РОССИЙСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
НЕФТИ И ГАЗА им. И.М. ГУБКИНА

На правах рукописи

ЛОСЕВ Александр Павлович

РАЗВИТИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ МЕТОДОВ КОНТРОЛЯ СТРОИТЕЛЬСТВА СКВАЖИН

553600 – Нефтегазовое дело
553609 – Физика пластовых флюидов

Диссертация на соискание учёной степени
магистра техники и технологии

Москва – 2007

Работа выполнена на кафедре физики Российского государственного университете нефти и газа имени И.М. Губкина.

Научный руководитель	доктор физико-математических наук, профессор *ЕВДОКИМОВ И.Н.*
Рецензенты	доктор технических наук, профессор кафедры бурения нефтяных и газовых скважин РГУ нефти и газа имени И.М.Губкина *ЛЕВИЦКИЙ А.З.*
	кандидат химических наук, доцент кафедры физической и коллоидной химии РГУ нефти и газа имени И.М. Губкина *МИТЮК Д.Ю.*

Защита диссертации состоится «07» июня 2007 г. в ауд. Ц–09 в 10.00 часов на заседании аттестационной комиссии кафедры бурения по защите диссертаций на соискание учёной степени магистра техники и технологии при Российском государственном университете нефти и газа им. И.М. Губкина по адресу: 119991, Москва, Ленинский проспект, 65.

С диссертацией можно ознакомиться на кафедре бурения нефтяных и газовых скважин РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина. Электронная версия диссертации доступна на сайте Интернет eee.gubkin.ru.

Реферат

Диссертация 117 с., 3 гл., 47 рис., 10 табл., 70 источников, 5 прил.
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ, ПАВ, СКВАЖИННЫЕ ЖИДКОСТИ, ФАЗОВАЯ ДИАГРАММА, ФОТОКОЛОРИМЕТРИЯ, ВСКРЫТИЕ ПЛАСТА, ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ, КАНАЛООБРАЗОВАНИЕ

Объектом исследования являются скважинные жидкости, буровые и цементные растворы, ПАВ, нефть и газовый конденсат.

Цель работы – развитие перспективных физико-химических методов контроля процессов строительства скважин.

В процессе работы проводились экспериментальные исследования: 1) жидкостей для вскрытия и обработок продуктивных пластов методами тензометрии и рефрактометрии, 2) глинистых буровых растворов методом фотоколориметрии, 3) цементных растворов – химическими методами.

В результате исследований 1) были установлены оптимальные и экологически безопасные концентрации ПАВ Нефтенол ГФ и Нефтенол К в растворах для вскрытия и обработок продуктивного пласта; 2) была отработана технология проведения лабораторного анализа глинистых буровых растворов на водной основе методом фотоколориметрии (на присутствие следов нефти или газового конденсата); 3) была выявлена несовместимость цементных растворов стандартной рецептуры с элементами оснастки обсадных колонн, изготовленных из сплава Д16Т, приводящая к возникновению каналов в цементном камне.

Степень внедрения – результаты исследований совместимости цементного раствора и элементов оснастки обсадных колонн использованы при проектировании и планировании работ по креплению хвостовиков на бурящихся скважинах ООО «Роснефть-Пурнефтегаз».

Эффективность физико-химических методов контроля процессов строительства скважин определяется относительно низкой стоимостью измерений, их высокой информативностью и достаточной надежностью.

Оглавление

стр.

Введение 6

Глава 1 Экспериментальное определение оптимального состава жидкостей для вскрытия продуктивного пласта и обработки призабойной зоны скважины 8

1.1 Физико-химические явления при вскрытии и обработке пласта 9

1.2 Особенности применения водорастворимых ПАВ при вскрытии и обработках продуктивного пласта 15

1.3 Экспериментальная оценка применимости Нефтенола ГФ и Нефтенола К в качестве реагентов для обработок призабойных зон скважин 19

1.3.1 *Постановка задачи* 19

1.3.2 *Принципы измерения и оборудование* 20

1.3.3 *Описание реагентов и экспериментальная часть* 24

Глава 2 Фотоколориметрические исследования буровых растворов на присутствие пластовых углеводородов 33

2.1 Отечественные методы ИК-фотометрического анализа шлама и буровых растворов 34

2.2 Обзор иностранной литературы по оптическим методам контроля состава и свойств скважинных жидкостей 37

2.3 Основные типы оптических методов анализа растворов и коллоидов 43

2.3.1 *Оптическое излучение* 43

2.3.2 *Распространенные типы оптических методов анализа*

2.3.3 *Спектрофотометрия* 48

2.3.3.1 *Основные закономерности поглощения света веществом* 48

2.3.3.2 *Отклонения от основного закона поглощения света* 53

2.3.3.3 *Оптимальный диапазон измеряемых оптических плотностей* 55

2.3.4 *Турбидиметрия* 56

2.4 Экспериментальная часть 60

2.4.1 *Цель экспериментов* 60

2.4.2 *Оборудование* 60

2.4.3 *Материалы* 64

2.4.4 *Приготовление бурового раствора и образцов для исследований* 67

2.4.5 *Обсуждение результатов* 69

Глава 3 Исследование взаимодействия цементного раствора с элементами оснастки обсадной колонны: выбор совместимых раствора и материала элементов оснастки 80

3.1 Скважина как гальванический элемент 83

3.2 Окислительно-восстановительные процессы и связанные с ними осложнения 85

3.3 О скорости окислительно-восстановительных реакций в скважине 91

3.4 Экспериментальная часть 93

3.4.1 *Постановка эксперимента и начальные цели* 93

3.4.2 *Оборудование и материалы* 96

3.4.3 *Экспериментальная модель* 99

3.4.4 *Результаты экспериментов* 100

3.4.5 *Гидравлический расчет скорости подъема пузырька в цементном растворе* 104

3.4.6 *Способы предотвращения локального газообразования на границе цементный раствор – обсадная колонна* 109

Заключение 111

Список использованной литературы 112

Приложения А–Г

Введение

Необходимость развития физико-химических методов контроля строительства скважин обусловлена высокими требованиями как качеству скважины, так и к безопасности проведения работ. Об особом внимании государства и научно-технического сообщества к этим вопросам говорит создание нового технического комитета по стандартизации ТК-431 «Геологическое изучение, использование и охрана недр». Деятельность комитета направлена на обновление и улучшение стандартов качества в нефтегазовой отрасли. Немалое место в разрабатываемых проектах ГОСТ Р уделено современным физико-химическим методам контроля технологических процессов и свойств геологических систем.

Другим важным обстоятельством, на которое следовало бы обратить внимание, является активное продвижение иностранных сервисных компаний на российском рынке буровых услуг. Иностранные компании, как правило, владеют передовыми технологиями и приборами, позволяющими контролировать процессы строительства скважины в режиме реального времени по многим показателям. Однако использование дорогостоящих импортных систем далеко не всегда оправдано. В ряде случаев от услуг иностранных подрядчиков можно было бы отказаться, использовав взамен отечественные методики и технологии. Традиционно лучше теоретически и методически обоснованные отечественные методики контроля физико-химических свойств могут существенно сократить затраты буровых компаний на проведение исследований скважинных жидкостей, выбуренной породы, пластовых флюидов.

Цель настоящей диссертационной работы – развитие перспективных физико-химических методов контроля строительства скважины.

В процессе работы проводились экспериментальные исследования: 1) жидкостей для вскрытия и обработок продуктивного пласта методами тензометрии и рефрактометрии – с целью отработки методики определения максимальных экологически и технологически безопасных концентраций поверхностно-активных веществ в этих жидкостях; 2) глинистых буровых растворов методом

фотоколориметрии – с целью определения возможностей использования метода для контроля содержания углеводородных примесей (нефти и газового конденсата) в буровом растворе на водной основе; 3) цементных растворов химическими методами – с целью установления химической совместимости цементных растворов стандартной рецептуры с легкосплавными элементами оснастки обсадных колонн, изготовленными из сплава Д16Т.

Соответственно перечисленным экспериментам, диссертационная работа разделена на 3 главы. В каждой главе приводится обзор отечественной и иностранной литературы по теме, также выписаны теоретические основы выбранных методов исследования.

Работа оформлена в соответствии с требованиями ГОСТ 7.32-2001 «Отчёт о научно-исследовательской работе. Структура и правила оформления».

Глава 1

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОПТИМАЛЬНОГО СОСТАВА ЖИДКОСТЕЙ ДЛЯ ВСКРЫТИЯ ПРОДУКТИВНОГО ПЛАСТА И ОБРАБОТКИ ПРИЗАБОЙНОЙ ЗОНЫ СКВЖАИНЫ

Возможность сохранить фильтрационную способность пласта и естественную проницаемость призабойной зоны при его вскрытии, а также возбудить в короткие сроки притоки нефти и газа основывается на ряде научных положений и, конечно, не может ограничиваться лишь общими знаниями нефтегазопромыслового дела. Огромное значение при вскрытии и обработках пласта имеют физико-химические процессы.

Степень развития техники и технологии позволяет сейчас поставить вопрос о необходимости комплексного и ретроспективного подхода к решению глобальной проблемы – сохранения, восстановления и повышения продуктивности нефтяных пластов в последовательной цепи: «вскрытие пласта – эксплуатация – ремонт скважин». Для этого необходимо развитие и совершенствование качественных технологических жидкостей, разработка нового поколения составов с регулируемыми и управляемыми, практически с заранее заданными, физико-химическими и технологическими свойствами. Основной критерий при синтезе, отборе и применимости рабочих жидкостей в процессах нефтедобычи – отсутствие влияния на фильтрационно-емкостные параметры продуктивных пластов, а собственно их улучшение.

Ввиду недостаточного понимания процессов, происходящих в пласте при вскрытии и обработках (отсутствия точных научных методов), экспериментальные методы оценки тех или иных воздействий, очевидно, становятся единственно верными. В представленной работе на основании физико-химического анализа дана экспериментальная оценка применимости новых отечественных ПАВ – гидрофобизаторов призабойной зоны пласта. Особое значение в исследовании уделено физическим и концентрационным условиям безопасного (с точки зрения загрязнения призабойной части пласта) применения реагентов.

1.1 Физико-химические явления при вскрытии и обработке пласта

При вскрытии пласта под влиянием репрессии у забоя фильтрат промывочной жидкости непрерывно вытесняется в пласт. Вытеснение в пласт фильтратов промывочной или рабочей жидкостей определяется рядом факторов: распределением в теле пласта литологических разностей и его неоднородностью, величиной репрессии, силами гравитации и межфазных натяжений. Глубина проникновения зависит также от качественного состава жидкости, времени контакта и в особенности от количества жидкости, отфильтровавшейся в пласт. В трещины и другие формы полостей в результате инфильтрации переносятся и переоткладываются твёрдая фаза промывочной жидкости, избыток химических реагентов.

Проникновение в пласт промывочной жидкости и её фильтрата ведёт к изменению прежде всего структуры порового пространства и проницаемости приствольной зоны. Степень этого изменения зависит от ряда факторов и уменьшается по мере удаления от скважины. В гранулярном пласте всю область, в которую проникли промывочная (рабочая) жидкость и её фильтрат, условно подразделяют на две зоны: зону кольматации, примыкающую к скважине, и зону проникновения фильтрата.

Зона кольматации – это тот участок вокруг скважины, в поры которого проникли частицы дисперсной фазы промывочной жидкости. Размеры зоны кольматации зависят прежде всего от гранулометрического состава твёрдой дисперсной фазы, размера пор и каналов, структуры пористого пространства, перепада давления и времени воздействия промывочной жидкости на породу.

Влияние фильтрата промывочной жидкости на коллекторские свойства более сложно. Проникая в пласт, фильтрат жидкости на водной основе увлажняет породу. Часто в фильтрате содержатся химические вещества, способствующие увеличению гидрофильности породы и, следовательно, количества физически связанной воды. Но увеличение толщины гидратных оболочек ведёт к уменьшению эффективного сечения поровых каналов, а повышение водонасыщенности – к уменьшению фазовой проницаемости для нефти и газа.

В продуктивных пластах, как правило, имеется некоторое количество глини-

стых минералов. Под влиянием водного фильтрата многие из глинистых минералов гидратируют и увеличиваются в объёме, набухают. Под воздействием водного фильтрата может происходить также дезинтеграция глинистых частиц и одновременно гидратация. Дезинтеграции способствуют щёлочи. В результате дезинтеграции увеличивается суммарная поверхность глинистых частиц и количество связанной воды. Оба процесса – гидратация и дезинтеграция – ведут к уменьшению эффективного сечения поровых каналов, закрытию некоторых из них и уменьшению проницаемости.

Проникая в продуктивный пласт, фильтрат оттесняет от скважины пластовый флюид. Фильтрат обычно имеет меньшую вязкость, чем нефть. Продвигаясь по поровым каналам и микротрещинам, он встречает меньшее гидравлическое сопротивление и на некоторых участках движется быстрее, чем нефть. Наиболее благоприятствует такому движению водного фильтрата участки поровых каналов с явно выраженной гидрофильной поверхностью. Совершенно чёткой границы между зоной, занятой фильтратом, и чисто нефтяной (газовой) частью пласта нет. По крайней мере, в части приствольной области образуется смесь водного фильтрата и пластовой нефти. В поровых каналах этой области жидкая среда разбита на капельки водного фильтрата и нефти (эмульсия). При движении эмульсии в пористой среде возникают значительно большие гидравлические сопротивления, нежели при фильтрации однородной жидкости. В случае образования водонефтяной эмульсии гидравлические сопротивления фильтрации нефти к скважине возрастают, а фазовая проницаемость уменьшается также благодаря эффекту Жамена.

Согласно исследованиям Жамена, дополнительное гидравлическое сопротивление при движении несмешивающихся жидкостей в каналах пласта, имеющих переменное сечение, можно найти по формуле:

$$p_{ж} = 2\sigma \cdot \left(\frac{1}{r_м'} - \frac{1}{r_м''} \right), \qquad (1.1)$$

где σ – межфазное натяжение на границе нефть – вода; $r_м'$, $r_м''$– соответственно ра-

диусы менисков глобул в суженной и расширенной частях порового канала. Схема деформации капли нефти при вытеснении водой в капилляре постоянного поперечного сечения представлена на рис. 1.1.

Рис. 1.1. Схема деформации капли в капилляре постоянного поперечного сечения.

В фильтрате промывочной жидкости содержатся в растворённом виде различные химические вещества. Некоторые из них при взаимодействии с веществами, присутствующими в продуктивном пласте, могут давать нерастворимые осадки. Например, если в пласт в качестве фильтрата поступает жёсткая вода, содержащая значительное количество ионов кальция, часть органических веществ может выпасть в осадок (например, в виде кальциевых мыл). В результате часть поровых каналов может быть закрыта, сечение других каналов – сужено.

В водном фильтрате всегда содержится большое количество воздуха. Кислород воздуха может окислять некоторые компоненты пластовой нефти и способствовать выпадению в осадок образующихся при этом смолистых веществ. Возможно, что в отдельных случаях парафины, асфальтены и смолы выпадают в осадок вследствие уменьшения температуры в приствольной зоне во время промывки скважины.

Снижение проницаемости коллектора под воздействием фильтрата промывочной жидкости, как правило, гораздо меньше, чем в результате кольматации частицами твёрдой фазы. Однако глубина проникновения фильтрата в пласт во много раз больше толщины зоны кольматации. Наиболее интенсивно фильтрат проникает в пласт в период бурения и промывки скважины. После прекращения промывки скорость проникновения фильтрата уменьшается как вследствие образования малопро-

ницаемой корки на стенках скважины, так и в результате уменьшения порового давления промывочной жидкости при остановке циркуляции.

Зная величину скорости фильтратоотдачи в динамических условиях, из простых соотношений можем получить формулу для оценки минимально возможного значения радиуса загрязнённой фильтратом зоны:

$$R_З = \sqrt{R_C^2 + \frac{2 \cdot R_C \cdot \Phi_д \cdot t}{k_{ОП}}}, \qquad (1.2)$$

где $R_З$ – минимальный радиус загрязнённой фильтратом зоны пласта (рис. 1.2); R_C – радиус скважины; $\Phi_д$ – скорость фильтратоотдачи промывочной (технической) жидкости в динамических условиях; t – время промывки скважины; $k_{ОП}$ – коэффициент открытой пористости.

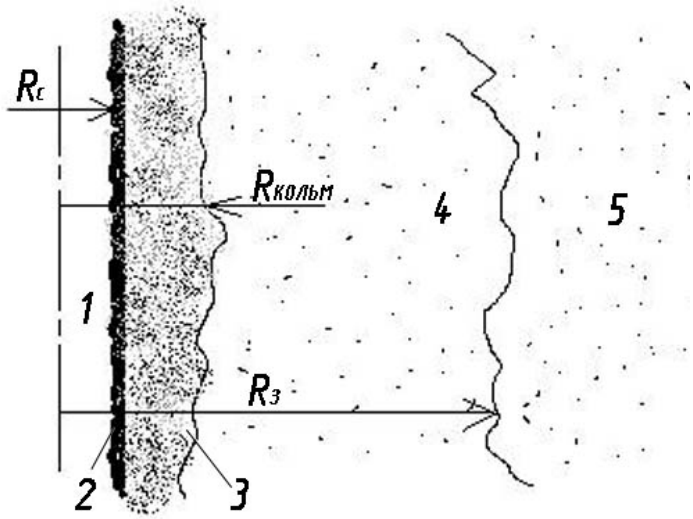


Рис. 1.2. Схема загрязнения призабойной части пласта:
1 – скважина, заполненная буровым раствором; *2* – фильтрационная корка; *3* – закольматированная зона; *4* – зона проникновения фильтрата промы-вочной жидкости;
5 – незагрязнённая часть пласта.

С увеличением продолжительности воздействия и динамической фильтратоотдачи растёт радиус зоны загрязнения. С повышением температуры в скважине понижается вязкость фильтрата и соответственно возрастают динамическая фильтратоотдача и радиус загрязнённой зоны.

Отфильтровывание под влиянием разности давлений является главной, но не единственной причиной проникновения дисперсионной среды промывочной жидкости в продуктивный пласт. Она может поступать, хотя и в гораздо меньших количе-

ствах, также под влиянием других факторов, таких, как осмотическое давление, капиллярные силы.

Капиллярное давление обратно пропорционально радиусу поровых каналов (формула 1.1). В продуктивном пласте на значительном расстоянии от водонефтяного (газоводяного) контакта многие капиллярные и субкапиллярные поры заполнены углеводородами. При вскрытии пласта бурением с применением промывочной жидкости на водной основе равновесие капиллярных сил нарушается, и водная фаза начинает внедряться в тонкие нефтегазонасыщенные поры, оттесняя из них углеводороды в крупные поры. Процесс капиллярного впитывания может продолжаться до наступления равновесия капиллярных давлений.

В период промывки скважины роль внедрения дисперсионной среды под влиянием осмотических и капиллярных сил незначительна по сравнению с ролью фильтрации под влиянием избыточного давления. В период же покоя картина может существенно измениться. Если продуктивный пласт малопроницаем, роль капиллярных сил может быть, по-видимому, превалирующей.

При большой продолжительности воздействия промывочной жидкости с высокой водоотдачей водонасыщенность узкой зоны, примыкающей к скважине, под совокупным влиянием указанных факторов может, вероятно, подняться до уровня, при котором вся нефть, способная двигаться, будет оттеснена в глубь пласта. Это значит, что фазовая проницаемость такой зоны для нефти упадёт до самого низкого уровня.

В зоне проникновения водной дисперсионной среды фильтрационная способность породы значительно снижается ещё вследствие набухания глин, участвующих в породообразовании или служащих цементным материалом.

Таким образом, описанные явления сильно затрудняют получение притоков нефти и газа из пласта и введение в пласт рабочих жидкостей, при этом повышается давление вытеснения, снижается эффект от обработки пласта.

Граница раздела между промывочной жидкостью, породой и пластовой жидкостью является местом наиболее активного физико-химического взаимодействия. На разделах фаз появляются адсорбционные силы и силы прилипания, возникают

поверхности свободной энергии, повышается (или понижается) поверхностное натяжение, происходит диспергирование одной жидкости в другой.

Превращения на границах фаз и изменения молекулярной природы твёрдой поверхности горной породы оказывают разностороннее действие на фильтрацию нефти и газа в пористой среде, усиливающие или, наоборот, ослабляющие показатели фильтрации. Физико-химическим состоянием, в конечном счёте, определяется возможность сохранения или утраты пластом своих природных свойств.

Таким образом, на контакте фаз изменяется смачиваемость горной породы, дисперсность, межфазное натяжение.

1.2 Особенности применения водорастворимых ПАВ при вскрытии и обработках продуктивного пласта

При проникновении водного фильтрата промывочной жидкости в нефтенасыщенный пласт в поровых каналах возникает капиллярное давление, способствующее продвижению фильтрата в глубь породы и препятствующее фильтрации нефти к скважине. Величину капиллярного давления и, следовательно, эффект Жамена можно уменьшить, если найти средства для резкого снижения межфазного натяжения на границе фильтрат – углеводородная среда, увеличения эффективного радиуса поровых каналов за счёт сокращения толщины адсорбционных оболочек и плёнок на поверхности породы, гидрофобизации этой поверхности с таким расчётом, чтобы довести краевой угол смачивания до максимальных величин. Таким средством является применение соответствующим образом подобранных поверхностно-активных веществ.

