,950.00	79,200.00
Оксид кальция	25.0	3.0	12	1,020.00	12,240.00
CaCO ₃ 5	1000.0	20.0	2	8,967.00	17,934.00
Defoamer	20.0	1.5	8	3,580.00	26,850.00
Глитал	50.0	1.0	2	9,250.00	18,500.00
DRILLING DETERGENT	210.0	0,5	1	12,350.00	12,350.00
Цена материалов для бурения, руб.					353,649.00

Общая цена на интервал, руб.	364,276.00
Цена 1 м ³ раствора, руб.	3,642.76
Цена на 1 м проходки, руб.	692.54
Объём раствора с предыдущего интервала, м ³	0.00
Потребность в новом растворе, м ³	100.00

2 РЕКОМЕНДУЕМЫЕ ПАРАМЕТРЫ БУРОВОГО РАСТВОРА

Параметры	Требуемое значение
Плотность, г/см ³	1,12
Вязкость по воронке СПВ-5, с	40 – 50
Показатель фильтрации, см ³ /30 мин.	7,0 – 8,0
Пластическая вязкость, Па*с	0,014 – 0,016
ДНС, дПа	80 – 120
pH	11 – 12
СНС 1 / 10 , дПа	50 - 70 / 70 – 100
Толщина фильтрационной корки, мм	<1
Содержание песка, %	< 1.0

3 ВОЗМОЖНЫЕ ОСЛОЖНЕНИЯ

Наименование осложнений	Интервал, м
Поглощения бурового раствора от частичных до потери циркуляции	1550 - 1990
Нефтепроявления (H ₂ S до 1 % об.)	1700 - 1990

4 ОБРАБОТКА БУРОВОГО РАСТВОРА:

4.1 Приготовление / Общие замечания

Бурение интервала 215.9 м будет проводиться свежеприготовленным безглинистым высокощелочным буровым раствором с повышенными кольматирующими свойствами для бурения в агрессивной среде.

Рекомендуется оптимизировать работу оборудования механической очистки бурового раствора, содержание песка в растворе должно постоянно замеряться и не превышать 1.0 % по объему.

При достижении конечной глубины необходимо провести промывку в объеме двух циклов циркуляции, затем провести контрольный подъем и спуск инструмента до забоя. При необходимости дополнительной очистки скважины приготовить и прокачать тандем из низковязкой и высоковязкой пачек.

4.2 Плотность

Для бурения этого интервала плотность бурового раствора должна поддерживаться на уровне 1,12 г/см³.

4.3 Реология

Для обеспечения необходимого качества очистки скважины ДНС необходимо поддерживать в пределах 80-120 дПа. При необходимости повышения ДНС следует добавлять Duovis. Чрезмерная вязкость от избытка полимеров может быть снижена только путем добавления пресной воды. Необходимо поддерживать пластическую вязкость на низком уровне путем эффективной механической очистки, разбавления бурового раствора.

4.4 Показатель фильтрации

Показатель фильтрации не должен превышать 8 см³/30 мин. При превышении следует добавлять реагенты PAC-R и PAC-LV.

4.5 pH

Показатель pH при бурении интервала поддерживается на уровне 11 – 12, так как в разрезе при бурении возможно поступление пластового флюида, содержащего сероводород. Добавление оксида кальция в свежеприготовленный раствор позволит поддерживать pH в данном диапазоне.

4.6 Механическая очистка бурового раствора

Необходимо максимально эффективно использовать имеющееся оборудование механической очистки бурового раствора, на вибросита следует устанавливать сетки с минимально возможным размером отверстий. На протяжении бурения интервала следует постоянно задействовать пескоотделитель и илоотделитель и центрифугу. Для получения оптимальных свойств бурового раствора необходимо нужным образом отрегулировать и интенсивно использовать оборудование механической очистки бурового раствора для удаления шлама из раствора, в противном случае для поддержания параметров бурового раствора и состояния глинистой корки потребуется повышенный расход бурового раствора и, соответственно, количества химреагентов.

4.7 Рекомендации по очистке ствола скважины от шлама

В наклонных участках скважины с зенитными углами до 30° для снижения величины загрузки ствола скважины шламом рекомендуется увеличение оборотов вращения ротора при промывке. Для данного интервала рекомендуется прокачивать очищающие низковязкие пачки раствора на основе активного раствора с увеличением плотности на $0,02-0,04 \text{ г/см}^3$, либо прокачивать тандем из низко-высоковязких пачек. Объем пачек рассчитывается из условия заполнения $100 - 150 \text{ м}$ затрубного пространства. Перед полным подъёмом инструмента время промывки рассчитывается из условия: $1.4 \times \text{объём затруба}$, также рекомендуется промывать скважину до полного прекращения выноса шлама на вибростатах.

4.8 Поглощение бурового раствора

В интервале $1550 - 1990 \text{ м}$ существует вероятность поглощения с интенсивностью от 5 до потери циркуляции. Предусмотреть запас CaCO_3 50 .

При бурении интервала, осложненного наличием поглощающего пласта, необходимо следить за изменением механической скорости бурения и уровнем промывочной жидкости. Увеличение скорости проходки, а также провалы инструмента говорят о том, что, возможно, встречен поглощающий пласт.

При вскрытии поглощающего пласта необходимо:

- замерить интенсивность поглощения;
- определить статический уровень;
- отметить глубину начала поглощения.

Дальнейшие работы по бурению зависят от интенсивности поглощения. При поглощениях промывочной жидкости с интенсивностью, исключающей поддержание уровня бурового раствора, производить изоляционные работы по отдельным планам.

Возможные варианты изоляции зон поглощений:

При интенсивности до $10 \text{ м}^3 / \text{час}$ – дополнительная обработка раствора CaCO_3 50 в концентрации от 30 до 50 кг/м^3 .

При интенсивности от $10 \text{ м}^3 / \text{час}$ и более – закачка в пласт биополимерной коагулирующей смеси.

4.9 Сероводородная агрессия

В интервале $1700 - 1990 \text{ м}$ существует вероятность поступления в скважину флюида, содержащего сероводород в количестве 1% об. Для нейтрализации сероводорода щелочностью бурового раствора необходимо поддерживать показатель pH в диапазоне $11-12$.

Доцент кафедры бурения,
к.т.н., доцент

С. В. Каменских

Ведущий инженер по бурению
ЗАО «Интанефть»

В. А. Сакерин

ПРИЛОЖЕНИЕ Б

УТВЕРЖДАЮ

Генеральный директор

ООО СБК «Арктика»

А. В. Клименко

«18» «марта» 2012 г.



АКТ

**о ликвидации поглощения на скважине № 21
на Южно-Лиственичном месторождении**

Настоящим актом подтверждается, что результаты диссертационных исследований на соискание ученой степени доктора технических наук доцента кафедры бурения Ухтинского государственного технического университета Каменских С.В. использованы при ликвидации поглощения на скв. № 21 – Южно-Лиственичная.