Е.М. Соловьёв сформулировал следующие важнейшие требования к поверхностно-активным веществам [1], применяемым для вскрытия и обработок призабойной части пласта. Поверхностно-активные вещества, вводимые в промывочную жидкость для вскрытия продуктивного пласта и используемые при обработках ПЗП, должны удовлетворять следующим требованиям:

1) при малой концентрации значительно уменьшать поверхностное натяжение на границе раздела вода – углеводородная среда;
2) улучшать смачиваемость породы нефтью в присутствии водного фильтрата промывочной (технической) жидкости;
3) не образовывать нерастворимого осадка при контакте с пластовыми водами, содержащимися в них солями и с горными породами;
4) препятствовать диспергированию и набуханию глинистых частиц, содержащихся в пласте, в присутствии водного фильтрата;
5) в возможно меньшей степени адсорбироваться на поверхности породы, так как при адсорбции в значительном количестве резко увеличивается расход ПАВ и стоимость обработки им;
6) препятствовать образованию эмульсии в пористой среде, а в тех случаях, ко-

гда образование эмульсии неизбежно, способствовать возможно более тонкому измельчению глобул дисперсной фазы в ней, препятствовать коалесценции этих глобул;

7) препятствовать образованию на границе фаз адсорбированных слоёв гелеобразной структуры, так как такие слои создают большое гидравлическое сопротивление фильтрации пластовой жидкости к скважине.

Поверхностно-активные вещества по способности диссоциировать подразделяются на ионогенные и неионогенные. Ионогенные в свою очередь делятся на катионактивные и анионактивные.

При использовании водорастворимых ионогенных ПАВ имеют место адсорбция на поверхности твердых частиц и их гидрофобизация, а также уменьшение поверхностного натяжения на границе нефть — вода. Здесь возможна как физическая адсорбция, так и химическая; последняя наиболее вероятна на карбонатах и глинах [2]. Гидрофобизация твердой поверхности и снижение поверхностного натяжения на границе нефть — вода увеличивают скорость вытеснения воды нефтью из призабойной зоны и количество вытесняемой воды. В результате этого призабойная зона в процессе последующей эксплуатации скважины оказывается более нефтенасыщенной, а следовательно, и более нефтепроницаемой.

Действие неионогенных ПАВ несколько отлично от ионогенных. Главную роль в процессе вытеснения воды нефтью здесь играет физическая адсорбция ПАВ на поверхности твердых частиц пород, а также снижение поверхностного натяжения на границе нефть — вода. При использовании этих ПАВ наблюдается уменьшение краевого угла смачивания капли нефти на твердой поверхности, в то время как при применении ионогенных ПАВ в ряде случаев наблюдается обратное.

Хотя механизм действия ионогенных и неионогенных ПАВ различен, но конечные результаты по водоотдаче призабойной зоны при вытеснении воды, поступающей в скважину, нефтью могут быть одними и теми же.

При ионогенных ПАВ увеличение водоотдачи достигается главным образом вследствие увеличения краевых углов смачивания капель воды на твердой поверхности, что приводит к уменьшению периметра смачивания, а следовательно, к

уменьшению необходимой силы для отрыва ее от этой поверхности. Вместе с тем расплывание капли нефти на поверхности, смоченной водой, улучшает условия разрыва пленки воды нефтью и увеличивает дисперсность связанной воды на твердой поверхности. Снижение же поверхностного натяжения на границе нефть — вода увеличивает дисперсность свободной воды в объеме нефти.

При неионогенных ПАВ возможность разрыва пленки воды значительно ухудшается. Краевые углы смачивания капель воды на твердой поверхности в среде нефти оказываются малыми. Здесь высокая водоотдача получается главным образом за счет сильного диспергирования воды на твердой поверхности и воды, не связанной с ней, а также благодаря значительно большему снижению поверхностного натяжения, чем в случае ионогенных ПАВ.

При одной и той же водоотдаче при использовании неионогенных и ионогенных ПАВ нефтепроницаемость призабойной зоны может быть различна. Это различие будет определяться в каждом из указанных случаев состоянием и размерами капель воды на поверхности твердых частиц и в свободном объеме нефти. Чем меньше будут размеры этих капель и больше краевые углы смачивания, тем больше будет нефтепроницаемость породы. Опыты показывают [3] в одних случаях большую водоотдачу при неионогенных ПАВ, в других — при ионогенных. Поэтому выбор ПАВ в каждом отдельном случае для увеличения водоотдачи целесообразно производить на основе экспериментов по вытеснению из породы водного раствора ПАВ той или иной нефтью.

Скорость освоения эксплуатационной скважины как при введении высококонцентрированного водного раствора ПАВ с нефтью в призабойную зону, так и в виде водного раствора слабой концентрации определяется суммарным значением фазовых проницаемостей призабойной зоны для нефти и воды; при использовании водного раствора слабой концентрации, помимо этого, также и глубиной проникновения его в призабойную зону.

Преимуществом применения ионогенных ПАВ является то, что они гидрофобизируют поверхность твердых частиц призабойной зоны. Поэтому если происходит перемещение каких-то количеств воды в пласте в случае безводной скважины, хотя

бы чрезвычайно малых (обычно даже безводная нефть содержит небольшое количество воды), то эти количества воды не будут задерживаться в призабойной зоне, а будут выноситься нефтью в скважину.

Это менее вероятно в случае неионогенных ПАВ, физически адсорбирующихся на поверхности твердых частиц. Применение неионогенных ПАВ имеет и тот недостаток, что они способствуют разрыву нефтяной пленки на твердой поверхности частиц и соприкосновению их с водой.

Таким образом, в скважинах с безводной нефтью наиболее приемлемыми являются ионогенные ПАВ, особенно в тех случаях, когда коллекторы торы характеризуются значительной глинистостью. Не исключается возможность использования неионогенных ПАВ, особенно там, где необходимо быстрое освоение скважины.

В обводненных скважинах для предотвращения конусообразования также наиболее пригодными являются ионогенные ПАВ. Их целесообразно применять и в тех случаях, когда вода прорвалась в скважину по различным наиболее проницаемым пропласткам. Однако вводить раствор ПАВ в призабойную зону лучше в смеси с нефтью, тем самым увеличивая суммарные фазовые проницаемости нефтенасыщенной зоны пласта для нефти и воды.

Таким образом, для достижения наилучшего результата по повышению нефтепроницаемости призабойной зоны пласта рекомендуют использовать и широко применяют в настоящее время смеси ионогенных и неионогенных ПАВ [4].

Выбор состава и концентрации таких смесей представляет собой сложную задачу, требующую научного подхода [4].

1.3 Экспериментальная оценка применимости Нефтенола ГФ и Нефтенола К в качестве реагентов для обработок призабойных зон скважин

1.3.1 *Постановка задачи*

Для обеспечения эффективного регулирования межфазных натяжений в скважинных и пластовых условиях, предупреждения загрязнения призабойной части пласта избытком реагентов необходимо определить предельные концентрации ПАВ в скважинных растворах для реальных температурных условий, оценить фазовое состояние молекул. В работах Е.М. Соловьёва, Г.Т. Овнатанова, И.Л. Мархасина и других авторов особо подчёркивается необходимость комплексных физико-химических исследований промысловых ПАВ. В этой связи инструментальные методы определения фазовых превращений в водных растворах ПАВ в зависимости от концентрации и температуры имеют практическое значение и расширяют возможности поиска оптимальных составов для обработки продуктивных пластов.

Поверхностная активность водных растворов ПАВ значительно зависит от температуры и концентрации. Существуют предельные концентрации и температуры, при которых происходит изменение фазового состояния молекул ПАВ в растворах. Важно оценить критические их значения для реагентов, используемых в качестве компонентов растворов для обработки нефтяных пластов. Такие растворы работают в условиях непостоянных температур и давлений, находясь в постоянном контакте с большой поверхностью твёрдой фазы (скелет породы пласта, наполнители жидкостей вскрытия и гидроразрыва пласта и др.).

Задача настоящей работы состояла в определении предельных концентраций и температур водных растворов новых отечественных ПАВ Нефтенола ГФ и Нефтенола К для нахождения оптимальных условий их применения.

Для оценки фазового состояния молекул реагентов для реальных температурных условий измеряли межфазное натяжение и показатель преломления растворов.

1.3.2 *Принципы измерений и оборудование*

1.3.2.1 *Измерение межфазного натяжения*

Определение межфазного натяжения проводили методом счёта капель. Метод счёта капель основан на предположении о том, что масса капли, отрывающейся под действием собственного веса от конца капилляра, пропорциональна поверхностному натяжению на границе капля – окружающая среда:

$$G_i = \alpha \cdot \sigma, \tag{1.3}$$

где G_i – масса капли, кг; α – постоянная прибора, пропорциональная радиусу капилляра; σ – поверхностное натяжение на границе капля – окружающая среда, Н/м.

Для измерения поверхностного натяжения углеводородной жидкости на границе с водой производится счёт капель жидкости, выпускаемой из капилляра. Если суммарная масса капель углеводородной жидкости в воде равна G, то, согласно формуле (1.3), поверхностное натяжение на разделе указанных жидкостей будет равно

$$\sigma = \frac{G}{\alpha \cdot n}, \tag{1.4}$$

где n – число капель.

Если массу капель G выразить через объём и разность плотностей исследуемых жидкостей, то поверхностное натяжение можно определить по формуле

$$\sigma = \frac{V \cdot (\rho_1 - \rho_2)}{\alpha \cdot n} \cdot g, \tag{1.5}$$

где V – суммарный объём капель, м^3; ρ_1 и ρ_2 – плотности жидкостей, кг/м^3; g – ускорение силы тяжести, м/с^2.

Для определения поверхностного натяжения на границе жидкость – жидкость использован сталагмометр. Устройство сталагмометра с воздушным термостатиро-

ванием представлено на рис. 1.3.

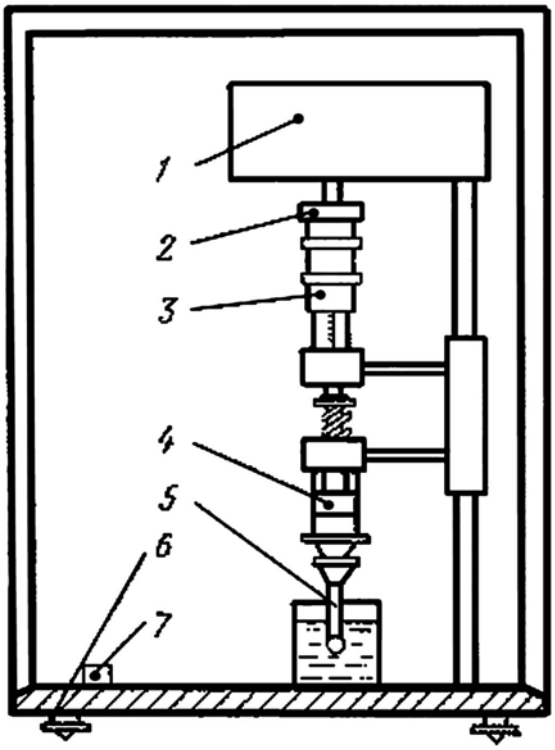


Рис. 1.3. Сталагмометр:
1 – электродвигатель; *2* – муфта; *3* – микрометр;
4 – шприц; *5* – капилляр;
6 – установочные винты; *7* – уровень.

Конструкция сталагмометра имеет следующие особенности. Применение электродвигателя с понижающим редуктором позволяет выдавливать капли раствора из шприца медленно, равномерно, без толчков и сотрясений. Для повышения точности эксперимента за одно измерение выдавливается без остановки электродвигателя 10 капель или более.

В микрометре *3* (рис. 1.3) используется микровинтовая пара, преобразующая вращательное движение в поступательное. Так, если шаг микровинта равен 0,5 мм, а головка винта имеет круговую шкалу с 50 делениями, то поворот его на одно деление вызовет смещение на 0,01 мм. При измерении микровинтом доли деления по круговой шкале округляются до половины деления и предельная ошибка при это равна ±0,005 мм.

При работе на сталагмометре очень важное значение имеет подготовка капилляра к эксперименту. В связи с этим перед началом работы шприц и капилляр тщательно промываются в бензоле и четырёххлористом углероде, после чего кипятятся в дистиллированной воде.

Жидкости, используемые для определения межфазного натяжения, предварительно термостатируются при температуре проведения опыта.

1.3.2.2 *Измерение показателя преломления*

Показатель преломления измеряли на рефрактометре ИРФ-454 Б2М с подключённым к нему жидкостным цифровым термостатом U2.

Принцип действия рефрактометра основан на явлении полного внутреннего отражения при прохождении светом границы раздела двух сред с разными показателями преломления.

Рефрактометром можно исследовать вещества с показателем преломления от 1,2 до 1,7, а также определять массовую долю растворимых в воде сухих веществ.

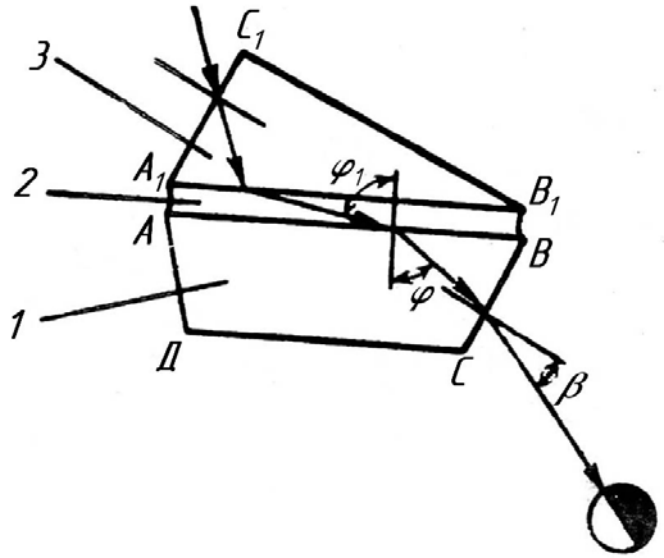


Рис. 1.4. Схема призм рефрактометра:

1 – измерительная призма;

2 – исследуемая жидкость;

3 – осветительная призма.

Лучи света проходят осветительную призму *3* (см. рис. 1.4), рассеиваясь на выходе матовой гранью A_1B_1, входят в исследуемую жидкость и падают на полированную грань *AB* измерительной призмы *1*.

Поскольку на рефрактометре исследуются вещества, показатель преломления которых меньше показателя преломления измерительной призмы, то лучи всех направлений, преломившись на границе жидкости и стекла, войдут в измерительную призму *1*.

По закону преломления имеем:

$$\sin\varphi = \frac{n}{N}, \tag{1.6}$$

$$\sin\beta = N \cdot \sin\beta', \tag{1.7}$$

причём $\beta' = \varphi - \gamma$.

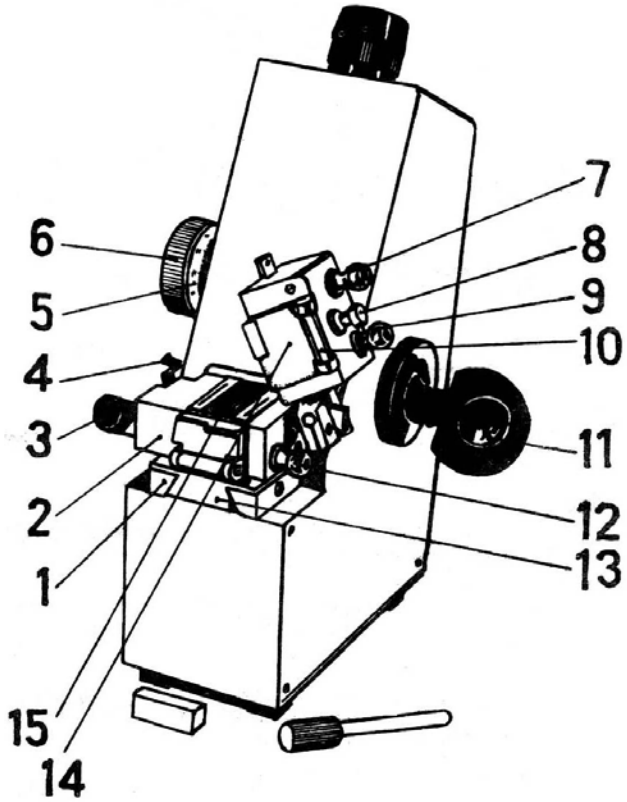


Рис. 1.5. Рефрактометр ИРФ-454 Б2М:
1 – направляющая;
2 – рефрактометрический блок;
3 – штуцер; *4* – крючок; *5* – шкала;
6 – нониус; *7* – штуцер; *8* – рукоятка;
9 – штуцер; *10* – шарнир; *11* – зеркало;
12 – штуцер; *13* – направляющая;
14 – заслонка; *15* – зеркало.

Исключая промежуточные углы β’ и φ из двух первых уравнений, получим формулу для определения показателя преломления исследуемого вещества:

$$n = \sin\gamma \cdot \sqrt{N^2 - \sin^2\beta} + \cos\gamma \cdot \cos\beta, \tag{1.8}$$

где N – показатель преломления измерительной призмы; β – угол выхода луча из измерительной призмы; γ – преломляющий угол измерительной призмы.

При рассмотрении пучка лучей, выходящих из призмы *2* в зрительную трубу,

верхняя часть поля зрения будет освещена, а нижняя останется темной. Получаемая граница светотени определяется лучом, выходящим из призмы *2* под предельным углом β. Граница светотени с перекрестием, штрихи шкалы *16* и отсчётный штрих призмы *10* оптической системой (*16* – шкала, *12* – объектив, *11* – зеркало) проецируются в фокальную плоскость окуляра 9.

Наблюдая в окуляр *9,* следует совместить границу светотени с перекрестием сетки *8,* разворачивая зеркало *4* и жестко связанную с ним шкалу *16,* и снять с этой шкалы отсчет величины показателя преломления.

При работе с рефрактометром особое внимание уделяется поддержанию чистоты рабочих поверхностей призм. Перед каждым измерением они тщательно промываются изопропиловым спиртом и протираются мягкой ветошью.

Жидкостный термостат U2 позволяет проводить измерения показателя преломления при температурах 10÷60 ^{0}C.

1.3.3 *Описание реагентов и экспериментальная часть*

Новые реагенты ЗАО «Химеко-ГАНГ» получили широкое распространение в промышленности. Так, компании «Роснефть», «Сургутнефтегаз» и «Сибнефть» используют их в следующих случаях. Катионный ПАВ Нефтенол ГФ для интенсификации добычи нефти, удаления связанной воды из пласта, гидрофобизации поровой поверхности, а также как компонент буровых растворов при первичном вскрытии продуктивных пластов. Нефтенол К – в качестве компонента технических жидкостей при обработке в составе ПАВ-кислотных композиций призабойных зон нагнетательных и добывающих скважин. Реагенты представляют собой концентрированные водные растворы смеси ПАВ. Несмотря на широкое применение свойства этих реагентов недостаточно изучены.

Следует отметить, что представленные образцы, как, впрочем, и многие другие технические жидкости, являются смесями веществ (в данном случае ПАВ), поэтому теоретически предсказать их свойства не представляется возможным. Известно, что при адсорбции двух или нескольких ПАВ наблюдается взаимное вытеснение [5], вследствие чего вещества в смеси адсорбируются хуже, чем в однокомпонент-

ных растворах. Но это лишь качественные оценки, не имеющие количественного выражения. Поэтому все дальнейшие выводы относительно поведения исследованных реагентов делаются по аналогии с чистыми ПАВ, в частности, додецилсульфатом натрия.

Для определения критических концентраций решили найти температурные и концентрационные зависимости межфазного натяжения и показателя преломления растворов. Определение межфазного натяжения позволяет оценить поверхностную активность реагентов, оптические же методы весьма чутки к фазовым превращениям в растворах.

Были выбраны метод счёта капель при определении межфазного натяжения и рефрактометрический метод при определении показателя преломления, отличающиеся доступностью (в экспериментах использовано стандартное лабораторное оборудование) и простотой измерений.

Метод определения межфазного натяжения на границе раствора ПАВ с керосином был выбран, как более близко отражающий реальные процессы в пласте. Керосин в опытах выступает в качестве модели пластовой нефти. Для определения коэффициента межфазного натяжения σ были приготовлены растворы реагентов с объёмными концентрациями до растворения 0,1, 0,25, 0,5 и 1%. Каждый из растворов тестировался при различных температурах от 20 до 55^0С, при этом жидкости, используемые для определения межфазного натяжения, предварительно выдерживались при температуре опыта. Измерения проводились трижды, за итоговые значения принимались средние значения из опытов.

По результатам измерений построены температурные и концентрационные зависимости межфазного натяжения. Для обоих реагентов отмечено свойство значительно снижать межфазное натяжение на границе с керосином с ростом концентрации и температуры.

На рис. 1.6 представлены зависимости межфазного натяжения растворов Нефтенола ГФ σ от концентрации реагентов в растворе *c*. С ростом концентрации и температуры величина коэффициента межфазного натяжения снижается. На кривых видны ступенеобразные изломы в области концентраций 0,25÷0,5 %, сглаживаю-

щиеся с ростом температуры. Стабилизация межфазного натяжения на ступени кривой указывает на то, что на границе раствора с керосином при данных концентрациях адсорбируется меньше молекул реагента. Значит, в растворе наступило определённое насыщение и идёт процесс агрегирования молекул ПАВ, вероятно, мицеллообразование.

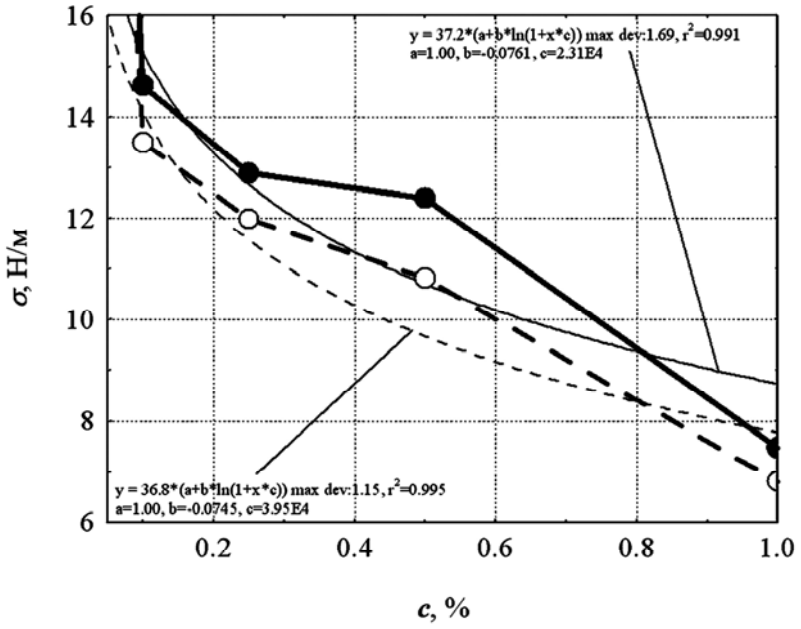


Рис. 1.6. Зависимость межфазного натяжения растворов Нефтенола ГФ σ от концентрации реагента *c* при температурах 30^0С (сплошная кривая) и 50^0С (штриховая кривая). Гладкие кривые – теоретические зависимости по полуэмпирическому уравнению Жижковского (Szyszkowsky) [70]: $\sigma = \sigma_0 \cdot [1 - B \cdot \ln(1 + K \cdot c)]$.

Для промыслового применения реагентов важно представить любую информацию об их свойствах в удобной и наглядной форме. По результатам измерений межфазного натяжения построены контурные диаграммы изолиний поверхностного натяжения в координатах «концентрация – температура» (рис. 1.7 и 1.8). На диаграмме 1.8 выделены области минимальных значений межфазного натяжения, интересующие промысловиков.

Для измерения показателя преломления растворов ПАВ *n* были взяты растворы тех же концентраций. Температурные условия опытов продублированы. Построенные кривые зависимостей показателя преломления растворов от температуры и концентрации не обнаружили каких-либо особенностей, но, совершив переход от показателя преломления к аддитивной величине рефракции *R* [6], можно использо-

вать теорию растворов для анализа рефрактометрических данных. Такой переход расширяет возможности анализа. По рефракции можно определить, отличаются ли свойства растворов реагентов от аддитивности.

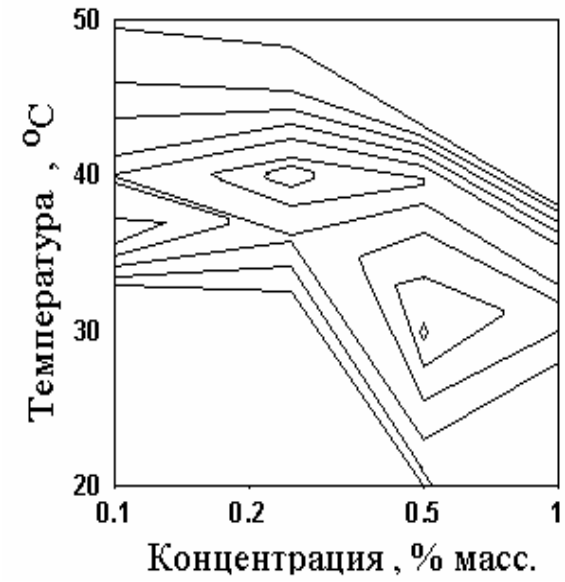


Рис. 1.7. Контурная диаграмма межфазного натяжения растворов Нефтенола ГФ

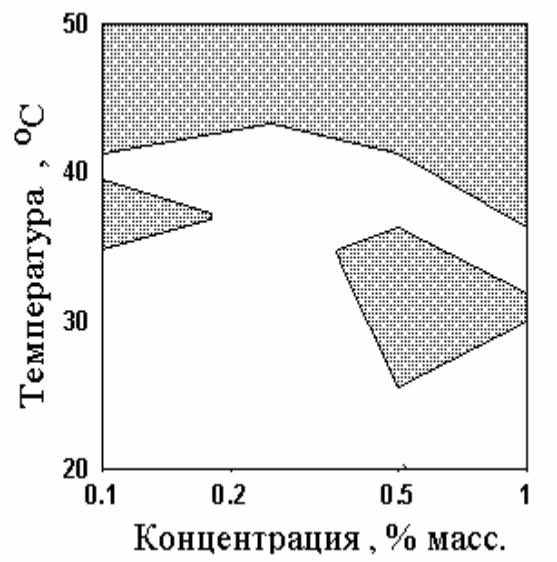


Рис. 1.8. Области наименьших значений межфазного натяжения растворов Нефтенла ГФ.

Рефракцию идеальных растворов можем определить, используя соотношение Лорентц – Лоренца [7], по формуле:

$$R = \left(\frac{n_1^2 - 1}{n_1^2 + 2}\right) \cdot \varphi_1 + \left(\frac{n_2^2 - 1}{n_2^2 + 2}\right) \cdot \varphi_2 , \qquad (1.9)$$

где n_i – показатель преломления компонента, φ_i – объёмная доля компонента.

Для подсчёта рефракции растворов ПАВ, как идеальных, проведены измерения показателя преломления чистых (в товарном виде) Нефтенола ГФ, Нефтенола К и дистиллированной воды. Под экспериментальные зависимости показателя преломления с помощью программы «Easy Plot» были подобраны кубические уравнения с корреляционным коэффициентом, близким к единице. Дальнейшие манипуляции с кубическими уравнениями позволили построить кривые рефракции растворов реагентов, как идеальных. Цель описанных операций состояла в выявлении отличий между экспериментальными и теоретическими значениями рефракции растворов.

Сравнение совмещённых на одном графике кривых подтвердило предположение о существующих отклонениях экспериментальных данных от аддитивности.

Для оценки разности между опытными и теоретическими данными введён параметр «избыток рефракции», определяемый из соотношения

$$IR = \left(R_{эксп} - R\right)_C . \qquad (1.10)$$

Параметр избытка рефракции удобен для анализа опытных данных и наглядно демонстрирует отклонения в поведении реальных растворов от классической аддитивности Лорентц – Лоренца. На рис. 1.9 представлены зависимости избытка рефракции растворов Нефтенола ГФ разных концентраций *IR* от температуры *t*.

Избыток рефракции имеет положительный знак, то есть экспериментальные значения рефракции превысили теоретические. Видна тенденция избытка рефракции к увеличению с ростом температуры.

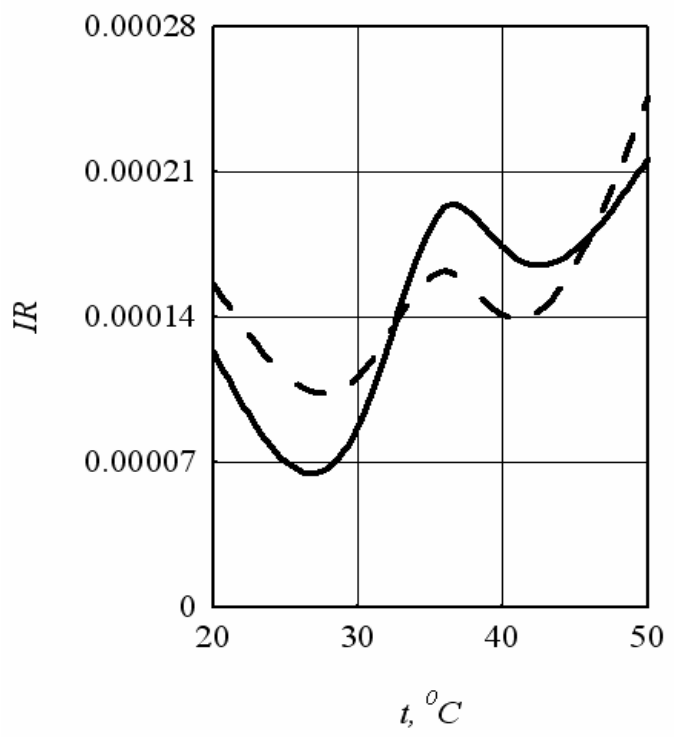


Рис. 1.9. Зависимость избытка рефракции растворов Нефтенола ГФ *IR* от температуры *t* при концентрации 0,1% (сплошная кривая) и 0,25% (штриховая кривая).

Полученные результаты рефрактометрического анализа можно интерпретировать следующим образом. Исследованиями [7] показано, что положительные откло-

нения рефракции от аддитивности указывают на комплексообразование в растворах электролитов. Однако превышение может быть связано также с процессами образования растворов, и знак избытка рефракции не может служить надёжным основанием для заключений о диссоциации ассоциатов или образовании комплексов.

Надёжнее оценить агрегацию в растворах можно по наличию экстремумов производной показателя преломления по температуре. По данным [7], изломы на кривых показателя преломления, а значит, и экстремумы производной показателя преломления свидетельствуют о возникновении новых сосуществующих фаз, а также указывают на фазовые переходы второго рода (не сопровождающиеся образованием границ раздела между фазами).

Таким образом, предположения об агрегировании молекул ПАВ в исследованных растворах по результатам измерения поверхностного натяжения подтвердились и рефрактометрическими опытами. Обнаруженные в результате дальнейших преобразований данных экстремумы производной показателя преломления растворов указывают на изменения, происходящие в структуре агрегатов при температурах 35–40^{0}С. Предположительно обнаруженные экстремумы соответствуют особым температурным точкам, при которых меняется растворимость ПАВ. Такие температуры (точки) называют температурами Крафта. Температура Крафта – это та минимальная температура, при которой в водном растворе ПАВ могут формироваться мицеллы.

Значит, зафиксированные в опытах фазовые переходы второго рода можно объяснить следующим образом. При температурах 20 – 35^{0}С в растворе находятся мономеры молекул ПАВ, с увеличением концентрации ухудшается растворимость реагента и образуются беспорядочные агрегаты мономеров или конгломераты недиссоциированных молекул. По достижении температур 35 – 40^{0}С в растворе формируются мицеллы, обладающие большей растворимостью, нежели мономеры ПАВ. Поверхностная активность раствора растёт. В дальнейшем с увеличением температуры улучшается растворимость ПАВ (исследованные реагенты представляют собой смеси ионогенных ПАВ, растворимость которых увеличивается с ростом температуры, что не всегда справедливо для неионогенных ПАВ), ещё более увеличивается

поверхностная активность.

Построением фазовой диаграммы состояния молекул ПАВ в водном растворе (рис. 1.10) можно обобщить данные экспериментов. Горизонтальная кривая на фазовой диаграмме – кривая растворимости – показывает нижнюю температурную границу образования мицелл. В ряде источников [8] её также называют кривой Крафта. Вертикальная штриховая кривая – кривая ККМ – отражает концентрационную границу образования мицелл. Кривая ККМ (критических концентраций мицеллообразования) построена по данным опытов по измерению межфазного натяжения. Таким образом, кривые делят фазовую диаграмму на четыре области. Наибольший интерес для данного исследования представляют области, расположенные справа от кривой критических концентраций мицеллообразования.

Поскольку на практике стараются достичь минимальных значений коэффициента межфазного натяжения, концентрацию реагента в растворе поддерживают на достаточно высоком уровне, то есть выше ККМ. Следовательно, молекулы ПАВ в растворах находятся в агрегированном состоянии.

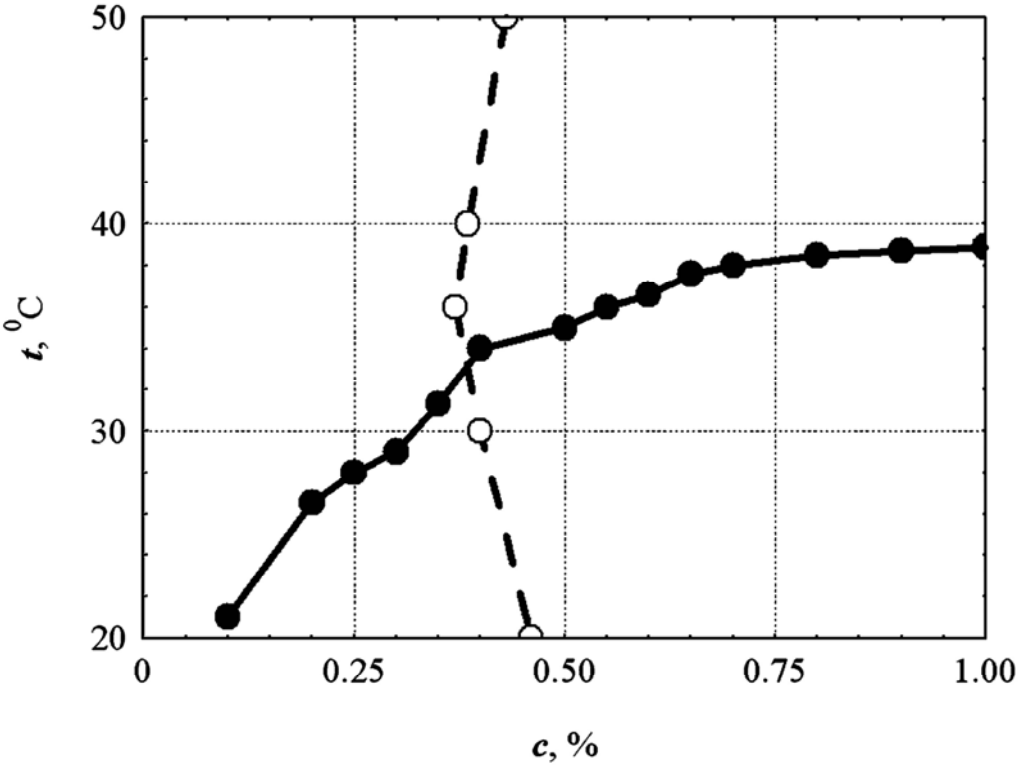


Рис. 1.10. Фазовая диаграмма состояния молекул ПАВ (Нефтенола ГФ) в водном растворе: кривые растворимости (сплошная кривая) и ККМ (штриховая кривая).

Технические растворы для обработок призабойных зон скважин проникают в пористую среду нефтенасыщенного пласта. Поры и каналы породы-коллектора имеют довольно малые размеры, порой сопоставимые с размерами частиц коллоидов. Поэтому важно оценить, какой тип агрегатов молекул ПАВ присутствует при данных условиях в растворе.

Правая верхняя область диаграммы отражает условия, при которых в растворе находятся мицеллы и диссоциировавшие мономеры. При адсорбции ПАВ поверхностью скелета породы мицеллы, распадаясь, поддерживают необходимую поверхностную активность раствора. Обладая хорошей растворимостью, мицеллы находятся в растворе и не влияют на фильтрационные свойства продуктивного пласта (не считая возможное изменение характера смачиваемости). Чего нельзя сказать, если в растворе присутствуют агрегаты из недиссоциировавших молекул ПАВ. В процессе фильтрации такие агрегаты могу слипаться и достигать коллоидных размеров [5], откладываться на скелете породы и значительно снижать проницаемость каналов. Условия образования подобных агрегатов соответствуют правой нижней области фазовой диаграммы.

По результатам приведённых экспериментов, установлены условия эффективного применения растворов Нефтенола ГФ и Нефтенола К. Исследованные реагенты применимы только в условиях повышенных температур. Это ограничение лимитирует географию применения реагентов. В частности, пластовые температуры месторождений Татарстана и Башкирии не превышают 25–27^{0}С. Растворы ПАВ малых концентраций (до 0,5% об.) в таких условиях применять можно, но в силу разбавления резко снизится эффективность их действия. Обрабатывая призабойную зону пласта более концентрированными растворами, можно загрязнить её, ухудшить фильтрационные свойства. Рационально использование Нефтенолов при температурах не менее 35^{0}С, то есть выше зафиксированной для этих ПАВ температуры Крафта. Такие условия соответствуют пластам нефтяных месторождений Западной Сибири, имеющим средние температуры 70–80^{0}С.

Приведённые результаты можно напрямую использовать на практике для эффективного применения Нефтенола ГФ и Нефтенола К.

* * *

Таким образом, в первой главе описаны основные физико-химические явления, происходящие при вскрытии и обработках пласта. Отмечена высокая роль межфазной поверхности раздела «вода – нефть» в процессах вытеснения нефти в пористых средах.

Перечислены основные требования к водорастворимым поверхностно-активным веществам, применяемым для вскрытия продуктивного пласта и обработок призабойных зон скважин. Особое внимание уделено причинам отрицательного воздействия растворов ПАВ на проницаемость прискважинной части продуктивного пласта при вскрытии и обработках.

Проведённый комплексный физико-химический анализ реагентов-гидрофобизаторов призабойной зоны нефтяных пластов Нефтенола ГФ и Нефтенола К дал возможность определить температурные и концентрационные границы применимости реагентов при условии минимизации отрицательного воздействия их водных растворов на коллекторские свойства пористой среды. Полученные по результатам экспериментов рекомендации позволяют уже по одному параметру – температуре пласта – определить залежи, в которых применение реагентов может дать отрицательный эффект.

Использованные в экспериментах способы измерения межфазного натяжения и показателя преломления поверхностно-активных веществ в условиях термостатирования отличаются относительной простотой и доступностью. Они могут быть использованы и в промысловых лабораториях для получения оперативной информации о свойствах скважинных растворов.

Глава 2

ФОТОКОЛОРИМЕТРИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ БУРОВЫХ РАСТВОРОВ НА ПРИСУТСТВИЕ ПЛАСТОВЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ

Вскрытие продуктивных пластов – наиболее ответственная и в то же время опасная операция при строительстве скважин, поэтому вопросам установления момента вскрытия продуктивной толщи традиционно уделяют большое внимание. В настоящей главе обсуждается возможность использования фотоколориметрического анализа бурового раствора как средства определения момента вскрытия продуктивного пласта. По предположению автора настоящей диссертационной работы, такой метод будет иметь особую ценность при проводке разведочных скважин, когда вскрываемый разрез плохо изучен.

Метод фотоколориметрии буровых растворов рассматривается как обязательный метод исследования в проекте нового ГОСТ Р «Скважины нефтяные и газовые. Правила геолого-технологических исследований» [9], принятие которого ожидается в ближайшие годы. Разработка нового ГОСТ входит в план работы Технического комитета по стандартизации «Геологическое изучение, использование и охрана недр» (ТК-431) на 2006-2007 г. ТК-431 поручил разработку ГОСТ «Научно-исследовательскому и проектному институту нефти и газа РАЕН».

В проекте ГОСТ фотоколориметрии отведено место в системе средств и методов выделения коллекторов и оценки характера насыщения при бурении опорно-параметрических, поисковых и разведочных скважин (п. 7.4 проекта).

В связи с обозначенным выше возникает потребность в разработке методик фотометрического исследования буровых растворов.

2.1 Отечественные методы ИК-фотометрического анализа шлама и буровых растворов

Пользуясь традиционными методами и средствами исследования скважин, определить интервалы залегания продуктивных можно только при проведении геофизических исследований, для чего необходимо остановить процесс бурения. Современные приборы каротажа в процессе бурения (Measuring While Drilling, Logging While Drilling) не всегда могут работать в режиме реального времени и, кроме того, имеют высокую стоимость и требуют привлечения высококвалифицированного персонала сервисной компании.

В силу большого разнообразия геологических условий не все специфические особенности вскрываемого пласта могут быть учтены заранее, поэтому при проведении работ очень важен текущий контроль состава и свойств пласта и насыщающего его флюида для внесения в оперативном порядке корректив в технологию вскрытия [10]. В этой связи на первый план выходят физико-химические методы исследований образцов выбуренной горной породы и промывочной жидкости.