На скважине № 21 Южно-Лиственичного месторождения 12 марта 2012 г. были произведены работы по ликвидации поглощения бурового раствора в интервале 860-885м. Поглощение произошло при вскрытии серпуховских отложений. Интенсивность поглощения составляла от 20-25 м³/час до полного. Были установлены две кольматирующие пакки, каждая объемом по 5 м³ (всего 10 м³). Циркуляция была практически полностью восстановлена. Отмечались частичные поглощения интенсивностью до 1-2 м³/час в течение 2-х часов. В результате работ по ликвидации поглощения были израсходованы следующие материалы и химические реагенты:

- БПКС (18 кг/м³) – 180 кг;
- Биоцидол (20 л/м³) – 200 л;
- Оксид кальция (6 кг/м³) – 60 кг;
- Фибра базальтовая (3 кг/м³) – 30 кг;
- Фибра полипропиленовая (3 кг/м³) – 30 кг;
- Мраморная крошка МК-50 (50 кг/м³) – 500 кг.

Доцент каф. бурения ФГБОУ ВПО «УГТУ»,
к.т.н., доцент

С.В. Каменских

УТВЕРЖДАЮ



АКТ

**о ликвидации поглощения на скважине № 21
на Южно-Лиственичном месторождении**

Настоящим актом подтверждается, что результаты диссертационных исследований на соискание ученой степени доктора технических наук доцента кафедры бурения Ухтинского государственного технического университета Каменских С.В. использованы при ликвидации поглощения на скв. № 21 – Южно-Лиственичная.

На скважине № 21 Южно-Лиственичного месторождения 27 марта 2012 г. были произведены работы по ликвидации частичного поглощения бурового раствора в интервале 1563-1568 м. Интенсивность поглощения составляла до 18 м³/час. Была закачана кольматирующая пачка объемом 3 м³. Циркуляция была практически полностью восстановлена. Отмечались частичные поглощения интенсивностью до 1-2 м³/час в течение 3-х часов. В результате работ по ликвидации поглощения были израсходованы следующие материалы и химические реагенты:

- БПКС (18 кг/м³) – 54 кг;
- Биоцидол (20 л/м³) – 60 л;
- Окись кальция (6 кг/м³) – 18 кг;
- Фибра базальтовая (3 кг/м³) – 90 кг;
- Фибра полипропиленовая (3 кг/м³) – 90 кг;
- Мраморная крошка МК-50 (50 кг/м³) – 150 кг.

Доцент каф. бурения ФГБОУ ВПО «УГТУ»,
к.т.н., доцент

С.В. Каменских

УТВЕРЖДАЮ



Генеральный директор

ООО СБК «Арктика»

А. В. Клименко

« 3 » « апреля » 2012 г.

АКТ

о ликвидации поглощения на скважине № 21 на Южно-Лиственичном месторождении

Настоящим актом подтверждается, что результаты диссертационных исследований на соискание ученой степени доктора технических наук доцента кафедры бурения Ухтинского государственного технического университета Каменских С.В. использованы при ликвидации поглощения на скв. № 21 – Южно-Лиственичная.

На скважине № 21 Южно-Лиственичного месторождения 31 марта 2012 г. были произведены работы по ликвидации полного поглощения бурового раствора в интервале 1920,1-1925,5 м. Интенсивность поглощения составляла до 38 м³/час. Были установлены две кольматирующие пачки, каждая объемом по 5 м³ (всего 10 м³). Циркуляция была практически полностью восстановлена. Отмечались частичные поглощения интенсивностью до 3,5 м³/час в течение 3-х часов. В результате работ по ликвидации поглощения были израсходованы следующие материалы и химические реагенты:

- БПКС (18 кг/м³) – 180 кг;
- Биоцидол (20 л/м³) – 200 л;
- Окись кальция (6 кг/м³) – 60 кг;
- Фибра базальтовая (3 кг/м³) – 30 кг;
- Фибра полипропиленовая (3 кг/м³) – 30 кг;
- Мраморная крошка МК-50 (50 кг/м³) – 500 кг.

Доцент каф. бурения ФГБОУ ВПО «УГТУ»,
к.т.н., доцент

С.В. Каменских

УТВЕРЖДАЮ

Генеральный директор

ООО ИК «Технологические системы»



С. А. Краснов

» 2016 г.

АКТ

об установке кольматирующих пачек на скважине № 3303Н Ярегского месторождения Лыаельской площади (забой – 451 м)

Настоящим актом подтверждается, что результаты диссертационных исследований на соискание ученой степени доктора технических наук доцента кафедры бурения Ухтинского государственного технического университета Каменских С.В. использованы при разработке биополимерной кольматирующей смеси (БПКС) для ликвидации полных поглощений.

На скважине № 3303Н Ярегского месторождения Лыаельской площади 15 октября 2016 г. были произведены работы по ликвидации полного поглощения бурового раствора в интервале 431-438 м по стволу (забой - 451 м). Интенсивность поглощения составляла до 50 м³/час. Были установлены две кольматирующие пачки, каждая объемом по 5 м³ (всего 10 м³). Циркуляция была практически полностью восстановлена. Отмечались частичные поглощения интенсивностью до 4-5 м³/час в течение 3-х часов. В результате работ по ликвидации поглощения были израсходованы следующие материалы и химические реагенты:

- БПКС (18 кг/м³) – 180 кг;
- Биоцидол (20 л/м³) – 200 л;
- Окись кальция (6 кг/м³) – 60 кг;
- Фибра базальтовая (3 кг/м³) – 30 кг;
- Фибра полипропиленовая (3 кг/м³) – 30 кг;
- Мраморная крошка МК-50 (50 кг/м³) – 500 кг.

Главный технолог

ООО ИК «Технологические системы»

Ю.М. Чувьюров

Доцент каф. бурения ФГБОУ ВО «УГТУ»,
к.т.н., доцент

С.В. Каменских

УТВЕРЖДАЮ

Генеральный директор



АКТ

**об установке кольматирующих пачек на скважине № 3302Д
Ярегского месторождения Лыаельской площади (забой – 857 м)**

Настоящим актом подтверждается, что результаты диссертационных исследований на соискание ученой степени доктора технических наук доцента кафедры бурения Ухтинского государственного технического университета Каменских С.В. использованы при разработке биополимерной кольматирующей смеси (БПКС) для ликвидации полных поглощений.

На скважине № 3302Д Ярегского месторождения Лыаельской площади 12 ноября 2016 г. были произведены работы по ликвидации полного поглощения бурового раствора в интервале 661-665 м по стволу (забой - 857 м). Интенсивность поглощения составляла до 60 м³/час. Были установлены две кольматирующие пачки, каждая объемом по 5 м³ (всего 10 м³). Циркуляция была практически полностью восстановлена. Отмечались частичные поглощения интенсивностью до 7-9 м³/час в течение 4-х часов. В результате работ по ликвидации поглощения были израсходованы следующие материалы и химические реагенты:

- БПКС (18 кг/м³) – 180 кг;
- Биоцидол (20 л/м³) – 200 л;
- Окись кальция (6 кг/м³) – 60 кг;
- Фибра базальтовая (3 кг/м³) – 30 кг;
- Фибра полипропиленовая (3 кг/м³) – 30 кг;
- Мраморная крошка МК-50 (50 кг/м³) – 500 кг.

Главный технолог
ООО ИК «Технологические системы»

Ю.М. Чувьюров

Доцент каф. бурения ФГБОУ ВО «УГТУ»,
к.т.н., доцент

С.В. Каменских

УТВЕРЖДАЮ

Генеральный директор



«Технологические системы» С. А. Краснов

« 11 » « мая » 2017 г.