Среди прочих методов геолого-технических исследований можно указать целую группу физико-химических методов исследования образцов горных пород и буровой промывочной жидкости. В частности, к ним относятся и оптические методы. В настоящее время в отечественной практике получил распространение только метод инфракрасной абсорбционной спектроскопии. Он основан на изучении состава вещества по спектрам поглощения. Этим методом определяют [10]:

- нефтесодержание бурового раствора,
- нефтебитумосодержание горных пород,
- минеральный состав осадочных пород,
- вещественный состав твердой фазы бурового раствора,
- содержание связанной воды в минералах сложного состава.

В промышленном масштабе оборудование станций ИК-фотометрами производит компания ОАО «Инфракрасные и микроволновые системы». Ими выпускается многофункциональная станция «Сириус» (рабочее название «ИМС-96-03»). Станция

предназначена для автоматизированного контроля технологических процессов бурения, для проведения геолого-технических и геохимических исследований при бурении. Станция включает отдельные функционально связанные между собой аппаратные модули и комплекс датчиков для геолого-технического и геохимического контроля.

В лабораторное оснащение станции входит в том числе и фотометр ИКС-025. Концентратомер ИКН-025 предназначен для измерения массовой концентрации нефтепродуктов в четыреххлористом углероде и индикации измеряемого параметра на цифровом жидкокристаллическом табло [69]. Иными словами, на содержание углеводородов тестируется вытяжка из просушенного шлама или керна.

Рис. 2.1. Концентратомер КН-2м – двухканальный фотометр.
Рабочая длина волны 3,42 мкм, опорная длина волны 3,0 мкм.

Аналогичные приборы выпускает компания «Сибэкоприбор» – концентратомеры КН-1, КН-2 и КН-2м (рис. 2.1) для определения содержания нефтепродуктов в природных объектах методом инфракрасной спектрофотометрии.

Для реализации потенциально высоких метрологических и технических характеристик концентратомеров серии КН «Сибэкоприбором» совместно с Испытательным аналитическим центром Новосибирского института органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН и ГУП «Центр исследования и контроля воды» (г. Санкт-Петербург) были разработаны следующие методики количественного химического анализа вод:

- ПНД Ф 14.1:2:4.168-2000 «Методика выполнения измерений массовой концентрации нефтепродуктов в пробах питьевых, природных и очищенных

сточных вод методом ИК-спектрофотометрии с использованием концентратомера КН-2»;

- МУК 4.1.1013-01 «Определение массовой концентрации нефтепродуктов в воде»;
- ФР.1.31.2001.00261 «Методика выполнения измерений массовой концентрации нефтепродуктов в сточных водах ИК-фотометрическим методом с использованием концентратомера КН-2».

К существенному недостатку перечисленных методов (с позиций тематики настоящей главы) относится то обстоятельство, что в ИК-диапазоне активно поглощают не только углеводороды, но также и минералы, слагающие горные породы. Поэтому использовать указанные приборы и методики для анализа непосредственно бурового раствора не представляется возможным. Для анализа в таких приборах пригоден только фильтрат бурового раствора.

Кроме того, приборы ИКН-025 и КН-2м работают на одном светофильтре, что существенно сокращает возможности исследователя по сравнению с многоканальными фотометрами или спектрофотометрами.

2.2 Обзор иностранной литературы по оптическим методам контроля состава и свойств скважинных жидкостей

Обзор иностранной литературы и патентов показывает, что в последнее время в практику бурения и добычи внедряют методы УФ-, видимой и ИК- абсорбционной спектроскопии для контроля и прогнозирования состава и свойств как нефтей, так и скважинных жидкостей на водной основе. В отечественной литературе периодически появляются публикации по обозначенной теме, однако они носят в большей степени теоретический характер [11], тогда как несколько иностранных компаний широко внедряют оптические методы в нефтепромысловой практике.

Так, авторами [12] предлагается метод для анализа состава и свойств нефти непосредственно в трубопроводе наземной обвязки в процессе добычи. Разработанный авторами прибор представляет собой многоцелевой оптический отражающий элемент, устанавливаемый непосредственно на трубу (рис. 2.2). Устройство включает предварительный гомогенизатор потока и очистительное приспособление для оптического окна.

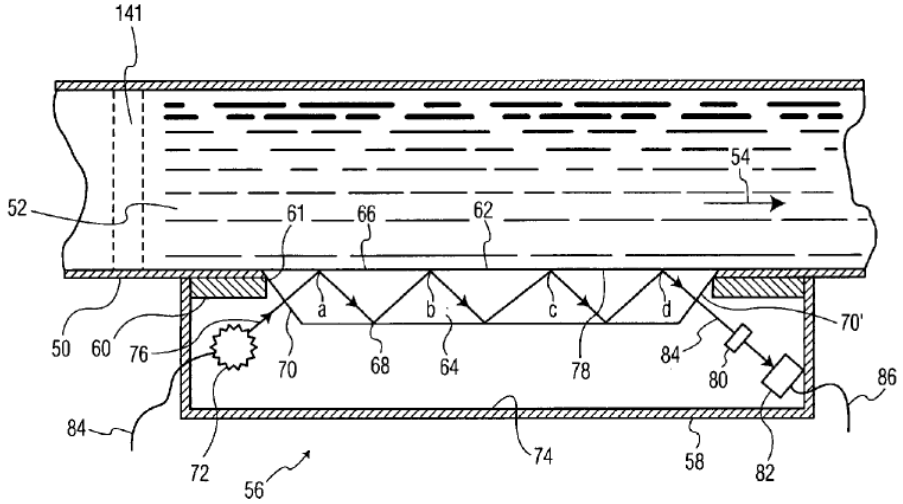


Рис. 2.2. Устройство «оптического компьютера», преобразующего световой поток уникальным интерференционным светофильтром. Из работы [12].

Будучи оснащенным уникальным интерференционным светофильтром, состоящим из нанометровых слоев оксидов ниобия и кремния, устройство позволяет сворачивать спектры отражения протекающей в трубе жидкости в монохроматический сигнал (использовать монохроматический регистратор). Авторы приводят

спектр нефти (рис. 2.3), с учетом которого был сконструирован уникальный светофильтр – «оптический компьютер».

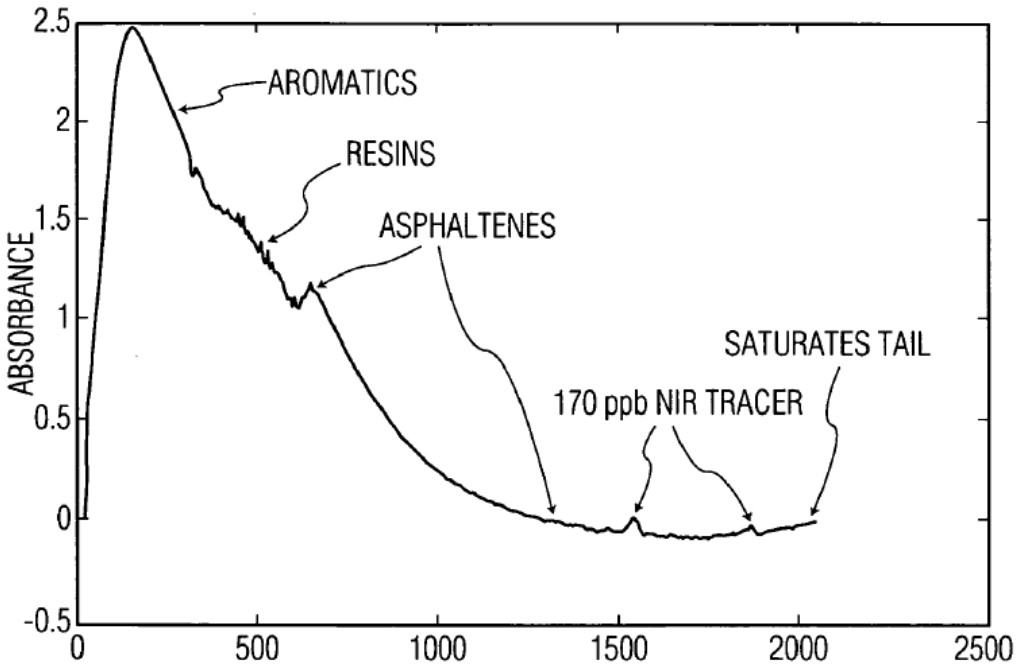


Рис. 2.3. Спектр отражения нефти, использованный авторами для конструирования «оптического компьютера». По оси абсцисс отложены длины волн в нм. Из работы [12].

По сигналу прибора авторы проводят т.н. *SARA-анализ* (определение содержания насыщенных и ароматических углеводородов, смол и асфальтенов). По данным указанного патента, при определении группового состава нефти коэффициент регрессии составляет 97%.

Выбор подобного оборудования для работы непосредственно в скважине, на забое, более широк. Лидерство в разработке скважинных систем оптического спектрального анализа принадлежит компаниям Schlumberger и Baker Hughes Inc.

В частности, компания Baker Hughes Inc. предлагает скважинные БИК-рефрактометр и спектрометр отражения [13] для анализа состава и свойств нефти или газового конденсата, а также скважинный многоканальный БИК-фотометр [14], входящий в состав пластоиспытателя и предназначенный для определения чистоты отбираемой глубинной пробы.

Компании Schlumberger удалось совместить две функции в одном приборе. Разработанные компанией устройство и соответствующая методика позволяют од-

новременно определять чистоту отбираемой глубинной пробы и ее состав [15, 16, 17]. Кроме того, авторами патентов получены значимые корреляции измеряемых величин с газовым фактором и плотностью добываемой нефти.

Широкое распространение получил скважный прибор Schlumberger под названием «Optical Fluid Analyzer» (оптический анализатор флюида). Компоненты прибора сделаны на основе описанных и более ранних патентов. Прибор является составной частью пластоиспытателя [18, 19], спускаемого на кабеле в компоновке с другими геофизическими приборами. Аналогичный прибор компании Baker Atlas называется «SampleView».

В особый класс можно выделить скважинные приборы, предназначенные для оптического анализа жидкостей на водной основе (рассолов, пластовых вод и буровых растворов). Здесь можно выделить приборы, работающие как в ИК- [20, 21, 22], так и в видимом диапазоне длин волн [23]. Причем ИК-спектрометры высокого разрешения пригодны и для анализа углеводородных жидкостей.

Прибор для химического анализа скважинных жидкостей на водной основе [23] работает по принципу абсорбционного спектрометра в видимой области излучения. В курсе аналитической химии спектроскопия в видимой области спектра используется для определения pH растворов и определения катионов металлов. Заимствовав основы методов из аналитической химии, авторы разработали методику определения pH жидкостей, катионов металлов и температурные изменения компонент растворов в скважинных условиях. На рис. 2.4 и 2.5 проиллюстрированы классические примеры использования абсорбционной спектроскопии в видимом диапазоне длин волн в аналитических целях. Следовательно, и скважинные жидкости на водной основе можно исследовать подобными методами, то есть вместе с исследуемой пробой вводя в измерительный блок скважинного прибора известный краситель (например, феноловый красный).

Существенным преимуществом описанного прибора является возможность изучения свойств скважинной жидкости на водной основе непосредственно на забое скважины, то есть в реальных условиях работы такой жидкости. Однако такая «бли-

зость» к пластовым условиям лимитирует возможности по использованию других, быть может, более информативных методов.

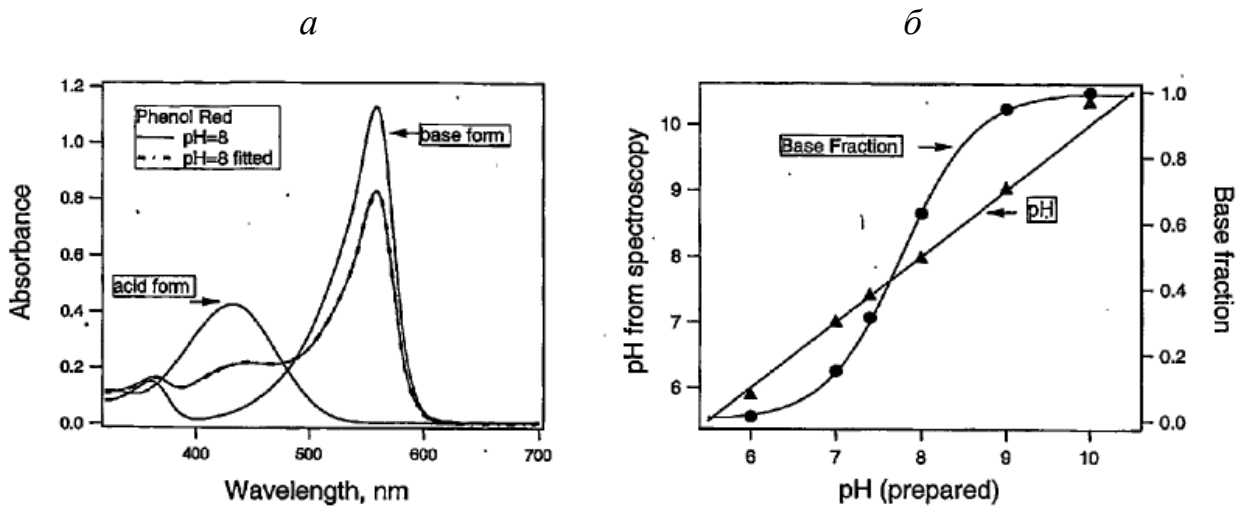


Рис. 2.4. Абсорбционные спектры фенолового красного в основной форме (*base form*), в кислотной форме (*acid form*) и в растворе с pH=8, измеренные при 20°C (*а*); зависимости оптической плотности основной фракции фенолового красного (*base fraction*) и рассчитанного по спектру pH от реального pH раствора (*б*). Из работы [23].

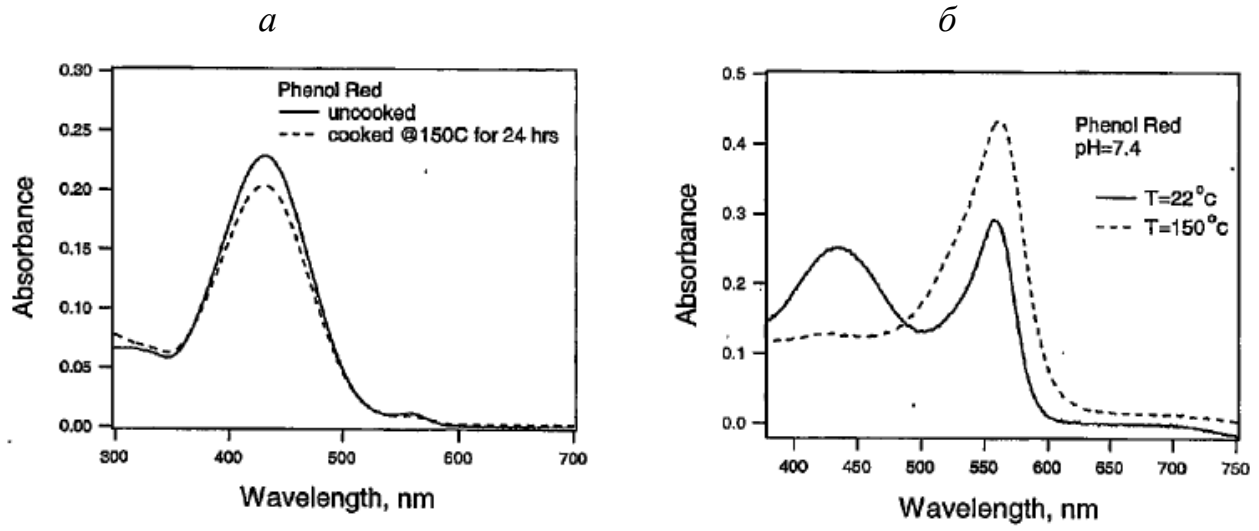


Рис. 2.5. Абсорбционные спектры фенолового красного в деионизированной воде (сплошная линия) и фенолового красного, предварительно выдержанного 24 ч при температуре 150°C, в деионизированной воде (штриховая линия), измеренные при 20°C (*а*). Абсорбционные спектры фенолового красного в буферном растворе с pH=7,4, измеренные при 22°C (сплошная линия) и при 150°C (штриховая линия) – *б*. Из работы [23].

Авторы [24] разработали прибор и метод для определения химических свойств буровых растворов, жидкостей для вскрытия пласта и других скважинных растворов в поверхностных условиях. Они назвали свой прибор «*microfluidic system*» (микро-

жидкостная система), обозначив тем самым, что для проведения анализа необходим всего 1 мл тестируемой жидкости. Система состоит из электрической ячейки для измерения электрического сопротивления, блока флуоресцентного анализа, и также кальциметра. В качестве дополнительной возможности система позволяет использовать эталонные жидкости сравнения, что повышает точность анализа. В оригинальном патенте приведен подробный пример использования прибора и методики для экспресс-определения химических свойств *NaCl*-биополимерного бурового раствора.

Касаясь вопроса обнаружения следов нефти или газового конденсата в буровых растворах и сточных водах, следует упомянуть о методе, разработанном в Техническом университете Гамбурга [25]. Изготовленный под эту методику прибор получил название «Mobile GC/MS system» – мобильный газовый хроматограф с масс-спектрометрическим датчиком, предназначенный для качественного анализа жидкостей (фильтрат бурового раствора, сточные воды и т.п.) в условиях наземной полевой лаборатории. Пределы чувствительности прибора (при определении загрязнений почвы по методике авторов) по разным углеводородным смесям показаны в табл. 2.1.

Таблица 2.1

Чувствительность прибора для различных примесей

Примесь	Предел чувствительности, мг/кг	Относительная погрешность определения для трех диапазонов концентраций (в мг/кг), %		
		30–300	300–3 000	3 000–10 000
Газойль	56	8,7	17	–
Тяжелая нефть	100	17	12	3,6
Дизель	125	19	7,4	14
Керосин	180	28	24	23
Котельное топливо	170	26	2,8	7,9

Мобильный прибор состоит из газового компрессора, мембранного впускного патрубка (для выделения или очистки газа-носителя), хроматографической колонки, квадрупольного масс-спектрометра (источника α-частиц (70 эВ) и мишени). Все

компоненты прибора смонтированы на одной раме, исключены подвижные элементы, что позволяет длительно эксплуатировать прибор в полевых условиях. В качестве газа-носителя используется воздух из окружающей среды. На рис. 2.6 показана взаимосвязь калибровочного коэффициента прибора и предела испаряемости (VRN – volatility range number) углеводородных примесей.

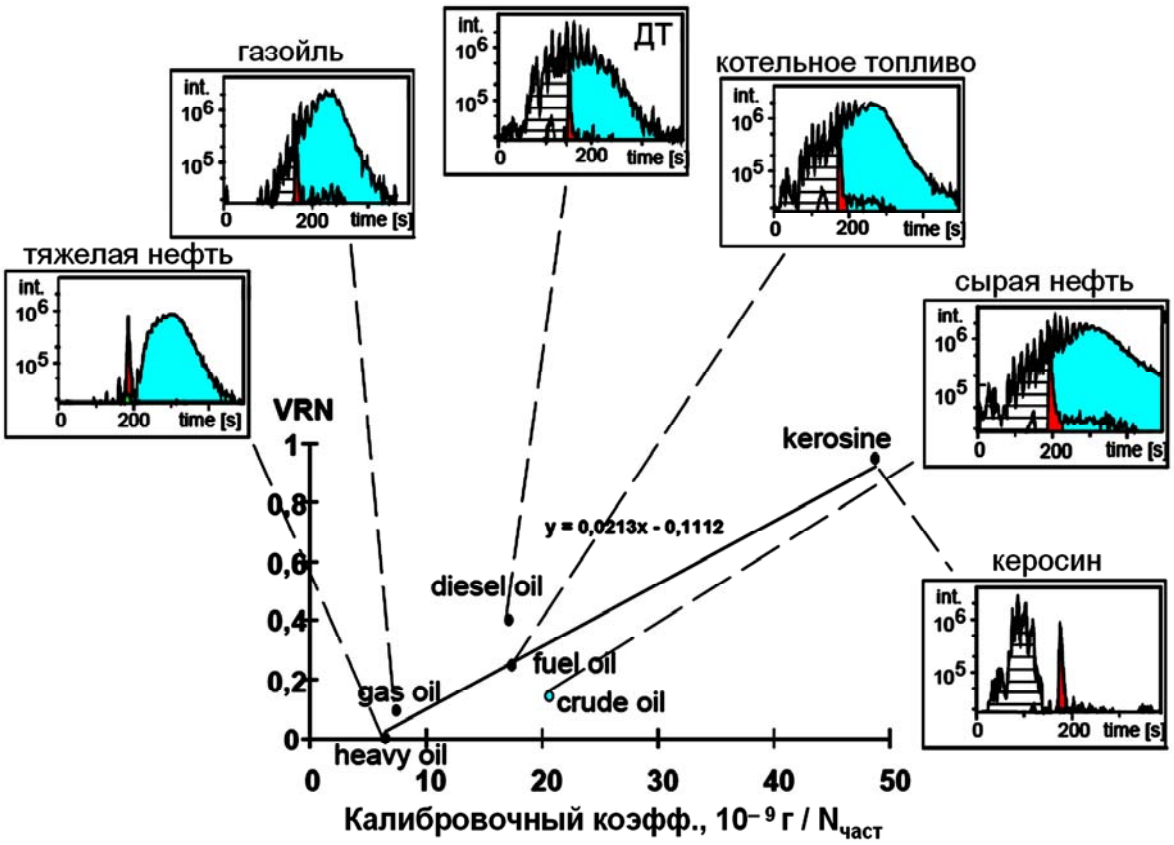


Рис. 2.6. Взаимосвязь калибровочного коэффициента «мобильного газового хроматографа» и предела испаряемости *VRN* для примесей различных углеводородных жидкостей. Из работы [25].

Пределом испаряемости авторы методики называют отношение площади заштрихованной области на хроматограмме к суммарной площади заштрихованной и голубой областей, или отношение площади хроматограммы до пика стандартного разделителя (d_{10}-антрацен) к общей площади хроматограммы. Как видно из рисунка, по пределу испаряемости прибор позволяет определить тип загрязняющей углеводородной жидкости (от керосина до тяжелой нефти).

Как видно из приведенного обзора, в последние годы все большее развитие получают методы оптических исследований скважинных жидкостей в видимом или

ближнем ИК-диапазонах. Очевидно, такая тенденция обусловлена простотой получения данных в этих диапазонах длин волн, то есть относительно низкой стоимостью источников и приемников излучения.

Следует отметить высокий уровень сложности большинства разработанных методик и приборов, что обуславливает их высокую стоимость. Использование новых источников и приемников излучения, новых материалов, однако, не гарантирует получения высокого качества информации о скважинных жидкостях, поскольку лишь некоторые описанные методики имеют теоретическое обоснование. Более того, вопросы, связанные с поглощением видимого света нефтяными средами, все еще остаются дискуссионными и окончательно не разрешены [26].

2.3 Основные типы оптических методов анализа растворов и коллоидов

2.3.1 *Оптическое излучение*

Электромагнитное излучение характеризуют как волновыми, так и энергетическими параметрами. Основные волновые параметры: длина волны λ (чаще всего измеряемая в Å, нм, мкм); частота колебаний $\nu = c/\lambda$ (измеряемая в сек$^{-1}$); волновое число $k = 1/\lambda$ (обычно измеряемое в см$^{-1}$). Энергетические параметры E (энергии фотонов, энергии молекул) чаще всего измеряют в электрон-вольтах (эВ) или в килокалориях на моль (ккал/моль).

Ниже приведены некоторые соотношения между волновыми и энергетическими параметрами:

λ(нм) $=10^7/k$(см$^{-1}$) = 28591,2/E(ккал/моль) = 1239,81/E(эВ)

k(см$^{-1}$) = 349,758·E(ккал/моль) = 806,575·E(эВ) = $10^7/\lambda$(нм)

E(ккал/моль) = 23,0609·E(эВ) = $2{,}85912\cdot10^{-3}\cdot k$(см$^{-1}$) = 28591,2/$\lambda$(нм)

E(эВ)=$0{,}123981\cdot10^{-3}\cdot k$(см$^{-1}$) = 0,0433634· E(ккал/моль) = 1239,81/λ(нм)

Например, длине волны 400 нм соответствует волновое число 25000 см$^{-1}$, энергия 3,1 эВ, или 71,5 ккал/моль.

К оптическому излучению относят электромагнитное излучение с длинами волн от единиц нанометров до десятых долей миллиметра. При этом различают три спектральные области оптического излучения: ультрафиолетовую, видимую и инфракрасную.

Ультрафиолетовым излучением (УФ) называют излучение, занимающее спектральную область между видимым и рентгеновским излучением в пределах длин волн от 400 до 10 нм. В свою очередь, область ультрафиолетового излучения условно подразделяют на ближнюю (400–200 нм) и далёкую, или вакуумную (200–10 нм). Последнее название обусловлено тем, что УФ-излучение этого диапазона сильно поглощается воздухом, и его исследование возможно только в вакууме. Изучение

спектров пропускания, поглощения и отражения в УФ-области позволяет определять электронную структуру атомов, молекул, твёрдых тел.

Видимым излучением, или светом, называют излучение, которое может непосредственно вызывать зрительные ощущения, что соответствует длинам волн в вакууме от 760 до 400 нм. Границы спектральной области видимого излучения условны. Излучение очень высокой интенсивности глаз воспринимает в несколько более широком диапазоне. Световые волны различных частот воспринимаются человеком как различные цвета.

Инфракрасным излучением (ИК) называют электромагнитное излучение, занимающее спектральный интервал между красной границей области видимого излучения (740 нм) и коротковолновым радиоизлучением (1–2 мм). ИК-область обычно условно разделяют на ближнюю (0,74–2,5 мкм), среднюю (2,5–50 мкм) и далёкую (50–2000 мкм). Спектры испускания и поглощения ИК-излучения чаще всего исследуют с целью определения структуры молекул.

Энергии фотонов ультрафиолетового, видимого и ближнего ИК-диапазонов спектра достаточно велика, чтобы переводить электроны молекул в возбужденное состояние. Поэтому спектроскопию с использованием указанных спектральных диапазонов часто называют *спектроскопией электронного возбуждения,* или *электронной спектроскопией* [27].

Ввиду относительной простоты получения и регистрации оптического излучения, методы анализа, основанные на его использовании, получили широкое распространение. Современные приборы для измерения спектров поглощения – спектрофотометры – частично перекрывают все три области оптического излучения. С помощью таких приборов можно получать монохроматическое излучение в диапазоне длин волн от 1100 до 190 нм (стандартные спектрофотометры для работы в областях УФ-, видимого и ближнего ИК-излучения).

2.3.2 *Распространенные типы оптических методов анализа*

При описании взаимодействия электромагнитного излучения (светового потока) с веществом обычно различают процессы рефракции (преломления), поглощения

(абсорбции), вторичной эмиссии (люминесценции, флуоресценции), рассеяния (как упругого, так и с поглощением энергии), а также изменения состояния поляризации света.

Абсорбционные оптические методы анализа основаны на исследовании характеристик поглощения светового потока веществом (фотометрия, спектрофотометрия, атомно-абсорбционный метод). Сюда входят и методы визуальной колориметрии, основанные на сравнении интенсивности окраски вещества с интенсивностью окраски цветного раствора определенной концентрации или со стандартными стёклами, обладающими определёнными спектрометрическими свойствами. Окраску (цвет) традиционно используют как одну из важных характеристик нефти, по которой можно судить о ее качестве и о некоторых показателях состава.

Рефрактометрические методы анализа основаны на измерении показателей преломления нефтегазовых сред при фиксированных длинах волн света. Величина показателя преломления n позволяет судить о плотности нефти, ее молекулярной массе, химическом составе и возрасте. Например, определив значение n при некоторой фиксированной длине волны, можно оценить плотность ρ, используя известные соотношения Лорентц – Лоренца [28]:

$$\rho = \frac{1}{L}\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}. \qquad (2.1)$$

Для многих чистых жидкостей в широком интервале температур может быть использовано эмпирическое уравнение Эйкмана [29]:

$$\rho = \frac{n^2 + 1}{C(n + 0{,}4)}, \qquad (2.2)$$

где n – показатель преломления при данной температуре, C – константа, рассчитываемая по известным значениям плотности и показателя преломления (обычно по справочным данным при $20^{o}C$), ρ – плотность жидкости при данной температуре.

Достаточно хорошо известны также оптические эмиссионные методы – люминесцентный (флуоресцентный) анализ. Люминесценцией называют любой процесс испускания электромагнитного излучения веществом после того как вещество поглотило энергию фотонов из источника света. Термин флуоресценция используют, если временная задержка между возбуждением и излучением мала – порядка 10 нс. В настоящее время люминесцентный анализ широко используют для выявления загрязнений окружающей среды в результате аварийных и нелегальных разливов нефти и нефтепродуктов [30]. Люминесцентный анализ входит в перечень обязательных методов определения следов нефти и битумоидов в образцах кернов и бурового шлама при контроле процесса строительства скважин нефтегазовых месторождений [31, 32]. В процессе эксплуатации месторождения введение флуоресцентных индикаторов в пластовые флюиды дает возможность установить контроль распределения фильтрационных потоков в залежах, выявить высокопроницаемые и трещиноватые участки пласта, осуществить мониторинг обводнения нефтяных скважин [33]. Для всех перечисленных приложений характерны малые концентрации флуоресцентных веществ в исследуемых средах.

Относительно менее распространены поляриметрические методы, в которых исследуют способность оптически активных веществ вращать плоскость поляризации поляризованного луча света.

Для изучения мутных суспензий используют методы анализа, основанные на исследовании рассеяния световой энергии взвешенными частицами анализируемого вещества (турбидиметрия, нефелометрия). Если наибольший размер взвешенных частиц меньше 0,1 длины волны, то рассеяние света в пространстве симметрично, и интенсивность $I_{рас}$ света, рассеянного в направлении, перпендикулярном лучу падающего света, определяется по закону Рэлея

$$I_{рас} = \frac{KI_0}{\lambda^4} \sum_{i=1}^{n} N_i V_i , \qquad (2.3)$$

где K – коэффициент пропорциональности; I_0 – интенсивность падающего света с длиной волны λ; N_i – число частиц объемом V_i в единице объема взвеси; n – число

групп, объединяющих частицы одинакового размера. При заданном распределении частиц по размерам интенсивность $I_{рас}$ пропорциональна концентрации исследуемого вещества (дисперсной фазы). Рассеяние света частицами больших размеров сильнее, но неравномерно: оно больше в направлении движения луча падающего света. Теория рассеяния света находит применение при измерении интенсивности как рассеянного света (нефелометрия), так и ослабленного, вследствие рассеяния, проходящего света (турбидиметрия). После калибровки по суспензиям с известными характеристиками дисперсной фазы с помощью турбидиметрии можно определять концентрацию дисперсной фазы, а угловая зависимость светорассеяния даёт информацию о размерах и форме частиц [34, 35].

2.3.3 *Спектрофотометрия*

2.3.3.1 *Основные закономерности поглощения света веществом*

Сквозь слой вещества проходит лишь часть энергии падающего света из-за осуществления эффектов отражения, рассеяния и поглощения. Соответственно интенсивность падающего светового потока I_0 можно представить в виде суммы

$$I_0 = I_{отр} + I_{рас} + I_{погл} + I_{пр}, \qquad (2.4)$$

где $I_{отр}$ – интенсивность отражённого светового потока; $I_{рас}$ – интенсивность рассеянного излучения; $I_{погл}$ – интенсивность светового потока, поглощённого веществом; $I_{пр}$ – интенсивность светового потока, прошедшего через слой вещества (рис. 2.7).

Поскольку при фотометрических анализах серии образцов используют одну и ту же стандартную кювету, исключаются ошибки, связанные с изменением потери светового потока на отражение. В оптически однородных средах рассеяние мало и при массовых анализах чаще всего в расчёт не принимается. Поглощенное системой излучение непосредственному измерению не поддаётся – измеряют интенсивность излучения, прошедшего сквозь кювету с образцом. Убывание прошедшей интенсивности часто называют экстинкцией (от англ. *extinction* – ослабление). Необходимо всегда иметь в виду, что измеряемые параметры экстинкции определяются процес-

сами как поглощения, так и рассеяния. Отождествление экстинкции с поглощением должно сопровождаться аргументами в пользу пренебрежимо малой роли рассеяния.

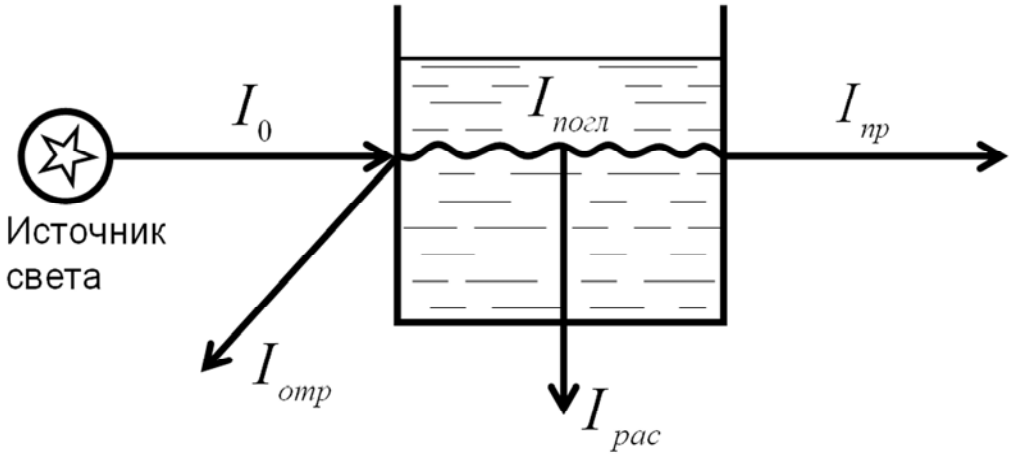


Рис. 2.7. Схема прохождения излучения через раствор.

В 1729 г. Пьер Бугер (*Pierre Bouguer*) [36] и в 1760 г. Иоганн Генрих Ламберт (*Johann Heinrich Lambert*) впервые сформулировали простое математическое выражение для экстинкции («ослабления») при прохождении света. Они предположили, что: 1) относительная доля «ослабленного» средой света не зависит от интенсивности падающего излучения и 2) каждый слой равной толщины «ослабляет» равную долю проходящего монохроматического потока энергии, что приводит к экспоненциальной зависимости

$$I_{пр} = I_0 e^{-\alpha_\lambda l}, \qquad (2.5)$$

где e – основание натуральных логарифмов; α_λ – некоторый «показатель экстинкции» при длине волны λ, характерный для данного вещества и имеющий размерность обратной длины; l – толщина образца поглощающего вещества.

В 1782 г. Август Бер (*August Beer*) сформулировал дополнительный закон, согласно которому величина «показателя экстинкции» прямо пропорциональна концентрации поглощающих молекул в исследуемом веществе:

$$\alpha_\lambda = \varepsilon_\lambda C, \qquad (2.6)$$

где C – концентрация растворенного поглощающего вещества, ε_λ. – *коэффициент экстинкции* для длины волны λ, характеризующий взаимодействие света с отдельной молекулой. Если известно, что процессы рассеяния отсутствуют (или их влияние пренебрежимо мало), то ε_λ. называют коэффициентом поглощения. Существенно, что в законе Бера подразумевается, что ε_λ – величина постоянная, не зависящая от концентрации поглощающего вещества в растворе. Размерность и численная величина коэффициента экстинкции (поглощения) определяются выбором единиц измерения концентрации C.

С учетом (2.5) и (2.6), можно записать:

$$I_{пр} = I_0 e^{-\varepsilon_\lambda Cl}. \qquad (2.7)$$

Это соотношение, известное как *объединённый закон Бугера – Ламберта – Бера* (БЛБ), является основным законом экстинкции (поглощения) света и лежит в основе большинства фотометрических методов анализа.

Необходимо отметить, что по чисто историческим причинам, не имеющим прямого отношения к существу вопроса, как для отечественных, так и для зарубежных публикаций характерны значительные разночтения в наименовании приведенного выше закона и в формах его записи. Так, в рецензии на французское переиздание трудов Бугера выдающийся российский ученый С.И. Вавилов писал: «*Трудно постичь основания той упорной исторической несправедливости, с которой до нашего времени законы, совершенно ясно и отчетливо сформулированные Бугером, соединяются с другими авторами (закон Бера, закон Ламберта и др.)... Между тем Бугер дал все принципы фотометрии, которыми мы пользуемся в неизмененном виде до сих пор, сформулировал математически... основной закон поглощения света в зависимости от яркости, толщины слоя и концентрации*» [37]. Следуя рекомендации С.И. Вавилова, и многие современные исследователи называют закон БЛБ «за-

коном Бугера» [38]. В противоположность этому, в англоязычной литературе наиболее используемым является наименование «закон Бера – Ламберта» [39].

По тем же историческим причинам, закон БЛБ часто записывают, используя не *натуральные* логарифмы, а *десятичные*:

$$I_{пр} = I_0 10^{-\varepsilon_\lambda Cl}, \qquad (2.8)$$

где иногда (но не обязательно) «десятичную» величину коэффициента экстинкции обозначают как ε_{10}. Использование натуральных логарифмов стало распространенным в СССР в конце 40-х годов прошлого века, когда из Германии начали поступать репарационные поставки оборудования, в том числе и для химического и физико-химического анализа. Среди этого оборудования достойное место занимал фотометр Пульфриха. В старых образцах этого прибора имелась шкала экстинкции, которая представляла собой натуральный логарифм обратного пропускания с пределами градуировки от 0 до 5. В это же время в США выпускали первые партии спектрофотометра Beckman DU с такой же натуральной шкалой. Однако в 1947 году Американское бюро стандартов приняло решение заменить натуральную шкалу десятичной. Вслед за этим и конгресс ИЮПАК (IUPAC) принял такое же решение [39, 40]. Поэтому первые же советские колориметры ФЭК и спектрофотометр СФ-4 уже имели десятичную шкалу оптической плотности. Преимущественное распространение эта шкала получила в аналитической химии.

В связи с упомянутой несогласованностью терминологии и обозначений следует быть внимательными при использовании различных справочников и таблиц для количественных расчетов параметров оптического поглощения. В данной книге мы будем использовать закон БЛБ исключительно в форме (2.7), а в определениях всех входящих в него параметров будет подразумеваться применение лишь *натуральных* логарифмов.

Уравнение (2.7) подразумевает проведение измерений с использованием строго монохроматического света с определенной длиной волны λ. Однако в спектрофотометрии измерения интенсивности световых потоков зачастую производят не в мо-

нохроматическом, а в полихроматическом свете, используя светофильтры, пропускающие достаточно широкие интервалы длин волн $\Delta\lambda$. В этом случае в уравнении (2.7) величину ε_λ заменяют на $\bar{\varepsilon}$ – коэффициент экстинкции, усредненный по интервалу $\Delta\lambda$, характерному для использованного светофильтра.

В табл. 2.2 приведены характеристики экстинкции (поглощения), наиболее часто используемые в спектрофотометрии [41].

Таблица 2.2

Основные величины,
используемые в абсорбционной спектрофотометрии

Характеристика экстинкции (поглощения)	Символ	Формула
Пропускание	T	$T = I_{пр} / I_0$
Оптическая плотность	D	$D = \ln(1/T)$
Коэффициент экстинкции, коэффициент поглощения	ε	$\varepsilon = D / Cl$

При соблюдении основного закона поглощения света оптическая плотность раствора прямо пропорциональна коэффициенту экстинкции (поглощения), концентрации поглощающего вещества и толщине слоя раствора:

$$D = \varepsilon_\lambda Cl\,. \qquad (2.9)$$

Традиционная формулировка закона БЛБ предполагает, что поглощение света каким-либо веществом не зависит от присутствия в растворе других веществ (в идеале – нет взаимодействия молекул). Отсюда следует, что оптическая плотность «идеального» раствора, содержащего смесь нескольких невзаимодействующих веществ, должна обладать свойством *аддитивности*:

$$D_{раствора} = D_1 + D_2 + D_3 + \ldots. \qquad (2.10)$$

Соответственно предполагают, что при отсутствии заметного межмолекулярного взаимодействия свойство аддитивности должно быть характерно и для коэффициента экстинкции смеси:

$$\varepsilon_{смеси} = \frac{\sum \varepsilon_i C_i}{\sum C_i}. \qquad (2.11)$$

2.3.3.2 *Отклонения от основного закона поглощения света*

Объединённый закон Бугера – Ламберта – Бера многократно проверялся на опытах, и его справедливость для растворов и смесей, близких к «идеальным», можно считать строго установленной. Однако на практике могут происходить неконтролируемые отклонения исследуемых образцов от «идеальности», что проявляется в виде «нарушений» простого закона БЛБ.

Так, в соответствии с уравнением (2.9), зависимость оптической плотности *D* от концентрации *C* должна графически описываться прямой линией, выходящей из начала координат (линия *1* на рис. 2.8). Однако если требования «идеальности» не выполняются (обычно это характерно для области высоких концентраций), то прямолинейная зависимость между *D* и *C* нарушается (линии *2* и *3* на рис. 2.8).

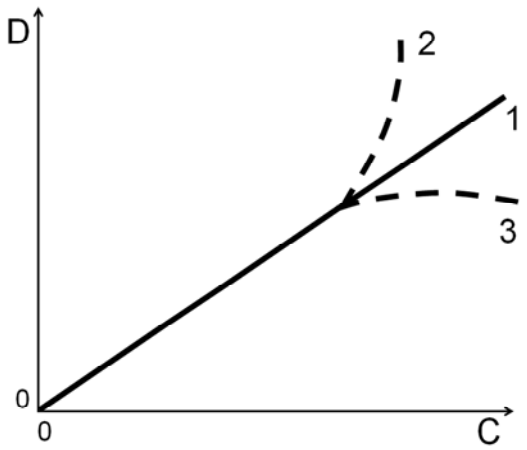


Рис. 2.8. Зависимость оптической плотности от концентрации поглощающего свет вещества в растворе при соблюдении закона БЛБ *1*, положительных *2* и отрицательных *3* отклонениях от него.