АКТ

о ликвидации поглощения биополимерной кольматирующей смесью на скважине № 9133 Усинского месторождения

Настоящим актом подтверждается, что результаты диссертационных исследований на соискание ученой степени доктора технических наук доцента кафедры бурения Ухтинского государственного технического университета Каменских С.В. использованы при ликвидации поглощения биополимерной кольматирующей смесью (БПКС).

На скважине № 9133 Усинского месторождения 15 ноября 2017 г. были произведены работы по ликвидации поглощения бурового раствора в интервале 1195-1204 м (рифогенные отложения) после спуска эксплуатационной обсадной колонны при промывке скважины. Интенсивность поглощения составляла до 35 м³/час. Была закачана кольматирующая пачка объемом 7 м³. Циркуляция была восстановлена практически полностью. Отмечались частичные поглощения интенсивностью до 3-5 м³/час в течение 1 часа. В результате работ по ликвидации поглощения были израсходованы следующие материалы и химические реагенты:

- БПКС (18 кг/м³) – 126 кг;
- Биоцидол (20 л/м³) – 140 л;
- Оксид кальция (6 кг/м³) – 42 кг;
- Фибра базальтовая (3 кг/м³) – 21 кг;
- Фибра полипропиленовая (3 кг/м³) – 21 кг;
- Мраморная крошка МК-50 (50 кг/м³) – 350 кг.

Главный технолог

ООО ИК «Технологические системы»

A blue ink signature of Yu.M. Chuvpyurov.

Ю.М. Чувьюров

Доцент каф. бурения ФГБОУ ВО «УГТУ»,
к.т.н., доцент

A blue ink signature of S.V. Kamenskikh.

С.В. Каменских

УТВЕРЖДАЮ

Генеральный директор



С. А. Краснов

«старта» 2018 г.

АКТ

**о ликвидации поглощения биополимерной кольматирующей смесью
на скважине № 9126 Усинского месторождения**

Настоящим актом подтверждается, что результаты диссертационных исследований на соискание ученой степени доктора технических наук доцента кафедры бурения Ухтинского государственного технического университета Каменских С.В. использованы при ликвидации поглощения биополимерной кольматирующей смесью (БПКС).

На скважине № 9126 Усинского месторождения 11 января 2018 г. были произведены работы по ликвидации поглощения бурового раствора в интервале 1199-1203 м (рифогенные отложения) после спуска эксплуатационной обсадной колонны при промывке скважины. Интенсивность поглощения составляла до 20 м³/час. Была закачана кольматирующая пачка объемом 3 м³. Циркуляция была восстановлена практически полностью. Отмечались частичные поглощения интенсивностью до 1-2 м³/час в процессе промывки скважины. В результате работ по ликвидации поглощения были израсходованы следующие материалы и химические реагенты:

- БПКС (18 кг/м³) – 54 кг;
- Биоцидол (20 л/м³) – 60 л;
- Оксид кальция (6 кг/м³) – 18 кг;
- Фибра базальтовая (3 кг/м³) – 9 кг;
- Фибра полипропиленовая (3 кг/м³) – 9 кг;
- Мраморная крошка МК-50 (50 кг/м³) – 150 кг.

Главный технолог

ООО ИК «Технологические системы»

A blue ink signature of Yu.M. Chuvpyorov.

Ю.М. Чувьюров

Доцент каф. бурения ФГБОУ ВО «УГТУ»,
к.т.н., доцент

A blue ink signature of S.V. Kamenskikh.

С.В. Каменских

УТВЕРЖДАЮ

Генеральный директор



«Технологические системы» С. А. Краснов

«19» «апреля» 2018 г.

АКТ

о ликвидации поглощения биополимерной кольматирующей смесью на скважине № 5017 Усинского месторождения

Настоящим актом подтверждается, что результаты диссертационных исследований на соискание ученой степени доктора технических наук доцента кафедры бурения Ухтинского государственного технического университета Каменских С.В. использованы при ликвидации поглощения биополимерной кольматирующей смесью (БПКС).

На скважине № 5017 Усинского месторождения 17 марта 2018 г. были произведены работы по ликвидации полного поглощения бурового раствора в интервале 1201-1206 м (рифогенные отложения) при промывке скважины после спуска эксплуатационной обсадной колонны. Интенсивность поглощения составляла до 40 м³/час. Были закачаны две кольматирующие пачки, каждая объемом по 5 м³ (всего 10 м³). Циркуляция была восстановлена практически полностью. Отмечались частичные поглощения интенсивностью до 5 м³/час в течение 3-х часов. В результате работ по ликвидации поглощения были израсходованы следующие материалы и химические реагенты:

- БПКС (18 кг/м³) – 180 кг;
- Биоцидол (20 л/м³) – 200 л;
- Оксид кальция (6 кг/м³) – 60 кг;
- Фибра базальтовая (3 кг/м³) – 30 кг;
- Фибра полипропиленовая (3 кг/м³) – 30 кг;
- Мраморная крошка МК-50 (50 кг/м³) – 500 кг.

Главный технолог

ООО ИК «Технологические системы»

Ю.М. Чувьюров

Доцент каф. бурения ФГБОУ ВО «УГТУ»,
к.т.н., доцент

С.В. Каменских

ПРИЛОЖЕНИЕ В

СОГЛАСОВАНО

УТВЕРЖДАЮ

Директор
ФГБОУ ВПО «УГТУ» (УФ УГТУ)


Н.С. Пичко
«...» «...» 2015 г.



Генеральный директор
ОАО «Усинскгеонефть»


В.А. Безрук
«...» 2015 г.



АКТ ВНЕДРЕНИЯ

результатов научно-исследовательской работы

Заказчик ОАО «Усинскгеонефть» в лице Генерального директора В.А. Безрука

Исполнитель ФГБОУ ВПО «УГТУ» (УФ УГТУ) в лице Директора Н.С. Пичко

Настоящим актом подтверждается, что результаты диссертационных исследований на соискание ученой степени доктора технических наук доцента кафедры бурения Ухтинского государственного технического университета Каменских С.В. использованы при разработке рецептур и технологических регламентов на тампонажные и буферные жидкости для осложненных интервалов бурения (катастрофические поглощения и сероводородная агрессия более 6 %) согласно Договору № УГН-99/15 на выполнение НИР от 19 октября 2015 г., заключенному между Заказчиком и Исполнителем.

1. Вид внедряемых результатов:

Технологические регламенты рецептур буферных и тампонажных растворов для проведения цементирования эксплуатационной и технической колонн в условиях катастрофических поглощений и содержанием сероводорода в пластовых флюидах свыше 6 % на месторождении имени А.А. Алабушина и подобных.

2. Характеристика масштаба внедрения:

1. Технологический регламент крепления промежуточной колонны на месторождении имени А.А. Алабушина.

2. Технологический регламент крепления эксплуатационной колонны на месторождении имени А.А. Алабушина.

3. Эффективность внедрения:

Повышение качества крепления промежуточной и эксплуатационной колонн на месторождении имени А.А. Алабушина.

Характеристика контакта на границе «горная порода-цементный камень-обсадная колонна»	Площадь (качество) сцепления поверхностей, %
Сплошной (от 10 до 800 м)	74
Частичный (от 5 до 500 м)	21
Неопределённый (от 5 до 100 м)	5

Зав. кафедрой бурения УГТУ,
к.т.н., профессор



Н.М. Уляшева

Руководитель НИР,
к.т.н., доцент



С.В. Каменских

Главный инженер
ОАО «Усинскгеонефть»



А.В. Тодосеев

Буровой мастер
ОАО «Усинскгеонефть»



В.В. Сыров

МИНОБРНАУКИ РОССИИ

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего профессионального образования

**«Ухтинский государственный технический университет»
(УГТУ)**

**филиал Ухтинского государственного технического университета
в г.Усинске (УФ УГТУ)**

СОГЛАСОВАНО

УТВЕРЖДАЮ

Генеральный директор
ОАО «Усинскгеонефть»

Зам. директора Усинского филиала
Ухтинского государственного
технического университета,
канд. техн. наук

В.А. Безрук

Т.И. Сухарев

2015 г.

2015г.



УДК 622.245.42

ОТЧЕТ

О НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКОЙ РАБОТЕ

**«РАЗРАБОТКА РЕЦЕПТУР И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ РЕГЛАМЕНТОВ НА
ТАМПОНАЖНЫЕ И БУФЕРНЫЕ ЖИДКОСТИ ДЛЯ ОСЛОЖНЕННЫХ УСЛОВИЙ
БУРЕНИЯ»**

по договору № УНГ – 99/15 от 19 ОКТЯБРЯ 2015 ГОДА.

Руководитель работ

 С.В. Каменских







Директор Усинского филиала Ухтинского
государственного технического университета,
канд. культурологи, доцент



 Н.С. Пичко

Усинск 2015

СПИСОК ИСПОЛНИТЕЛЕЙ

- | | | |
|---|---|---|
| <p>Руководитель работы,
кандидат технических наук,
доцент, Ухтинский
государственный
технический университет
(г. Ухта)</p> |  | <p>С.В. Каменских
(Обсуждение результатов,
текст отчета, заключение)</p> |
| <p>Ведущий научный сотрудник
кандидат технических наук,
профессор,
Ухтинский государственный
технический университет
(г. Ухта)</p> |  | <p>Н.М. Уляшева
(Разработка состава
тампонажных и буферных
растворов)</p> |
| <p>Ведущий научный сотрудник
кандидат технических наук,
доцент, Ухтинский
государственный
технический университет
(г. Ухта)</p> |  | <p>Ю.Л. Логачев
(Гидравлические расчеты
цементирования)</p> |
| <p>Научный сотрудник
Ст. преподаватель, Ухтинский
государственный
технический университет
(г. Ухта)</p> |  | <p>А.М. Вороник
(Лабораторные
исследования)</p> |
| <p>Ведущий научный сотрудник
кандидат технических наук,
доцент, филиал Ухтинского
государственного
технического университета
(г. Усинск)</p> |  | <p>В.И. Сухарев
(Обсуждение результатов,
текст отчета, заключение)</p> |
| <p>Ведущий научный сотрудник
кандидат культурологии, филиал
Ухтинского государственного
технического университета
(г. Усинск)</p> |  | <p>Н.С. Пичко
(Согласование темы,
обработка текста отчета)</p> |

АННОТАЦИЯ

В работе представлены теоретические, промысловые и экспериментальные исследования по повышению качества цементирования скважин в условиях поглощения буровых жидкостей разной интенсивности и сероводородной агрессии. Подробно рассмотрены составы технологических жидкостей, используемых при цементировании скважин. Отработаны составы дисперсно-армированных с расширяющими добавками тампонажные растворы, оптимизированы составы буферных жидкостей с использованием современных добавок, снижающих водо- и газопроницаемость призабойной зоны пласта. Составлена гидравлическая программа цементирования и технологические рекомендации для конкретных условий бурения.

Оглавление

ВВЕДЕНИЕ	5
1. Особенности цементирования скважин в условиях поглощения	6
1.1. Тампонирующие смеси для изоляции зон поглощения	6
1.2. Тампонажные растворы для цементирования скважин в условиях поглощений	9
1.3. Гидравлика цементирования	16
2. Буферные жидкости	23
2.1. Составы буферных жидкостей	23
2.2. Результаты лабораторных исследований	26
2.3. Рекомендации к составам буферных жидкостей	32
3. Цементирование скважин в условиях сероводородной агрессии	35
4. Технологический регламент цементирования скважин	45
4.1. Геологические условия бурения	45
4.2. Отработка составов тампонажных жидкостей	53
4.2.1. Предварительная отработка составов тампонажных жидкостей	53
4.2.2. Результаты исследования проектируемых тампонажных материалов	55
4.3. Отработка составов буферной жидкости	55
4.4. Гидравлика цементирования	58
4.4.1. Определение реологических характеристик буровых жидкостей	58
4.4.2. Проектирование гидравлического режима цементирования промежуточной обсадной колонны	60
4.4.3. Проектирование гидравлического режима цементирования эксплуатационной колонны	77
4.5. Технологический регламент на тампонажные и буферные жидкости для цементирования технической и эксплуатационной обсадных колонн	88
Литература	99

Таблица 1 – Общие сведения о цементировании обсадных колонн

Номер колонны в порядке спуска	Название колонны	Способ цементирования (прямой, ступенчатый обратный)	Данные по раздельно спускаемой части колонны			Данные о каждой ступени цементирования					
			Номер в порядке спуска	Интервал установки, м		Глубина установки МСЦ	Номер ступени	Высота цементного стакана	Название порции	Интервал, м	
				от (верх)	до (низ)					от (верх)	до (низ)
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
4	II Промежуточная	Прямой ступенчатый	1	0	3695	2350	1	10	Буферная-1	–	–
									Буферная-2	–	–
									Буферная-3	–	–
									Цемент	2350	3695
									Продавочная	0	3685
							2	-	Буферная-3	–	–
									Цемент	0	2350
Продавочная	0	2350									
5	Эксплуатационная	Прямой ступенчатый	1	0	4650	3595	1	10	Буферная-1	–	–
									Буферная-2	–	–
									Буферная-3	–	–
									Цемент	3595	4650
									Продавочная	0	4640
							2	-	Буферная-3	–	–
									Цемент	3095	3595
Продавочная	0	3595									

Таблица 2 – Физико-механические свойства тампонажных жидкостей

Название колонны	Интервал применения, м	Состав тампонажного раствора	Температура твердения, °С	Плотность, кг/м ³	Растекаемость, мм	Сроки схватывания, ч.-мин.		Прочность камня через 2 суток, МПа		Водоотдача, см ³ /30 мин.	Реологические характеристики		Стойкость к агрессивным средам
						начало	конец	сжатие	изгиб		ДНС, Па	ПВ, Па•с	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	12	13	14	15
II Промежуточная	0-2360	ПЦТ I-G СС-1 + МКГПС + ДР + газблок (в/ц-0,52)	20,0-52,4	1540	230-240	9-00	10-45	11,5	6,6	9	3,28	0,1238	да
	2360-3695	ПЦТ I-G СС-1 + МКГПС + ДР + газблок (в/ц-0,52)	52,4-77,6	1540	230-240	9-00	10-45	11,5	6,6	9	3,28	0,1238	
Эксплуатационная	3095-3595	ПЦТ I-G СС-1 (в/ц-0,44)	65,9-76,5	1920	170-190	7-15	10-15	17,5	7,0	290	10,85	0,1300	
	3595-4650	ПЦТ I-G СС-1 + МКГПС + ДР + газблок (в/ц-0,52)	76,5-97,7	1540	230-240	9-00	10-45	11,5	6,6	9	3,28	0,1238	