Наиболее часто встречающиеся причины наблюдаемых отклонений от закона БЛБ можно разделить на две группы: 1) физико-химические, связанные со свойст-

вами анализируемого вещества или всего раствора; 2) инструментальные, связанные с особенностями данного спектрофотометра.

К физико-химическим причинам относятся, прежде всего, нарушения молекулярной идентичности вещества в «неидеальном» растворе. Это нарушения могут быть вызваны реакциями диссоциации, ассоциации или химического взаимодействия растворенного вещества с растворителем. Особенно большие отклонения от закона БЛБ могут наблюдаться при разбавлении растворов малоустойчивых поглощающих соединений. Диссоциация таких соединений и влияние сопряженных реакций, протекающих в растворе, являются частой причиной «нарушения» закона БЛБ [42]. Если константы происходящих процессов и характеристики продуктов (например, ассоциатов) известны, то «отклонения» от закона БЛБ могут быть устранены подстановкой в (2.9) скорректированных значений коэффициентов экстинкции и соответствующих концентраций. Желательно подбирать такие интервалы концентраций, в которых явления ассоциации и диссоциации не наблюдаются и отклонения от закона БЛБ отсутствуют.

Другой физико-химической причиной отклонения от закона БЛБ может явиться флуоресценция анализируемого вещества, что приводит к увеличению интенсивности прошедшего через раствор света и снижает рассчитываемые значения оптической плотности. Вследствие частичной реабсорбции флуоресцентного света наблюдаемые отклонения будут зависеть от длины кюветы. При прочих равных условиях отклонения от закона БЛБ вследствие флуоресценции будут возрастать с увеличением оптической плотности и уменьшаться с ростом концентрации растворенного вещества (эффект тушения).

Очевидной инструментальной (аппаратурной) причиной кажущихся отклонений от закона БЛБ может быть нелинейная зависимость показаний прибора от интенсивности светового потока. Это явление можно легко обнаружить по результатам измерения пропускания нескольких нейтральных светофильтров или растворов хорошо изученных стандартных веществ.

Недостаточная монохроматичность поглощаемого светового потока обычно вызывает отрицательные отклонения от основного закона поглощения. При этом,

чем шире интервал длин волн поглощаемого света, тем уже область концентраций, где закон БЛБ выполняется.

2.3.3.3 *Оптимальный диапазон измеряемых оптических плотностей*

Проводя спектрофотометрические измерения, практики, как правило, редко обращают внимание на то, какие величины оптических плотностей являются недопустимыми или, наоборот, оптимальными.

Как отмечено выше, оптическая плотность представляет собой отрицательный логарифм пропускания $D = -\lg T = -\lg\left(I_{пр}/I_0\right) = \lg\left(I_0/I_{пр}\right)$.

В принципе оптическая плотность может меняться от нуля – полное пропускание ($I_{пр} = I_0$), до сколь угодно больших значений ($I_{пр} << I_0$). Практически же значения D, надежно измеряемые распространенными спектрофотометрами, не превышают 2 или 3, т.е. эти приборы могут без искажений измерять световые потоки, ослабленные не более чем в 100 или 1000 раз.

Абсолютная погрешность измерений оптической плотности ΔD почти полностью определяется абсолютной погрешностью измерений пропускания ΔT. Найдя производную dD/dT, с использованием соотношения $D = -\lg T$ получаем

$$\Delta D = \frac{0{,}4343}{10^{-D}} \Delta T . \qquad (2.12)$$

Из этого выражения видно, что погрешность ΔD неравномерно распределена по шкале значений оптической плотности и возрастает с увеличением величины D. Особый интерес представляет относительная погрешность оптической плотности $\delta = \Delta D/D$:

$$\delta = \frac{0{,}4343}{D \cdot 10^{-D}} \Delta T . \qquad (2.13)$$

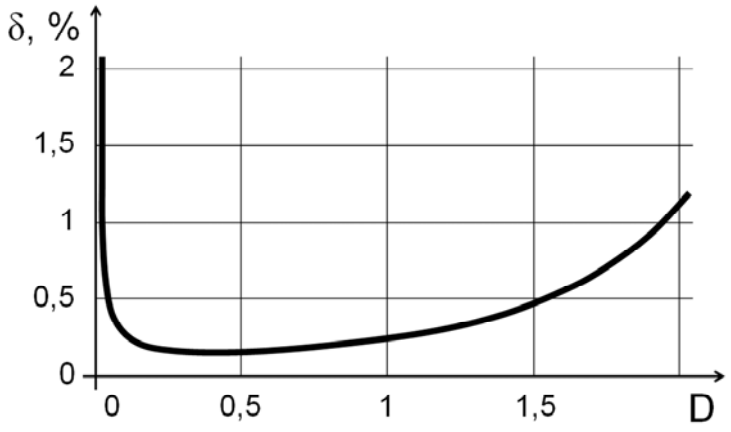


Рис. 2.9. Зависимость относительной погрешности измерений от величины оптической плотности (при погрешности измерений пропускания ΔT=0,0005).

Анализ формулы (2.10) показывает, что существует оптимальный диапазон измеряемых оптических плотностей, где относительная погрешность минимальна. На рис. 2.9 показана закономерность изменения погрешности для распространенного случая ΔT=±0,0005. Из рисунка видно, что минимальная относительная погрешность может быть достигнута при D=0,434. Из этого следует, что планировать эксперимент лучше таким образом, чтобы измеряемая величина была в области D=0,4÷0,5.

2.3.4 *Турбидиметрия*

Турбидиметрией называется метод количественного анализа по интенсивности света, поглощенного взвесью определенного вещества [43]. Турбидиметрический метод основан на изменении интенсивности света, прошедшего через дисперсную систему. Интенсивность падающего светового потока ослабляется в результате его рассеяния дисперсной системой. Если принять рассеянный свет за фиктивно поглощенный, то можно получить простое соотношение, аналогичное закону Бугера – Ламберта – Бера для поглощения света молекулярными растворами. Ослабление интенсивности света dI пропорционально интенсивности падающего света I_0, проходящего через слой исследуемой системы толщиной dx:

$$-dI = \tau I_0 dx\ , \qquad (2.14)$$

где τ – коэффициент пропорциональности, характеризующий способность системы рассеивать свет, его называют *мутностью* [44].

В результате интегрирования в пределах от I_0 до $I_{пр}$ и соответственно от x=0 до l – толщины слоя системы, получим:

$$\ln (I_0/I_{пр}) = \tau\, l \quad \text{или} \quad I_{пр} = I_0 e^{-\tau l}. \qquad (2.15)$$

При выводе предполагалось, что изменение интенсивности света происходит только за счет рассеяния. Поэтому уравнение (2.15) справедливо для систем, которые не поглощают свет, то есть для так называемых *белых золей*. Если золи еще и поглощают свет, то к величине τ необходимо прибавить коэффициент поглощения (экстинкции).

Строгий вывод с использование уравнения Рэлея дает следующее выражение для оптической плотности рассеивающей свет среды [44]:

$$D = \lg \frac{I_0}{I_{пр}} = k \frac{cd^3}{d^4 + \alpha\lambda^4}, \qquad (2.16)$$

где d – диаметр частиц; α – константа, зависящая от природы золя; c – массовая концентрация системы; k – константа, включающая постоянные параметры в уравнении Рэлея, не зависящая от объема частицы.

Если принять во внимание, что уравнение Рэлея справедливо при условии $d \leq 0{,}1\lambda$, то членом d^4 в знаменателе полученного уравнения можно пренебречь.

Если система содержит частицы, размер которых больше, чем 0,1λ (в эту категорию попадают буровые промывочные жидкости), то помимо увеличения интенсивности рассеяния в направлении падающего света и уменьшения ее в обратном направлении проявляются отклонения от закона Рэлея. Эти отклонения обусловлены другой зависимостью рассеяния света от длины волны и поляризационными явлениями. Они могут быть использованы для оценки размеров частиц. С увеличением размеров частиц интенсивность рассеяния становится обратно пропорциональной

длине волны в степени, меньшей, чем четвертая. Поэтому Геллер предложил выразить оптическую плотность и мутность следующими формулами [44]:

$$D = k'\lambda^{-n} \quad \text{и} \quad \tau = k''\lambda^{-n}, \tag{2.17}$$

где k' и k'' – константы, не зависящие от длины волны.

Зависимости логарифма оптической плотности (или мутности) от логарифма длины волны представляют собой прямую, тангенс угла наклона которой равен показателю степени n, то есть 4 для рэлеевского рассеяния и меньше четырех для светорассеяния большими частицами.

По градуировочному графику (рис. 2.10), построенному предварительно, например по результатам электронно-микроскопического исследования, экспериментально определив величину n в соответствии с формулами Геллера, можно найти размер частиц.

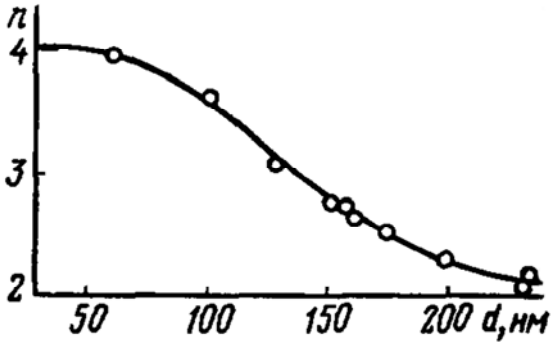


Рис. 2.10. Зависимость показателя степени при длине волны в уравнении Геллера от диаметра сферических диэлектрических частиц. Из работы [44].

Показатель n можно определить также по методу Теорелла: пользуясь всего двумя светофильтрами, получают два значения D_λ для двух длин волн (жедательно, чтобы различие в величинах длин волн было возможно большим); затем, пользуясь соотношением

$$\frac{D_{\lambda 1}}{D_{\lambda 2}} = \left(\frac{\lambda_2}{\lambda_1}\right)n \tag{2.18}$$

вычисляют показатель степени *n*. Однако при использовании данной методики исследователь должен быть уверен, что выбранные им рабочие длины волн не попадают в интервал полосы поглощения рассеивающей системы.

Необходимо отметить, что для явления истинного рассеяния показатель степени *n* не может быть больше четырех, при наличии же истинного поглощения значение показателя степени может быть значительно больше.

Преимущество турбидиметрического метода исследования заключается в простоте методики измерений. В качестве турбидиметра – прибора для проведения турбидиметрических измерений можно использовать широко распространенные фотоэлектронные колориметры (ФЭК, КФК-2, КФК-3), а также современные портативные и карманные приборы на фотодиодах.

Точность турбидиметрического метода небольшая, поскольку интенсивность рассеяния (относительно малая величина) определяется по разности двух больших значений интенсивностей падающего и проходящего света. Применение метода ограничивается дисперсными средами, отличающимися сравнительно высокой мутностью.

2.4 Экспериментальная часть

2.4.1 *Цель экспериментов*

Главной целью экспериментов была оценка возможности использования спектрофотометрии (устаревшее название – фотоколориметрии) для обнаружения следов пластовых углеводородов в буровой промывочной жидкости. Для осуществления цели работы была сформулирована задача – исследование спектров поглощения глинистого бурового раствора, загрязненного нефтью и газовым конденсатом, в видимом диапазоне длин волн.

2.4.2 *Оборудование*

Для измерения спектров поглощения моделей буровых растворов использовали спектрофотометр Specord UV VIS и стандартный фотоколориметр КФК-2. Отличие приборов заключается в том, что спектрофотометр позволяет получать непрерывный спектр с интервалом по длине волны 1 нм. Фотоколориметр КФК-2 оснащен набором узкополосных светофильтров, поэтому с его помощью можно получать спектры только при фиксированных значениях длин волн. Спектрофотометр Specord UV VIS – достаточно распространенный в России прибор, однако его существенным недостатком является отсутствие цифровой индикации и возможности обработки данных на ПЭВМ. С целью устранения этого недостатка автором настоящей диссертации была проведена модификация прибора [45], суть которой описана ниже.

Сокращение финансирования науки в годы экономических реформ негативно сказалось на материально-технической базе научно-исследовательских и научно-производственных организаций, а особенно – на приборной базе. Тем не менее, многим исследователям-практикам удается поддерживать свои лаборатории на современном уровне, реанимируя морально устаревшее, но вполне работоспособное оборудование, в частности, аппаратуру для спектрофотомерии. Спектрофотометрические опыты традиционно проводятся практически во всех нефтепромысловых лабо-

раториях, занимающихся вопросами подбора химических реагентов, мониторинга качества продукции и экологии [46, 47].

Автор настоящей диссертации модернизировал спектрофотометр Specord UV VIS, осуществив сопряжение этого прибора с ЭВМ. Спектрофотометр Specord UV VIS производства фирмы «Carl Zeiss Jena» (выпускавшийся в ГДР более 30 лет назад) является достаточно распространенным в России прибором. Качество, надежность и технические характеристики прибора все еще не уступают современным аналогам, что, в принципе, позволяет использовать его в исследовательских целях и в настоящее время. Главным отличием более современных спектрофотометров является возможность вывода данных на ЭВМ с последующей их экспресс обработкой с помощью специальных пакетов программ. Однако предлагаемые на рынке в настоящее время современные двулучевые аналоги Specord UV VIS имеют стоимость порядка 15–20 тыс. долларов США, поэтому не каждая лаборатория в состоянии приобрести такой прибор. Использование же устаревшего Specord UV VIS для рутинных измерений неудобно, поскольку прибор оснащен только графическим самописцем, что приводит к значительному увеличению времени анализов, кроме того, полностью отсутствует возможность обработки данных. Тем не менее, конструкция Specord UV VIS позволяет встроить в него интерфейс для вывода данных в цифровом виде. Возможны два варианта:

1) подача на прецизионный потенциометр постоянного напряжения и снятие пропорционального ординате (оптической плотности) сопротивления ограниченной ползунком части прецизионного потенциометра с помощью мостовой схемы или
2) подвод к концам потенциометра постоянного напряжения (до 100 В) и снятие пропорционального регистрируемой ординате напряжения компенсационным методом.

Для модернизации описываемого прибора был выбран первый вариант. Состав модернизированного оборудования показан на рис. 2.11. Для снятия сигнала 32-полюсная розетка «Hü 13» прибора была связана экранированным кабелем (3 полюса) со стандартным мультиметром.

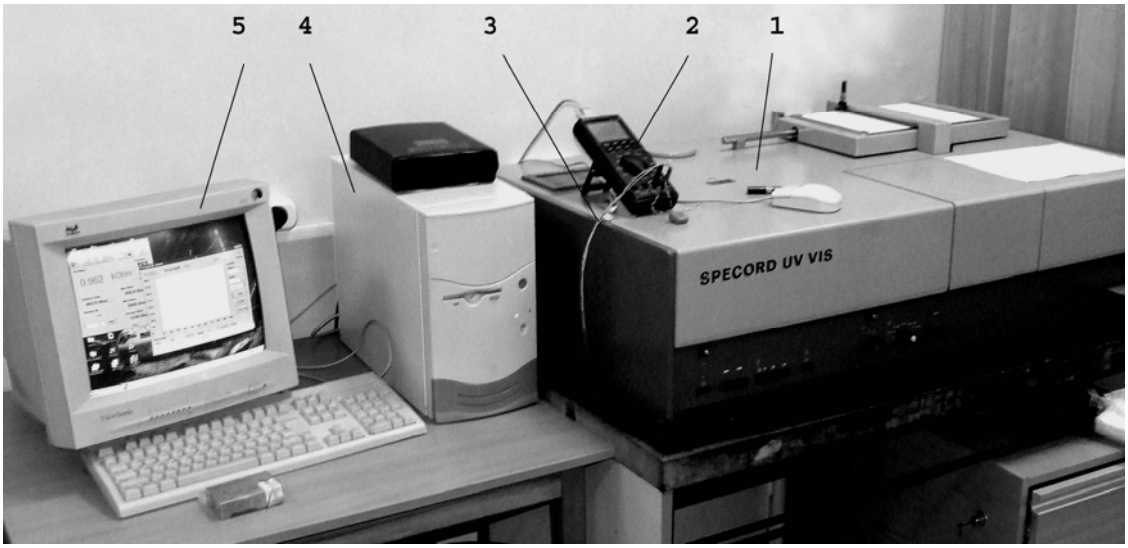


Рис. 2.11. Установка для цифровой регистрации спектрофотометрических данных: *1* – спектрофотометр Secord UV VIS; *2* – мультиметр Protek; *3* – экранированный кабель; *4* – ЭВМ; *5* –дисплей.

Использовали мультиметр Protek 506, в котором для измерения сопротивления применяется схема моста Уитстона. Устройство мультиметра содержит аналогово-дискретный преобразователь, позволяющий передавать данные на ЭВМ. Связь мультиметра с ЭВМ осуществляется с помощью интерфейсного кабеля RS-232 через линейный порт COM.

При сборке описанной схемы следует обратить внимание на то, что для снижения шумов и внешних помех нужно использовать только экранированный кабель. При этом электрическая схема не требует включения никаких других активных или индуктивных элементов в цепь. Определенная сложность может возникнуть и с совместимостью диапазонов измерения мультиметра и сопротивлением прецизионного потенциометра Specord. В зависимости от конструкции и электрической схемы прибора, к которому подключается мультиметр, следует обращать внимание на то, что в различных диапазонах измеряемого параметра характеристики регистраторов мультиметра могут отличаться.

Компьютерный интерфейс мультиметра позволяет вести запись измеренных значений с интервалом 0,5÷5 с и производить запись в «*txt*» формате. Возможна и визуализация спектров на дисплее компьютера в реальном времени.

Некоторым неудобством описанной схемы является то, что отсчет волновых чисел производится визуально по нониусу спектрофотометра, который имеет цену деления 20 см$^{-1}$. Регистрация спектра на ЭВМ начинается после щелчка мыши в момент прохождения шкалой нониуса выбранного значения волнового числа. Таким образом, синхронно с прогонкой длин волн спектрофотометром, ось абсцисс на ЭВМ автоматически записывается по времени. На итоговом спектре численные значения длин волн восстанавливается по начальному и конечному значениям показаний нониуса, с учетом того, что прогонка волновых чисел спектрофотометром происходит равномерно. Для повышения точности установки волновых чисел и воспроизводимости результатов измерения должны проводиться с установкой наименьшего интервала записи значений (в нашем случае 0,5 с).

Несмотря на отмеченные неудобства, описанный метод записи спектров (с временной разверткой по оси абсцисс) позволяет реализовать новую для прибора функцию: высокоточный фотометрический анализ кинетических (временных) процессов. Установив необходимую длину волны на спектрофотометре, можно быстро и качественно провести временные исследования неравновесных процессов в жидких средах.

Естественным результатом проведенной модернизации является регистрация данных в цифровом виде и возможность непосредственной обработки данных на ЭВМ, отсутствующая при графической записи спектров оригинальным прибором.

Пример измерения и компьютерной обработки спектров приведен на рис. 2.12. На рисунке представлены оптические спектры поглощения южно-тарасовской нефти (*1*), азнакаевской нефти (*2*) и гудрона Московского НПЗ (*3*). Слева показаны прямые результаты записи зависимостей оптической плотности D от длины волны λ. Такая форма записи спектров является стандартной во всех дорогостоящих современных спектрофотометрах. В аналитической практике более удобно другое представление спектров в виде зависимостей логарифма оптической плотности от энергии фотонов. После модернизации прибора такое преобразование спектров легко проводится с помощью любых стандартных программ обработки данных. Обработанные спектры показаны справа на рис. 2.12.

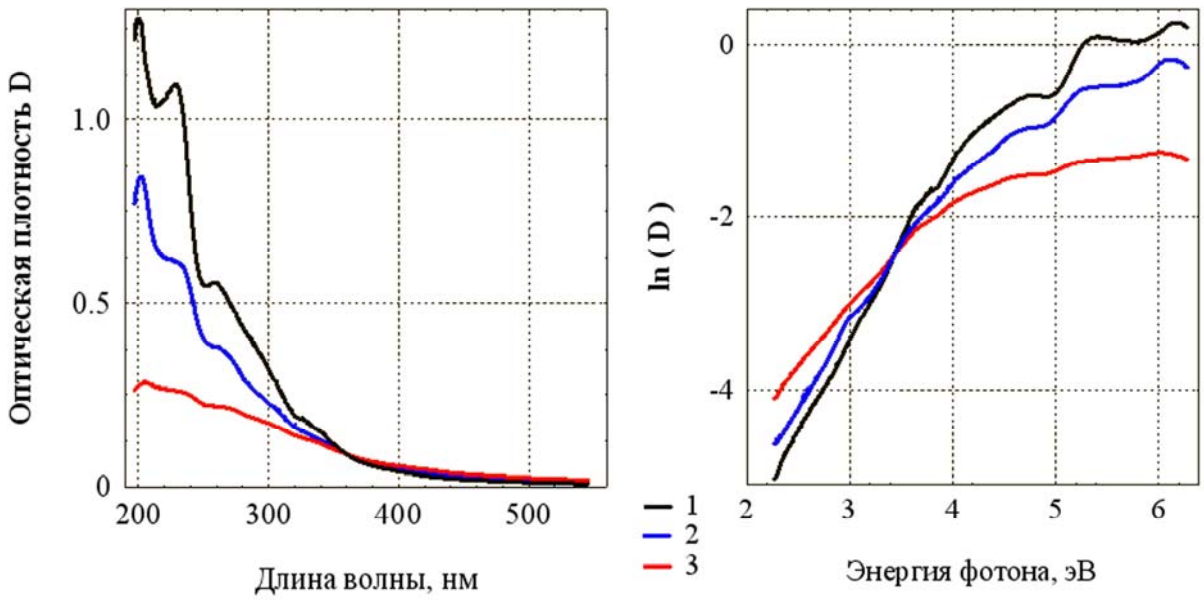


Рис. 2.12. Оптические спектры поглощения южно-тарасовской нефти (*1*), азнакаевской нефти (*2*) и гудрона Московского НПЗ (*3*).