Таблица 3 – Компонентный состав жидкостей для цементирования и характеристики компонентов

№ колонны в порядке спуска	Название колонны	№ части колонны в порядке спуска	Номер ступени	Название (тип жидкости для цементирования)	Плотность жидкости, кг/м ³	Название компонента	ГОСТ, ОСТ, ТУ, МРТУ и т.п. на изготовление
1	2	3	4	5	6	7	8
4	II Промежуточная	1	1	Буферная-1	1030	ОЭЦ	ТУ 6-51473-97
						Atren SA	Импортовое
						Al ₂ (SO ₄) ₃	ГОСТ 12966-85
						Ironite Sponge	Импортовое
						Defoamer	Импортовое
				Вода пресная	Местная		
				Буферная-2	1080	Бентонит	ГОСТ 25795-83
						Reastab	Импортовое
						Резиновая крошка	ГОСТ 8407
						МК-60	ТУ 5743-003-39929736-2007
			Ironite Sponge			Импортовое	
			Буферная-3	1340	Al ₂ (SO ₄) ₃	ГОСТ 12966-85	
					Вода пресная	Местная	
					ПЦТ I-G СС-1	ГОСТ 1581-96	
					Газблок	ТУ 2458-065-97457491-2012	
					Вода пресная	Местная	
			Тампоная-1 (цемент + МКГПС + ДР + газблок)	1540	ПЦТ I-G СС-1	ГОСТ 1581-96	
					МКГПС (пеностекло)	ТУ 5914-001-73893595-2005	
					ДР	ТУ 2458-077-97457491-2012	
					Газблок	ТУ 2458-065-97457491-2012	
Вода пресная	Местная						
2	1540	Буферная-3	ПЦТ I-G СС-1	ГОСТ 1581-96			
			Вода пресная	Местная			
		Тампоная-1 (цемент + МКГПС + ДР + газблок)	ПЦТ I-G СС-1	ГОСТ 1581-96			
			МКГПС (пеностекло)	ТУ 5914-001-73893595-2005			
			ДР	ТУ 2458-077-97457491-2012			
Газблок	ТУ 2458-065-97457491-2012						
Вода пресная	Местная						

Продолжение таблицы 3

1	2	3	4	5	6	7	8
5	Эксплуатационная	1	1	Буферная-1	1030	ОЭЦ	ТУ 6-51473-97
						Atren SA	Импортовое
						Al ₂ (SO ₄) ₃	ГОСТ 12966-85
						Ironite Sponge	Импортовое
						Defoamer	Импортовое
				Вода пресная	Местная		
				Буферная-2	1080	Бентонит	ГОСТ 25795-83
						Reastab	Импортовое
						Резиновая крошка	ГОСТ 8407
						МК-60	ТУ 5743-003-39929736-2007
			Ironite Sponge			Импортовое	
			Буферная-3	1340	Al ₂ (SO ₄) ₃	ГОСТ 12966-85	
					Вода пресная	Местная	
					ПЦТ I-G СС-1	ГОСТ 1581-96	
					Газблок	ТУ 2458-065-97457491-2012	
					Вода пресная	Местная	
			Тампонажная-1 (цемент + МКГПС + ДР + газблок)	1540	ПЦТ I-G СС-1	ГОСТ 1581-96	
					МКГПС (пеностекло)	ТУ 5914-001-73893595-2005	
					ДР	ТУ 2458-077-97457491-2012	
					Газблок	ТУ 2458-065-97457491-2012	
Вода пресная	Местная						
2	Буферная-3	1340	ПЦТ I-G СС-1	ГОСТ 1581-96			
			Вода пресная	Местная			
	Тампонажная-2 («чистый» цемент)	1920	ПЦТ I-G СС-1	ГОСТ 1581-96			
			Вода пресная	Местная			

Таблица 4 – Назначение и необходимые объемы жидкостей для цементирования

№ колонны в порядке спуска	Название колонны	№ части колонны в порядке спуска	Номер ступени	Название (тип жидкости для цементирования)	Плотность жидкости, кг/м ³	Назначение	Необходимый объем, м ³
1	2	3	4	5	6	7	8
4	II Промежуточная	1	1	Буферная-1	1030	отмывающая	6
				Буферная-2	1080	разделительная (вытесняющая) и кольматирующая	3
				Буферная-3	1340	адгезионно-кольматирующая (улучшение сцепления цемента с горной породой и обсадной колонной)	2
				Тампонажная-1 (цемент + МКГПС + ДР + газблок)	1540	герметизация затрубного пространства, разобщение поглощающих и напорных пластов и т.д.	35,3
			2	Буферная-3	1340	улучшение сцепления цемента с обсадными колоннами	3
				Тампонажная-1 (цемент + МКГПС + ДР + газблок)	1540	герметизация затрубного пространства и т.д.	61,6
5	Эксплуатационная	1	1	Буферная-1	1030	отмывающая	2
				Буферная-2	1080	разделительная (вытесняющая) и кольматирующая	1,5
				Буферная-3	1340	адгезионно-кольматирующая (улучшение сцепления цемента с горной породой и обсадной колонной)	2
				Тампонажная-1 (цемент + МКГПС + ДР + газблок)	1540	герметизация затрубного пространства, разобщение поглощающих и напорных пластов и т.д.	13,9
			2	Буферная-3	1340	улучшение сцепления цемента с обсадными колоннами	2
				Тампонажная-2 («чистый» цемент)	1920	герметизация затрубного пространства и т.д.	7,5

Таблица 5 – Замеры и результаты расчета реологических характеристик буровых жидкостей

Скорость сдвига, с ⁻¹	Напряжение сдвига, Па				Модель вязкопластичной жидкости			Модель псевдопластичной жидкости		
	1 опыт	2 опыт	3 опыт	Среднее	Динамическое напряжение сдвига, Па	Пластическая вязкость, Па•с	Достоверность аппроксимации	Консистентность, Па•с ⁿ	Показатель нелинейности	Достоверность аппроксимации
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Первая буферная жидкость ($\rho=1030 \text{ кг/м}^3$)										
1,7	0,04	0,10	0,1	0,08	0	0,0467	0,997	0,026	0,665	0,971
3,4	0,10	0,04	0,1	0,08						
5,1	0,04	0,10	0,1	0,08						
10,2	0,10	0,10	0,1	0,10						
17,0	0,10	0,10	0,1	0,17						
34,1	0,10	0,30	0,1	0,23						
51,1	0,10	0,40	0,2	0,47						
102,1	0,40	0,50	0,5	0,63						
170,2	0,60	0,70	0,6	0,63						
340,5	1,30	1,50	1,3	1,37						
510,7	2,20	2,40	2,4	2,33						
1021,4	4,90	4,90	4,9	4,90						
Вторая буферная жидкость ($\rho=1080 \text{ кг/м}^3$)										
1,7	5,6	5,4	8,7	6,57	13,65	0,0303	0,899	6,115	0,272	0,892
3,4	7,0	9,0	9,8	8,60						
5,1	8,0	7,8	11,0	8,93						
10,2	9,9	10,3	13,0	11,07						
17,0	13,8	13,6	16,2	14,53						
34,1	17,6	17,9	19,0	18,17						
51,1	19,5	19,0	20,0	19,50						
102,1	22,0	21,0	20,9	21,30						
170,2	24,3	25,1	22,6	24,00						
340,5	28,6	27,8	26,9	27,77						
510,7	32,6	30,0	31,5	31,37						
1021,4	43,3	38,0	40,4	40,57						

Продолжение таблицы 5

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Третья буферная жидкость ($\rho=1340 \text{ кг/м}^3$)										
1,7	0,5	0,7	0,6	0,60	0,68	0,0129	0,996	0,317	0,466	0,95
3,4	0,5	1,1	0,6	0,73						
5,1	0,5	1,2	0,7	0,80						
10,2	0,6	1,1	0,8	0,83						
17,0	0,7	1,2	1,0	0,97						
34,1	0,8	1,3	1,2	1,10						
51,1	0,9	1,4	1,3	1,20						
102,1	1,4	2,8	1,7	1,97						
170,2	2,6	4,5	2,6	3,23						
340,5	4,6	7,5	4,4	5,50						
510,7	7,1	5,9	6,2	6,40						
1021,4	15,7	13,5	13,0	14,07						
Буровой раствор ($\rho=1080 \text{ кг/м}^3$)										
1,7	1,5	1,3	1,3	1,37	3,91	0,0212	0,957	1,114	0,432	0,949
3,4	2,1	2,0	1,8	1,97						
5,1	2,4	2,2	2,1	2,23						
10,2	3,3	3,1	3,1	3,17						
17,0	4,0	3,6	3,7	3,77						
34,1	5,3	5,0	5,2	5,17						
51,1	6,1	5,8	5,9	5,93						
102,1	8,1	7,8	8,0	7,97						
170,2	10,2	9,9	10,0	10,03						
340,5	13,8	13,6	13,7	13,70						
510,7	16,7	16,4	16,6	16,57						
1021,4	23,2	23,2	23,1	23,17						

Продолжение таблицы 5

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
«Чистый» (бездобавочный) цементный раствор ($\rho=1920 \text{ кг/м}^3$)										
1,7	5,4	5,0	4,0	4,80	10,85	0,13	0,982	2,806	0,533	0,985
3,4	5,6	5,1	4,8	5,17						
5,1	5,9	6,5	5,7	6,03						
10,2	8,6	9,6	8,4	8,87						
17,0	12,1	12,5	11,3	11,97						
34,1	19,4	19,3	17,3	18,67						
51,1	24,3	29,4	20,9	24,87						
102,1	33,1	29,7	27,6	30,13						
170,2	41,5	35,8	35,8	37,70						
340,5	58,9	62,6	53,4	58,30						
510,7	74,5	90,3	69,5	78,10						
1021,4	128,7	146,3	146,3	140,43						
Облегченный цементный раствор ($\rho=1540 \text{ кг/м}^3$)										
1,7	0,9	0,6	1,0	0,83	3,28	0,1238	0,996	0,464	0,798	0,999
3,4	1,1	1,1	1,2	1,13						
5,1	1,6	2,0	1,6	1,73						
10,2	2,9	3,6	2,4	2,97						
17,0	4,4	5,2	3,4	4,33						
34,1	7,3	9,3	5,7	7,43						
51,1	9,9	12,6	7,5	10,00						
102,1	17,5	21,3	13,6	17,47						
170,2	25,2	32,3	22,1	26,53						
340,5	49,9	57,5	43,3	50,23						
510,7	73,7	81,3	64,4	73,13						
1021,4	130,0	125,6	117,6	124,40						

Таблица 6 – Регламент на цементирование первой ступени II промежуточной колонны

Время, ч.-мин.		Длина «отрыва», м	Расход, дм ³ /с		Объем закачки, м ³		Давление, МПа		Примечание
Суммарное от начала процесса	на режиме		на цементировочных агрегатах	на выходе из скважины	суммарный от начала процесса	на режиме	на цементировочной головке	на слабый пласт	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
0-05	0-05	0	20	20	6	6	2,66	34,3	Закачка буферной жидкости-1
0-7,5	0-2,5	0	20	20	9	3	2,67	34,3	Закачка буферной жидкости-2
0-9,2	0-1,7	0	20	20	11	2	2,54	34,3	Закачка буферной жидкости-3
0-27,7	0-18,5	0	20	20	33,2	22,2	0,02	34,3	Закачка тампонажного раствора-1 (облегченного) до начала «отрывного» течения
0-38,6	0-10,9	102	20	20-28,1	46,3	13,1	0	34,6	Закачка тампонажного раствора-1 (облегченного) с «отрывным» течением
0-39,1	0-0,5	108	20	28,1	46,9	0,6	0	34,6	Начало продавки
1-59,1	1-20	140	20	28,1-20,2	142,9	96	0	34,3	Продавка на режиме 20 л/с, цементный столб движется в обсадных трубах
1-59,6	0-0,5	125	45	20,2-24,8	144,2	1,3	0	34,4	Продавка на режиме 45 л/с, цементный столб движется в обсадных трубах
2-3,6	0-04	42,5	45	24,8-33	155	10,8	0	34,8	Момент выхода цементного раствора в затрубье
2-5,6	0-02	0	45	45	160,4	5,4	0,2	34,5	Конец «отрывного» течения, продавка в затрубное пространство
2-17,2	0-11,6	0	45	45	191,8	31,4	13,2	40,5	Завершение продавки в затрубное пространство

Таблица 7 – Регламент на цементирование второй ступени II промежуточной колонны

Время, ч.-мин.		Длина «отрыва», м	Расход, дм ³ /с		Объем закачки, м ³		Давление, МПа		Примечание
суммарное от начала процесса	на режиме		на цементировочных агрегатах	на выходе из скважины	суммарный от начала процесса	на режиме	на цементировочной головке	на слабый пласт	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
0-2,5	0-2,5	0	20	20	3	3	1,58	26,3	Закачка буферной жидкости-3
0-14	0-11,5	0	20	20	16,8	13,8	0,01	26,3	Закачка тампонажного раствора-1 (облегченного) до начала «отрывного» течения
0-53,9	0-39,9	0-498	20	20-28,5	64,6	47,8	0	26,5	Закачка тампонажного раствора-1 (облегченного) с «отрывным» течением
0-58,9	0-5	498-442	45	28,5-39,3	78,1	13,5	0	27,1	Продавка на режиме 45 л/с, цементный столб движется в обсадных трубах
1-11,9	0-13	442-3	45	39,3-20,7	113,2	35,1	0	30,0	Конец «отрывного» течения, продавка в затрубное пространство
1-28,5	0-16,6	0	45	45	137,5	24,3	14,9	39,7	Завершение продавки в затрубное пространство

Таблица 8 – Регламент на цементирование первой ступени эксплуатационной колонны

Время, ч.-мин.		Длина «отрыва», м	Расход, дм ³ /с		Объем закачки, м ³		Давление, МПа		Примечание
суммарное от начала процесса	на режиме		на цементировочных агрегатах	на выходе из скважины	суммарный от начала процесса	на режиме	на цементировочной головке	на слабый пласт	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
0-2,2	0-2,2	0	15	15	2	2	4,89	51,8	Закачка буферной жидкости-1
0-3,9	0-1,7	0	15	15	3,5	1,5	5,08	51,8	Закачка буферной жидкости-2
0-6,1	0-2,2	0	15	15	5,5	2	4,91	51,8	Закачка буферной жидкости-3
0-29,1	0-26,9	0	10	10	19,4	13,9	1,81	51,3	Закачка тампонажного раствора-1 (облегченного)
1-54,6	0-25,5	0	15	15	96,1	76,7	2,07	51,7	Продавка на режиме 15 л/с, цементный столб движется в обсадных трубах
1-59,1	0-4,5	0	7,5	7,5	98,1	2	1,3	50,9	Продавка на режиме 7,5 л/с, цементный столб движется в обсадных трубах, момент выхода его в затрубье
2-29,5	0-30,4	0	7,5	7,5	111,8	13,7	9,05	53,6	Продавка на режиме 7,5 л/с в затрубное пространство, завершение продавки