В данном представлении на спектрах можно наблюдать характерные прямолинейные участки, которые позволяют отождествить наблюдаемые закономерности оптического поглощения с конкретными особенностями молекулярного строения нефтей и нефтепродуктов [48, 49].

Таким образом, модернизация устаревшего лабораторного оборудования может явиться экономичным средством как ускорения процесса измерений, так и повышения их точности. Модернизация спектрофотометра Specord UV VIS позволила реализовать новые для прибора функции, среди которых:

- дистанционная индикация измерений;
- синхронная визуализация и запись спектров на ЭВМ;
- высокоточный фотометрический анализ кинетических процессов в растворах;
- компьютерная экспресс обработка данных.

2.4.3 *Материалы*

Для приготовления глинистого бурового раствора на водной основе использовали глинопорошок бентонита марки ПБМА производства ОАО «Альметьевский завод глинопорошка». Глинопорошки – основной материал для приготовления буро-

вых растворов с необходимым комплексом структурно-реологических, фильтрационных и других специфических свойств. Химические добавки к буровым растворам рассматриваются лишь как средство регулирования показателей свойств раствора.

В связи с тем, что при проведении спектрального анализа важно знать химический состав исследуемого вещества или смеси веществ, остановимся подробнее на составе использованного нами бентонита.

Бентонит – это глина, в которой содержится не менее 70% монтмориллонита (высокодисперсный слоистый алюмосиликат). Особенность кристаллохимического строения бентонита обуславливает наличие на его поверхности ионообменных катионов, в значительной степени определяющих его химические и физические свойства как минерала.

Избыточный отрицательный заряд, компенсирующий обменные катионы межслоевого пространства монтмориллонита, обуславливают высокую гидрофильность бентонита. При затворении бентонита водой она проникает в межслоевое пространство монтмориллонита, гидратирует его и вызывает набухание. При дальнейшем разбавлении водой бентонит образует устойчивую вязкую суспензию с выраженными тиксотропными свойствами. Кроме того, монтмориллонит обладает высокими адсорбционными свойствами.

Бентонит, в котором главным обменным катионом является Na^{+}, получил название натриевого или щелочного бентонита. Бентонит, в котором в обменных катионах преобладает Ca^{2+}, получил название кальциевого бентонита.

Наиболее распространенными в природе являются кальциевые бентониты. Однако, при необходимости преобразование кальциевых бентонитов в натриевые можно выполнить путем их обработки натриевыми солями. Такой процесс ионного замещения называется активированием, а преобразованный натриевый бентонит – активированным.

Бентонитовые глины поступают на Альметьевский завод глинопорошка с Биклянского карьера. Биклянское месторождение бентонитовых глин очень мощное, разведано в 1953 году. В международных кадастрах по природным ресурсам зарегистрировано как Биклянское месторождение бентонитовых глин с 1956 года. Глины

месторождения представлены щелочноземельным монтмориллонитом, имеющим преимущественно кальциевый обменный комплекс. Химический и гранулярный состав достаточно стабилен по всему разрезу. Гранулярный состав глин следующий: весь разрез, вскрытый карьером, представлен дисперсными глинами, содержащими от 68,2 до 95,3 % глинистых частиц, в том числе от 32,7 до 51,6 % частиц размером менее 1 мкм. Данные по минералогическому и химическому составам биклянских глин приведены в табл. 2.3 и 2.4.

Таблица 2.3

Минералогический состав биклянских глин

Минерал	Содержание, %
Монтмориллонит	62–65
Гидрослюда	11–14
Хлорит + каолинит	15–20
Кварц	11–12
Полевые шпаты	3–4
Кальцит	1–1,5

Таблица 2.4

Химический состав биклянских глин

Наименование оксидов	Массовая доля на высушенное при 110°С вещество, %
Кремний (SiO_2)	51,95–61,99
Титан (TiO_2)	0,69–0,97
Алюминий (Al_2O_3)	14,48–21,70
Железо-III (Fe_2O_3)	4,75–6,25
Железо-II (FeO)	0,61–3,37
Марганец (MnO)	0,06–0,18
Кальций (CaO)	0,89–7,61
Магний (MgO)	1,68–2,93
Натрий (Na_2O)	0,20–1,51
Калий (K_2O)	1,71–2,41
Фосфор (P_2O_5)	0,09–0,15
Сера-VI (SO_3)	0,26–0,35

Поскольку бентонит Альметьевского завода имеет преимущественно кальциевый обменный комплекс, для активации глинопорошка в растворе мы использовали кальцинированную соду Na_2CO_3.

В качестве углеводородных «загрязнителей» бурового раствора использовали нефть Ромашкинского месторождения (НГДУ «Азнакаевнефть», Зеленогорская площадь) и газовый конденсат Уренгойского месторождения, скв. 440. Физико-химические свойства нефти и газового конденсата представлены в табл. 2.5 и 2.6.

Таблица 2.5

Физико-химические свойства зеленогорской нефти

Параметр	Значение
Плотность, кг/м^3	875,6
Содержание парафинов, % масс.	6,0
Содержание асфальтенов, % масс.	3,6
Содержание серы, % масс.	1,8

Таблица 2.6

Физико-химические свойства уренгойского газового конденсата из скв. 440

Параметр	Значение
Молярная масса, кг/кмоль	136
Плотность, кг/м^3	779,1
Показатель преломления	1,4306
Содержание общей серы, % масс.	0,02
Содержание парафинов, % масс.	3,02
Содержание смол, % масс.	0,50
Содержание асфальтенов	ниже порога детекции стандартным экспресс-методом

2.4.4 *Приготовление бурового раствора и образцов для исследований*

Буровой раствор готовили по следующей рецептуре:

- 500 мл воды,
- 50 г бентопорошка,
- 1 г кальцинированной соды (сухой, предварительно растворенной в воде).

Раствор перемешивали мешалкой (2000 об./мин) в течение 20 мин, после чего на сутки оставляли в покое в плотно закрытой емкости. По истечении суток готовили образцы для исследований. В 20 мл бурового раствора микропипеткой добавляли определенной количество нефти или газового конденсата (масса одной капли в среднем составляла 10,57 мг), полученную смесь перемешивали мешалкой (2000 об./мин) в течение 5 мин. После приготовления смесь бурового раствора с нефтью или газовым конденсатом оставляли в покое на 10–15 мин, затем использовали ее для приготовления образцов.

Образцы для спектрофотометрического анализа готовили следующим образом. 0,5 мл бурового раствора (чистого или загрязненного углеводородами) добавляли в 200 мл воды затворения, которую использовали для приготовления бурового раствора. Мензурку с получившейся глинистой взвесью несколько раз встряхивали и переходили к измерениям. Полученная прозрачная и слегка мутноватая среда сохраняла седиментационную устойчивость на протяжении 25–30 мин, после чего в мензурке начинал формироваться незначительный глинистый осадок.

Образец помещался в рабочую кювету спектрофотометра или колориметра, после чего проводили измерения оптической плотности или пропускания. Кювета сравнения заполнялась той же водой, которую использовали для приготовления бурового раствора.

Концентрации «загрязнителей» в буровом растворе варьировались в диапазоне 0,53–12,69 г/л для нефти и 2,65–15,87 г/л для газового конденсата.

2.4.5 *Обсуждение результатов*

На рис. 2.13 показаны спектры чистого и загрязненного бурового раствора, полученные на спектрофотометре Specord UV VIS. Спектры имеют гладкую форму, что, во-первых, можно объяснить рассеянием света глинистыми частичками, и во-вторых, отсутствием полос поглощения у глинистых минералов и нефтей в представленном диапазоне длин волн. Видно различие спектров как по интенсивности, так и по наклону. Представление спектров в координатах оптическая плотность – длина волны является традиционным. В некоторых случаях для анализа удобнее строить спектры в координатах логарифм оптической плотности – энергия фотонов.

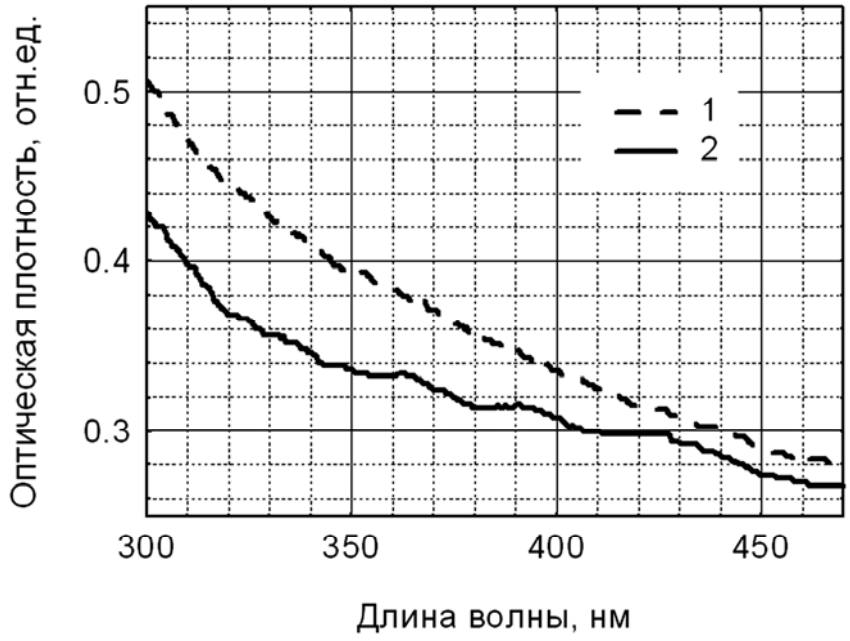


Рис. 2.13. Спектры чистого бурового раствора *2* и загрязненного зеленогорской нефтью *1* (концентрация нефти 0,529 мг/л).

Перестроенные спектры в координатах логарифм оптической плотности – энергия фотонов показаны на рис. 2.14. Из рисунка видно, что спектры преобразуются в прямые линии. По углу наклона спектров, как указывалось выше, можно судить о дисперсности исследуемой системы (см. раздел 2.3.4).

Убедившись в том, что абсорбционные спектры имеют гладкую форму, можно проводить исследования на приборах с худшим разрешением по длинам волн, что не скажется значительно на точности измерений, но существенно сократит затраты

времени. Кроме того, сам объект исследования (буровой раствор) указывает на необходимость использования наиболее простого и доступного в промысловых лабораториях оборудования. Поэтому далее будут представлены спектры, полученные на фотоэлектрическом колориметре КФК-2, оснащенном набором узкополосных светофильтров. Следует отметить, что диапазон КФК-2 несколько шире в сторону больших длин волн, чем у спектрофотометра Specord UV VIS.

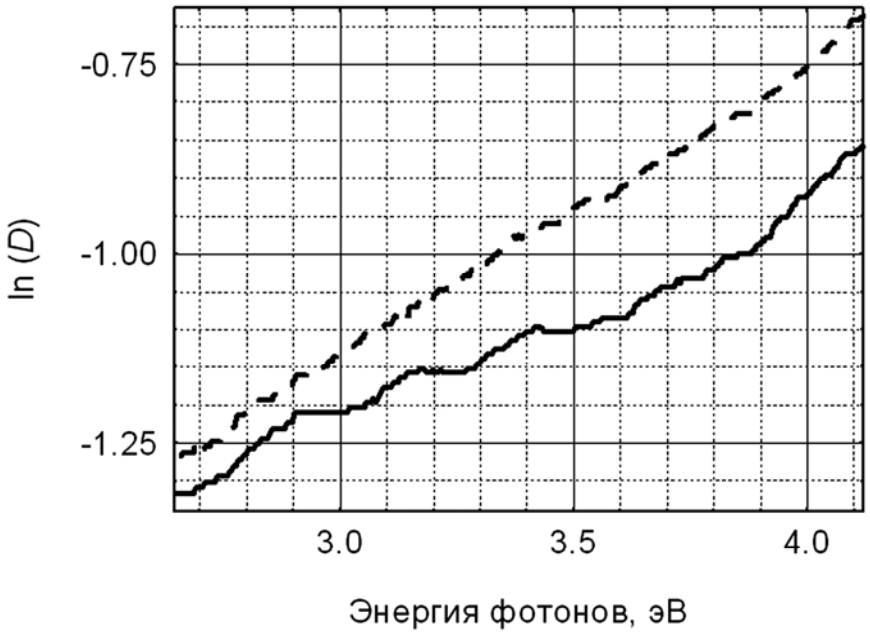


Рис. 2.14 Перестроенные спектры рис. 2.13 в координатах логарифм оптической плотности – энергия фотонов

На рис. 2.15 показаны спектры, полученные на приборе КФК-2 для чистого бурового раствора и двух образцов, загрязненных зеленогорской нефтью с разными концентрациями.

Из рисунка видно, что для исследуемого бурового раствора характерна полоса поглощения в области 590 нм. Также видно, что полоса поглощения присуща именно буровому раствору, а с добавлением нефти только усиливается. Спектры нефти имеют гладкую форму в видимом диапазоне длин волн и не имеют полос поглощения в этом диапазоне [45], исключение составляет слабая полоса порфиринов при 410 нм. Таким образом, полоса поглощения принадлежит одному из минералов, входящих в состав использованной нами глины. Как отмечалось выше, лишь некоторые глинистые минералы имеют полосы поглощения в видимом диапазоне длин волн.

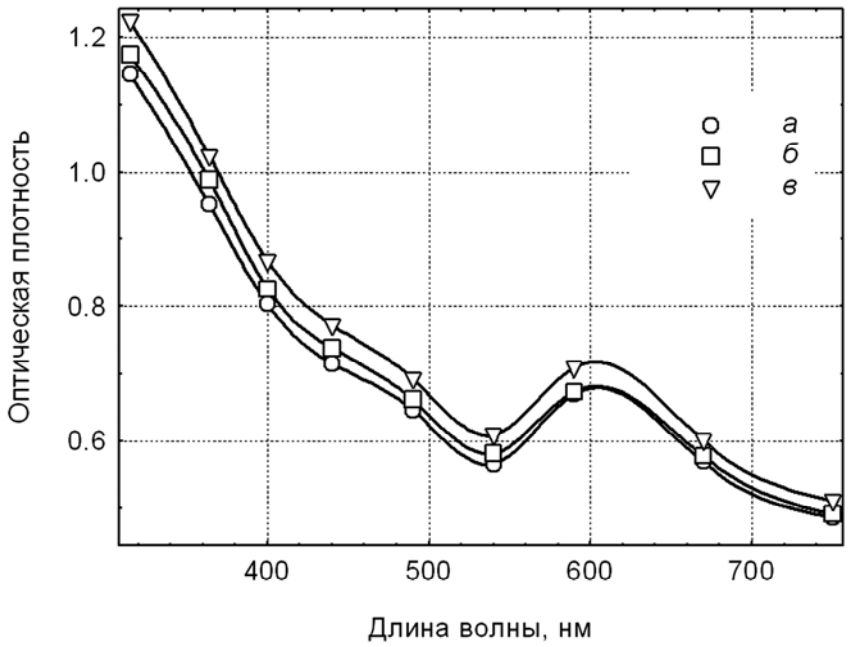


Рис. 2.15. Спектры, полученные на фотоколориметре КФК-2: *а* – чистый буровой раствор; *б, в* – загрязненный буровой раствор с концентрациями нефти соответственно 1,59 и 3,17 г/л.

В частности, в области 575 нм имеет характерную полосу поглощения минерал гематит, состоящий из оксида железа (II) и оксида титана. В публикации [50] приводится иллюстрация видимого спектра сапфира (гематита) с острова Шри-Ланка (рис. 2.16).

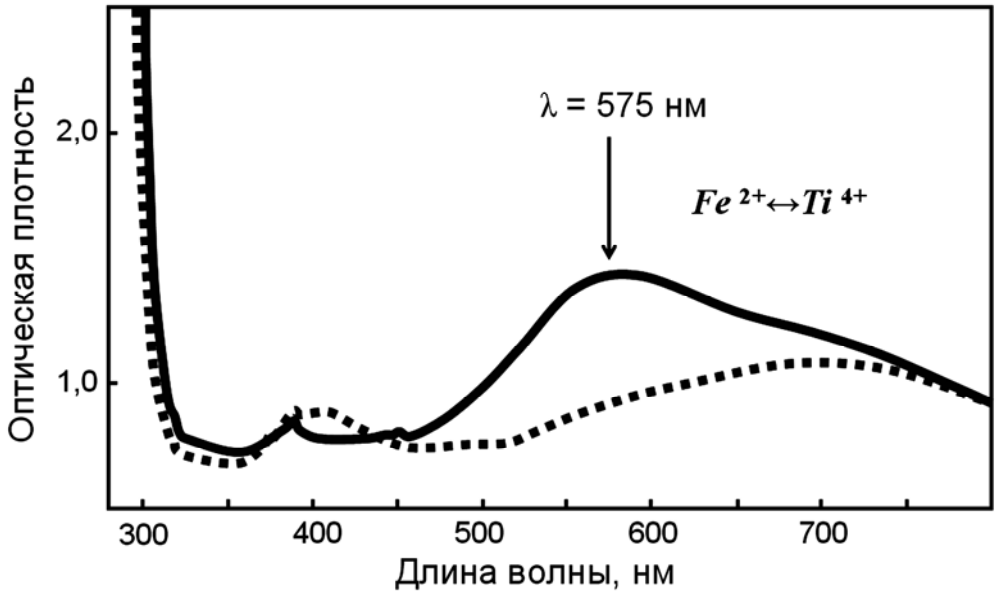


Рис. 2.16. Спектры голубого сапфира (гематита) с о-ва Шри-Ланка. Типичная метаморфическая особенность: доминирует полоса переноса заряда Fe^{2+}/Ti^{4+} при 575 и 700 нм. Из работы [50].

На рисунке представлены абсорбционные спектры, полученные в поляризованном свете. При поляризации проявляется «мигающая» полоса поглощения – полоса переноса заряда – при 575 и 700 нм.

Еще более отчетливо полосу поглощения гематита видно на иллюстрации авторов [51], изучавших абсорбционные спектры песков пустыни Сахара (рис. 2.17). Авторы использовали стандартное оборудование, аналогичное применявшемуся при выполнении экспериментов в данной диссертационной работе.

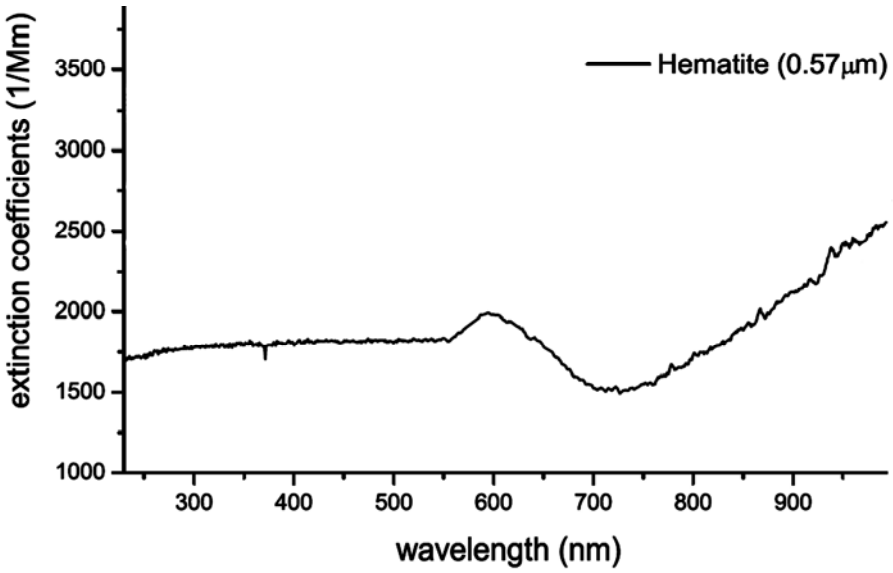


Рис. 2.17. Спектр поглощения гематита. Из работы [51].

Сравнив литературные данные и данные по химическому составу использованного нами бентонита (табл. 2.4), приходим к выводу о том, что полосу поглощения, зарегистрированную в области 590 нм (на светофильтре 590 нм), можно надежно приписать поглощению входящих в состав глины оксидов железа и титана.