Таблица 9 – Регламент на цементирование второй ступени эксплуатационной колонны

Время, ч.-мин.		Длина «отрыва», м	Расход, дм ³ /с		Объем закачки, м ³		Давление, МПа		Примечание
Суммарное от начала процесса	на режиме		на цементи- ровочных агрегатах	на выходе из скважины	суммарный от начала процесса	на режиме	на цементи- ровочной головке	на слабый пласт	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
0-2,2	0-2,2	0	15	15	2	2	3,66	45,3	Закачка I-й буферной жидкости
0-14,4	0-12,2	0	10	10	9,5	7,5	0,66	45,3	Закачка чистого цементного раствора без «отрывного» течения
1-27,4	1-13	0-877	15	15	75,2	65,7	1,0	45,8	Закачка цементного раствора в колонну без «отрывного» течения
1-30,9	0-3,5	877-924	38	38	83,3	8,1	0	49,9	Момент выхода цементного раствора в затрубье, продавка в затрубье

ПРИЛОЖЕНИЕ Г



№1 **СОГЛАСОВАНО**
Начальник технологического отдела
ООО «СеверСпецГрупп»
М.В. Урманов
«26» «июля» 2022 г.



УТВЕРЖДАЮ
Генеральный директор
ООО ТСК «СпецЦемент»
С.А. Краснов
«26» «июля» 2022 г.

АКТ ВНЕДРЕНИЯ

комплекса технологических жидкостей при бурении и креплении боковых стволов на скважинах № 278, 2905, 3400, 3576, 4006, 4010 Верхне-Возейского месторождения

Настоящим актом подтверждается, что при бурении и креплении боковых стволов на скважинах № 278, 2905, 3400, 3576, 4006, 4010 Верхне-Возейского месторождения внедрен комплекс буровых технологических жидкостей:

- 1) безглинистый высокощелочной буровой раствор с повышенными кольматирующими свойствами для бурения в агрессивных средах (RU № 2016126737 А);
- 2) комбинированная буферная жидкость (моюще-эрозионная, вытесняюще-кольматирующая, адгезионно-кольматирующая);
- 3) облегченный тампонажный состав для цементирования скважин в высокопроницаемых горных породах и условиях сероводородной агрессии (RU № 2741890 С2).

1. Основные проектные данные.

Боковой ствол диаметром 152,4 мм забуривается из эксплуатационной колонны диаметром 178 мм с глубины 2935 м. Бурение в интервале 2935-3837 м. Хвостовик диаметром 114,3 мм спускается и цементируется в интервале 2860-3837 м.

Параметр	Значение
Интервал бурения, м	2935-3837
Диаметр скважины / хвостовика, мм	152,4 / 114,3
Горные породы	доломит, известняк, аргиллит
Тип коллектора	поровый, каверно-поровый
Проницаемость, мД	600-700
Содержание H ₂ S / CO ₂ в нефти, % об.	5,8 / 1,6
Градиент пластового давления, МПа/100 м	1,13
Забойная температура, °С	93
Возможные осложнения	поглощения, дифференциальные прихваты, нефтепроявления, сероводородная агрессия
Интервал спуска и цементирования хвостовика, м	2860-3837

2. Эффективность внедрения.

1. Бурение на скважинах № 278, 2905, 3400, 3576, 4006, 4010 Верхне-Возейского месторождения с использованием безглинистого высокощелочного бурового раствора (RU № 2016126737 А) прошло без осложнений с экономией эксплуатационных затрат в размере 258,8 млн. рублей по сравнению с инвертно-эмульсионным буровым раствором.

2. Цементирование хвостовиков на скважинах № 278, 2905, 3400, 3576, 4006, 4010 Верхне-Возейского месторождения с использованием комбинированной буферной жидкости и облегченного коррозионностойкого тампонажного состава (RU № 2741890 С2) прошло без осложнений с повышением площади сцепления цементного камня с горными породами и обсадной колонной в среднем на 21 % (по данным АКЦ) по сравнению с ранее зацементированными хвостовиками.

3. Дебит на скважинах № 278, 2905, 3400, 3576, 4006, 4010 Верхне-Возейского месторождения после кислотной обработки увеличился в среднем на 10 % по сравнению с проектным.

Буровой мастер
ООО «СеверСпецГрупп»



Д.В. Панкин

Инженер по цементированию
ООО ТСК «СпецЦемент»



В.Н. Кочкин

Доцент каф. бурения ФГБОУ ВО «УГТУ»,
к.т.н., доцент



С.В. Каменских



№1 СОГЛАСОВАНО
 Начальник технологического отдела
 ООО ТСК «СпецЦемент»
 М.В. Урманов
 «25» «сентября» 2022 г.



УТВЕРЖДАЮ
 Генеральный директор
 ООО ТСК «СпецЦемент»
 С.А. Краснов
 «25» «сентября» 2022 г.

АКТ ВНЕДРЕНИЯ
комплекса технологических жидкостей при бурении и креплении
боковых стволов на скважинах № 14, 17, 67
Осваньюрского месторождения

Настоящим актом подтверждается, что при бурении и креплении боковых стволов на скважинах № 14, 17, 67 Осваньюрского месторождения внедрен комплекс буровых технологических жидкостей:

- 1) безглинистый высокощелочной буровой раствор с повышенными кольматирующими свойствами для бурения в агрессивных средах (RU № 2016126737 А);
- 2) комбинированная буферная жидкость (моюще-эрозионная, вытесняюще-кольматирующая, адгезионно-кольматирующая);
- 3) облегченный тампонажный состав для цементирования скважин в высокопроницаемых горных породах и условиях сероводородной агрессии (RU № 2741890 С2).

1. Основные проектные данные.

Боковой ствол диаметром 142,9 мм забуривается из эксплуатационной колонны диаметром 168 мм с глубины 1720 м. Бурение в интервале 1720-2709 м. Хвостовик диаметром 114,3 мм спускается и цементируется в интервале 1645-2709 м.

Параметр	Значение
Интервал бурения, м	1720-2709
Диаметр скважины / хвостовика, мм	142,9 / 114,3
Горные породы	известняк, мергель, аргиллит
Тип коллектора	поровый, каверно-поровый
Проницаемость, мД	500-600
Содержание H ₂ S / CO ₂ в нефти, % об.	2,5 / 1,6
Градиент пластового давления, МПа/100 м	1,03
Забойная температура, °С	45
Возможные осложнения	поглощения, дифференциальные прихваты, нефтепроявления, сероводородная агрессия
Интервал спуска и цементирования хвостовика, м	1645-2709

2. Эффективность внедрения.

1. Бурение на скважинах № 14, 17, 67 Осваньюрского месторождения с использованием безглинистого высокощелочного бурового раствора (RU № 2016126737 А) прошло без осложнений с экономией эксплуатационных затрат в размере 120,5 млн. рублей по сравнению с инвертно-эмульсионным буровым раствором.

2. Цементирование хвостовиков на скважинах № 14, 17, 67 Осваньюрского месторождения с использованием комбинированной буферной жидкости и облегченного коррозионностойкого тампонажного состава (RU № 2741890 С2) прошло без осложнений с повышением площади сцепления цементного камня с горными породами и обсадной колонной в среднем на 22 % (по данным АКЦ) по сравнению с ранее зацементированными хвостовиками.

3. Дебит на скважинах № 14, 17, 67 Осваньюрского месторождения после кислотной обработки увеличился в среднем на 20 % по сравнению с проектным.

Буровой мастер

ООО «СеверСпецГрупп»



А.А. Ветошкин

Инженер по цементированию

ООО ТСК «СпецЦемент»



В.Н. Кочкин

Доцент каф. бурения ФГБОУ ВО «УГТУ»,
к.т.н., доцент



С.В. Каменских



№1 СОГЛАСОВАНО
 Начальник Технологического отдела
 ООО «СеверСпецГрупп»
 М.В. Урманов
 «12» «октября» 2022 г.



УТВЕРЖДАЮ
 Генеральный директор
 ООО ТСК «СпецЦемент»
 С.А. Краснов
 «12» «октября» 2022 г.

АКТ ВНЕДРЕНИЯ
комплекса технологических жидкостей при бурении и креплении
боковых стволов на скважинах № 2, 103
Восточно-Мастерьевского месторождения

Настоящим актом подтверждается, что при бурении и креплении боковых стволов на скважинах № 2, 103 Восточно-Мастерьевского месторождения внедрен комплекс буровых технологических жидкостей:

- 1) безглинистый высокощелочной буровой раствор с повышенными кольматирующими свойствами для бурения в агрессивных средах (RU № 2016126737 А);
- 2) комбинированная буферная жидкость (моюще-эрозионная, вытесняюще-кольматирующая, адгезионно-кольматирующая);
- 3) облегченный тампонажный состав для цементирования скважин в высокопроницаемых горных породах и условиях сероводородной агрессии (RU № 2741890 С2).

1. Основные проектные данные.

Боковой ствол диаметром 142,9 мм забуривается из эксплуатационной колонны диаметром 168 мм с глубины 2575 м. Бурение в интервале 2575-3499 м. Хвостовик диаметром 114,3 мм спускается и цементируется в интервале 2500-3499 м.

Параметр	Значение
Интервал бурения, м	2575-3499
Диаметр скважины / хвостовика, мм	142,9 / 114,3
Горные породы	известняк, мергель, аргиллит
Тип коллектора	поровый, каверно-поровый
Проницаемость, мД	500-600
Содержание H ₂ S / CO ₂ в нефти, % об.	3,7 / 1,1
Градиент пластового давления, МПа/100 м	1,1
Забойная температура, °С	91
Возможные осложнения	поглощения, дифференциальные прихваты, нефтепроявления, сероводородная агрессия
Интервал спуска и цементирования хвостовика, м	2500-3499

2. Эффективность внедрения.

1. Бурение на скважинах № 2, 103 Восточно-Мастерьельского месторождения с использованием безглинистого высокощелочного бурового раствора (RU № 2016126737 А) прошло без осложнений с экономией эксплуатационных затрат в размере 84,7 млн. рублей по сравнению с инвертно-эмульсионным буровым раствором.

2. Цементирование хвостовиков на скважинах № 2, 103 Восточно-Мастерьельского месторождения с использованием комбинированной буферной жидкости и облегченного коррозионностойкого тампонажного состава (RU № 2741890 С2) прошло без осложнений с повышением площади сцепления цементного камня с горными породами и обсадной колонной в среднем на 21 % (по данным АКЦ) по сравнению с ранее зацементированными хвостовиками.

3. Дебит на скважинах № 2, 103 Восточно-Мастерьельского месторождения после кислотной обработки увеличился в среднем на 10 % по сравнению с проектным.

Буровой мастер

ООО «СеверСпецГрупп»



Р.Р. Амиров

Инженер по цементированию

ООО ТСК «СпецЦемент»



В.Н. Кочкин

Доцент каф. бурения ФГБОУ ВО «УГТУ»,
к.т.н., доцент



С.В. Каменских

СОГЛАСОВАНО

Начальник технологического отдела

ООО «СеверСпецГрупп»

М.В. Урманов

«19» «июня» 2023 г.



УТВЕРЖДАЮ

Генеральный директор

ООО ТСК «СпецЦемент»

С.А. Краснов

«19» «июня» 2023 г.



АКТ ВНЕДРЕНИЯ

комплекса технологических жидкостей при бурении и креплении

боковых стволов на скважинах № 210, 217

Леккерского месторождения

Настоящим актом подтверждается, что при бурении и креплении боковых стволов на скважинах № 210, 217 Леккерского месторождения внедрен комплекс буровых технологических жидкостей:

1) безглинистый высокощелочной буровой раствор с повышенными кольматирующими свойствами для бурения в агрессивных средах (RU № 2016126737 А);

2) многофункциональная буферная жидкость (моюще-эрозионная, вытесняюще-кольматирующая, адгезионно-кольматирующая);

3) облегченный тампонажный состав для цементирования скважин в высокопроницаемых горных породах и условиях сероводородной агрессии (RU № 2741890 С2).

1. Основные проектные данные.

Боковой ствол диаметром 152,4 мм забуривается из эксплуатационной колонны диаметром 178 мм с глубины 2003 м. Бурение в интервале 2003-3190 м. Хвостовик диаметром 127 мм спускается и цементируется в интервале 1928-3190 м.

Параметр	Значение
Интервал бурения, м	2003-3190
Диаметр скважины / хвостовика, мм	152,4 / 127
Горные породы	известняк, мергель, доломит, ангидрит
Тип коллектора	каверно-поровый
Проницаемость, мД	500-600
Содержание H ₂ S / CO ₂ в нефти, % об.	5,6 / 3,5
Градиент пластового давления, МПа/100 м	1,0
Забойная температура, °С	56
Возможные осложнения	поглощения, дифференциальные прихваты, нефтепроявления, сероводородная агрессия
Интервал спуска и цементирования хвостовика, м	1928-3190

2. Эффективность внедрения.

1. Бурение на скважинах № 210, 217 Леккерского месторождения с использованием безглинистого высокощелочного бурового раствора (RU № 2016126737 А) прошло без осложнений с экономией эксплуатационных затрат в размере 53,5 млн. рублей по сравнению с хлор-калиевым буровым раствором.

2. Цементирование хвостовиков на скважинах № 210, 217 Леккерского месторождения с использованием многофункциональной буферной жидкости и облегченного тампонажного состава (RU № 2741890 С2) прошло без осложнений с повышением площади сцепления цементного камня с горными породами и обсадной колонной в среднем на 21 % (по данным АКЦ) по сравнению с ранее зацементированными хвостовиками.

3. Дебит на скважинах № 210, 217 Леккерского месторождения после кислотной обработки увеличился в среднем на 20 % по сравнению с проектным.

Буровой мастер
ООО «СеверСпецГрупп»



Р.Р. Амиров

Инженер по цементированию
ООО ТСК «СпецЦемент»



В.Н. Кочкин

Доцент каф. бурения ФГБОУ ВО «УГТУ»,
к.т.н., доцент



С.В. Каменских