Информация о наличии полос поглощения в исследуемом диапазоне длин волн в ряде случаев является критически важной. Так, при анализе спектров в координатах логарифм оптической плотности – энергия фотонов необходимо быть уверенными в том, что линейная аппроксимация спектра не затрагивает полосу поглощения. В обратном случае при вычислениях и построениях корреляций возникает ошибка, не поддающаяся систематизации.

На рис. 2.18 показаны спектры поглощения образцов буровых растворов из рис. 2.15, перестроенные в координатах логарифм оптической плотности – энергия фотонов. Для наглядности спектры пронормированы к полосе поглощения гематита, регистрируемой на светофильтре 590 нм.

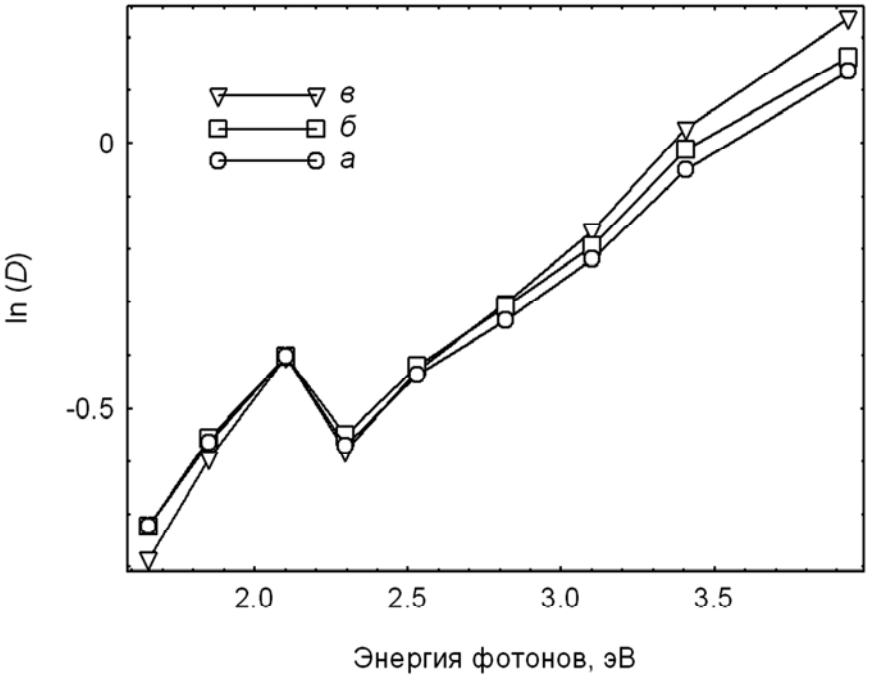


Рис. 2.18. Нормированные к полосе поглощения гематита спектры: *а* – чистый буровой раствор; *б, в* – загрязненный буровой раствор с концентрациями нефти соответственно 1,59 и 3,17 г/л.

Из рисунка видно явное различие спектров чистого бурового раствора и загрязненного нефтью не только по абсолютным значениям оптической плотности (рис. 2.15), но и по наклону. Кроме того, до и после полосы поглощения (излома) спектры также имеют разный наклон. Очевидно, аппроксимация спектра линейной зависимостью в пределах всего охваченного диапазона длин волн была бы неправомерной.

Для выявления характеристических параметров спектров, которые можно было бы использовать для построения корреляционных зависимостей, была проведена линейная аппроксимация участков спектров до и после полосы поглощения гематита. Пример такой аппроксимации приведен на рис. 2.19. Коэффициенты множественной регрессии наложенных трендов близки к единице.

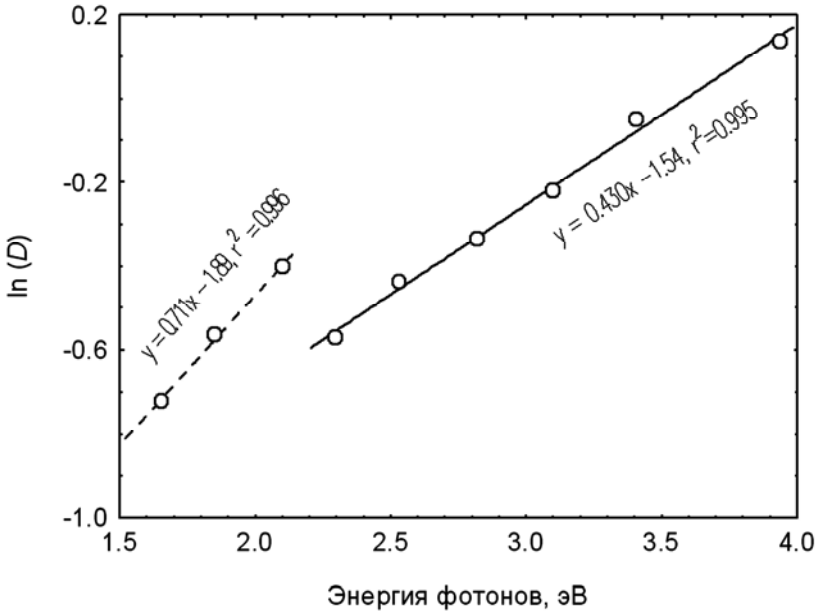


Рис. 2.19. Линейные аппроксимации участков спектра чистого бурового раствора из рис. 2.18.

Коэффициенты при x в полученных уравнениях регрессии представляют собой характеристический наклон спектров, прямо пропорциональный показателю степени $-n$ в формуле Геллера 2.17. Чтобы выразить характеристический наклон в энергетических единицах, нужно взять обратную коэффициенту при x величину. Таким образом, выбранная для анализа характеристическая энергия будет *обратно пропорциональна* показателю степени при λ в уравнении Геллера. Зависимость характеристических энергий $U1$ и $U2$ (слева и справа от полосы поглощения на рис. 2.19) от концентрации нефти в исследованных растворах показана в табл. 2.7.

Таблица 2.7

Характеристические параметры спектров бурового раствора

Концентрация нефти в буровом растворе, г/л	D_{540}	$U1$, эВ	$U2$, эВ
0	0,566	1,41	2,33
1,59	0,582	1,43	2,32
3,17	0,609	1,37	2,34

Абсолютно аналогичное поведение спектров было обнаружено и в случае «загрязнения» бурового раствора газовым конденсатом из скв. 440 Уренгойского месторождения. Спектры также различались по величине оптической плотности и по

наклону. Как и в случае с буровыми растворами, загрязненными нефтью, также удалось получить значимые и достаточно различные между собой характеристические энергии $U1$ и $U2$.

Таким образом, было показано, что характеристические энергии (обратные наклону спектров) можно надежно использовать для описания свойств исследуемой дисперсной системы – для оценки дисперсности.

После выполнения оценочных экспериментов были проведены серии опытов с расширенным диапазоном по концентрациям загрязняющих углеводородных жидкостей. При подготовке образцов к экспериментам (смешении нефти или газового конденсата с буровым раствором) наблюдалось расслаивание системы – выделение капель нефти или газового конденсата уже после добавления 10–15 капель углеводородной жидкости. Для нефти предельная концентрация «растворения в буровом растворе» составила приблизительно 10 г/л, для газового конденсата – около 12 г/л.

Кроме того, следует упомянуть об особом воздействии на исследуемую систему при дальнейшей подготовке образцов. Как сказано выше, перед измерениями оптической плотности буровой раствор разбавляли водой, тем самым нарушали целостность исходной дисперсной системы. При разбавлении водой образцов загрязненных буровых растворов, в которых ранее не наблюдались капли газового конденсата или нефти, в мензурке и оптической кювете на поверхности полученной суспензии можно было наблюдать капли углеводородов. Очевидно, при разбавлении исходной дисперсионной среды мы снизили «предел растворимости» углеводородов в системе. Расслаивание системы *не происходило* только в нескольких образцах с малыми концентрациями углеводородных загрязнителей.

Таким образом, при выбранном нами способе подготовки образцов (см. подраздел 2.4.4) можно получать надежные данные оптических измерений (без расслоения исходной дисперсной системы) *только в ограниченном диапазоне концентраций загрязнителей*. Для зеленогорской нефти максимальная предельная концентрация составила 4 г/л, для уренгойского газового конденсата – 6 г/л.

Описанные нарушения целостности дисперсной системы видны и по данным измеренных спектров. В табл. 2.8 и 2.9 приведены параметры, характеризующие

спектры чистого и загрязненных буровых растворов. В качестве параметра, характеризующего различие спектров по значениям оптической плотности, выбрано точечной значение оптической плотности, измеренной на светофильтре 540 нм. Светофильтр с такой длины волны выбран не случайно. Во-первых, светофильтр 540 нм не попадает в область полосы поглощения и, во-вторых, значения оптической плотности на этой длине волны таковы (0,5–0,6), что погрешность измерений будет минимальна (ср. с рис. 2.9).

Таблица 2.8

Параметры спектров буровых растворов,
загрязненных зеленогорской нефтью

Концентрация нефти, г/л	D_{540}	$U1$, эВ	$U2$, эВ
0	0,560	1,39	2,27
2,12	0,582	1,46	2,24
4,23	0,629	1,44	2,28
6,35	0,545	1,41	2,24
8,46	0,611	1,41	2,28
10,58	0,607	1,37	2,27
12,69	0,695	1,49	2,31

Таблица 2.9

Параметры спектров буровых растворов,
загрязненных уренгойским газовым конденсатом

Концентрация газового конденсата, г/л	D_{540}	$U1$, эВ	$U2$, эВ
0	0,560	1,39	2,27
2,65	0,528	1,45	2,28
5,29	0,652	1,46	2,34
7,94	0,564	1,45	2,29
10,58	0,579	1,41	2,30
13,23	0,607	1,44	2,29
15,87	0,591	1,40	2,27

На рис. 2.20 показана зависимость оптической плотности при 540 нм образцов от концентрации зеленогорской нефти в буровом растворе (из табл. 2.7 и 2.8). На рисунке совмещены данные двух опытов. Как видно из рисунка, независимые эксперименты дают хорошую сходимость результатов. Относительное расхождение данных составляет приблизительно 1%.

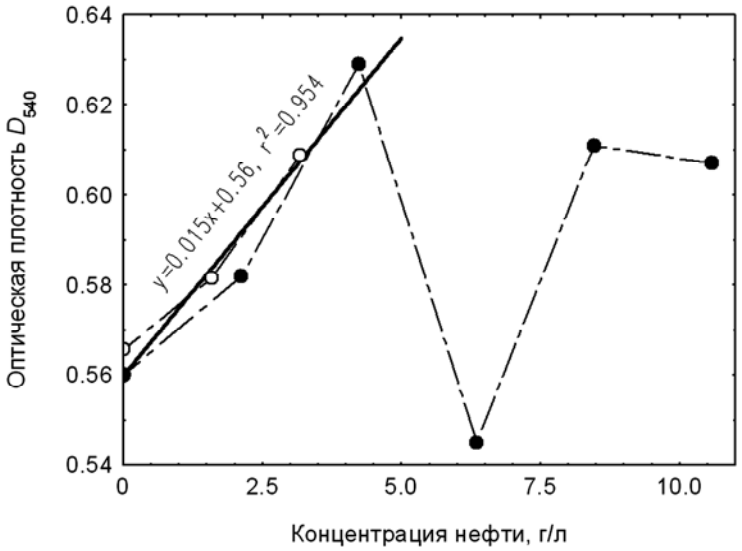


Рис. 2.20. Зависимость оптической плотности образцов от концентрации нефти в буровом растворе.

Как сказано выше, по данным оптических измерений отчетливо прослеживается максимальная концентрация существования дисперсной системы вода – глина – нефть до расслоения. Так, на рис. 2.20 видно явное нарушение хода зависимости при концентрациях нефти выше 4 г/л. Таким образом, для анализа и построения калибровочной зависимости пригоден только участок зависимости в диапазоне концентраций нефти 0–4 г/л. Линейная аппроксимация экспериментальных данных дает адекватную и значимую по коэффициенту множественной регрессии зависимость. Полученное уравнение прямой линии можно *напрямую использовать в качестве калибровочной зависимости* для определения концентрации нефти в буровых растворах аналогичной рецептуры. При этом необходимо четко придерживаться описанной в подразделе 2.4.4 методики приготовления образцов.

Экспериментальные данные по характеристическим энергиям, как указывалось в разделе «Турбидиметрия», могут быть использованы для оценки дисперсно-

сти изучаемой системы. На рис. 2.21 показана зависимость характеристической энергии *U*1 образцов от концентрации зеленогорской нефти в буровом растворе.

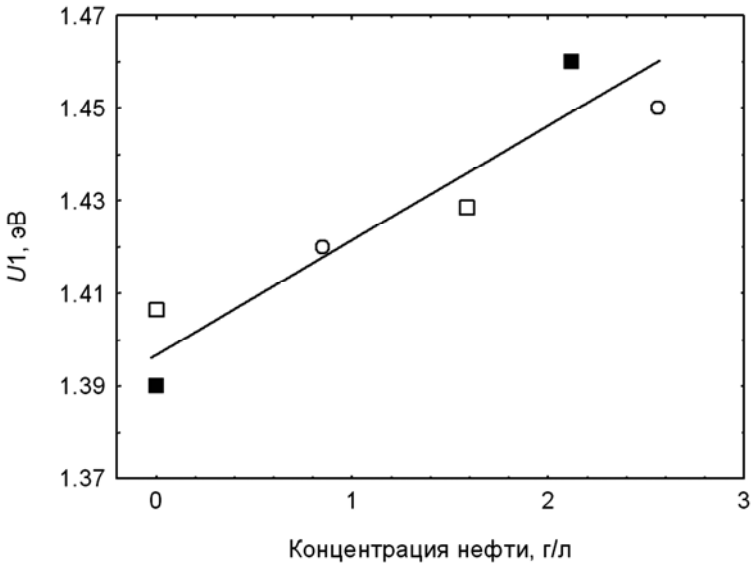


Рис. 2.21. Зависимость характеристической энергии *U*1 образцов от концентрации углеводородных примесей в буровом растворе (по данным табл. 2.7, 2.8 и 2.9).

Как видно из рисунка, даже в диапазоне «целостности» дисперсной системы размер рассеивающих свет частиц изменяется. Согласно эмпирическому соотношению Геллера, в системе наблюдается укрупнение частиц дисперсной фазы – то есть снижение дисперсности. Возможным объяснением такого поведения зависимости может быть слипание глинистых частичек, имеющих гидрофобные участки: частички «налипают» на диспергированные нефть или газовый конденсат.

О механизмах происходящих изменений дисперсности судить по данным только оптических измерений весьма проблематично, однако при проведении комплексных исследований различными методами, в принципе, возможно получение значимых зависимостей типа «характеристическая энергия – размер частиц», «характеристическая энергия – концентрация дисперсной фазы» и т.п.

Как видно из опыта, по характеристической энергии *U*1 спектров можно судить об изменении дисперсности системы. В нашем эксперименте зафиксирована флоккуляция частиц дисперсной фазы при увеличении концентрации углеводородных примесей. Обнаружено также, что характеристическая энергия *U*1 более чувствительна к расслоению системы, чем оптическая плотность. На рис. 2.21 показан

только диапазон воспроизводимых значений энергии, при бóльших концентрациях измеренные значения давали значительный разброс.

Характеристическая энергия $U2$, как видно из табл. 2.7-9, оказалась менее чувствительной к изменению концентрации углеводородных примесей. Ее значения имеют большой разброс вокруг одного и того же среднего значения практически для всех изученных образцов.

Таким образом, выявлена чувствительность *длинноволновой части* спектров (характеристической энергии $U1$) к процессу флоккуляции в исследованных буровых растворах.

Замечание о перспективах использования
метода фотоколориметрии буровых растворов

Как показано в экспериментах, метод фотоколориметрии буровых растворов на водной основе можно надежно использовать для определения примесей нефти или газового конденсата в промывочной жидкости. Однако следует учитывать, что окончательная методика проведения рутинных измерений в промысловых условиях пока не отработана. Очевидно, необходимо детальное изучение влияния различных химических реагентов для обработки буровых растворов на поведение зависимостей оптической плотности и характеристических энергий.

К преимуществам метода относятся, прежде всего, его низкая стоимость и малая трудоемкость. Методика исследования допускает использование дешевых карманных светодиодных фотоколориметров, работающих на 2 или 3 длинах волн.

Основной недостаток метода – необходимость математической обработки результатов измерений – может быть устранен внесением соответствующих алгоритмов расчета в плату обработки сигналов портативного (карманного) фотоколориметра.

Глава 3

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ЦЕМЕНТНОГО РАСТВОРА С ЭЛЕМЕНТАМИ ОСНАСТКИ ОБАСДНОЙ КОЛОННЫ: ВЫБОР СОВМЕСТИМЫХ РЕЦЕПТУРЫ РАСТВОРА И МАТЕРИАЛА ЭЛЕМЕНТОВ ОСНАСТКИ

В настоящую главу вошли эксперименты по изучению электрохимической природы взаимодействия цементного раствора с дюралевыми элементами оснастки обсадных колонн, проведенные автором диссертации. Результаты исследований использованы при проектировании и планировании работ по креплению хвостовиков на бурящихся скважинах ООО «Пурнефтегаз-Бурение» (см. информационное письмо в Приложении А).

Обеспечение качества цементирования скважин является одной из важнейших задач в процессе строительства скважин. Несмотря на большое число исследований, проведенных в направлении изыскания различных тампонирующих материалов и разработку ряда технологических и гидромеханических мероприятий, следует считать, что качество работ по цементированию обсадных колонн еще далеко от совершенства [52]. Вопросам цементирования традиционно уделяется большое внимание многими исследователями, однако практическая реализация на конкретных предприятиях промышленности не всегда соответствует современным представлениям об этом процессе. В частности, практически никогда не уделяют электрохимическим факторам, сопутствующим процессу цементирования.

Опыт цементирования и борьба с перетоками, газопроявлениями и грифонами показывают, что в большинстве случаев они имеют одну и ту же природу [53]. Поступление флюидов из пластов в затрубное пространство после его цементирования может быть объяснено только при наличии в нем канала и перепада давления между пластом и каналом. Существует множество причин образования каналов.

На основании анализа промыслового, экспериментального и теоретического материала, рассмотрения гипотез, А.И. Булатовым была предложена классификация причин образования каналов в затрубном пространстве и после него [53]. В класси-

фикационную схему вошли геологические, технические, технологические и другие факторы. Автор указал и на физико-химические факторы, на которых имеет смысл остановиться подробнее. Были сформулированы следующие основные причины образования каналов в затрубном пространстве:

1) оставление глинистого раствора в затрубном пространстве скважины (в виде «языков» или глинистой корки), по которому вследствие диффузии газ поднимается вверх,
2) возникновение в цементном растворе-камне каналов в результате наличия избыточной воды,
3) зависание цементного раствора при его загустевании и твердении с понижением давления на пласты,
4) образование вертикальных пристенных слоёв воды или участков воды вследствие гидрофобной коагуляции глинистого раствора,
5) контракционные явления в цементном растворе и обезвоживание «языков» глинистого раствора и глинистой корки в результате «подсоса» из них воды твердеющим тампонажным раствором-камнем,
6) изменение равновесия системы при седиментации твёрдой фазы тампонажных растворов.

Некоторые западные исследователи дополняют этот список [54, 55]. Среди основных они также выделяют такие факторы, как высокая водоотдача тампонажного раствора, высокая проницаемость цементного теста на последних стадиях схватывания, низкая адгезия цементного теста к обсадной колонне и стенкам скважины и ряд других.

По предполагаемому месту возникновения каналов в затрубном пространстве, все факторы могут быть разделены на две группы. Согласно первым, канал образуется только в цементном растворе или камне (на ранней стадии твердения). Согласно вторым, каналы возникают в глинистой корке и в невытесненном глинистом растворе, находящихся в соприкосновении с цементным раствором и камнем.

Но среди многих геологических, технических, технологических и других факторов, традиционно рассматриваемых при проектировании и непосредственном

осуществлении цементирования, практически никогда не учитывается электрохимический фактор. Хотя известно, что скважину можно рассматривать как гальванический элемент [56]. Катодом в таком случае выступает обсадная колонна, анодом – стенка скважины, а электролитом – цементный раствор. Про электрохимию процесса цементирования, очевидно, «забыли» по вполне объективным причинам: при использовании стандартной отечественной технологии и техники электрохимические факторы проявляют себя достаточно слабо, по сравнению с другими.

В последние десятилетия, когда объём исследований в России значительно сократился, рынок тампонажных услуг не стоял на месте. В продаже появились новые регенты и смеси для приготовления тампонажных растворов, а также и новые технические средства (от агрегатов, смесителей и т.п. до элементов оснастки обсадных колонн). Однако исследования по совместимости (физико-химические, электрохимические) компонентов системы цементируемой скважины не проводятся.

В настоящей главе будет показано, как сильно может возрасти влияние электрохимического фактора всего лишь при замене материала элементов оснастки обсадной колонны, что еще раз подчеркивает важность исследований даже при малейших изменениях технологии или техники в операциях строительства скважины.

3.1 Скважина как гальванический элемент

Естественное электрическое поле в процессе бурения и крепления скважин возникает за счет двойного электрического слоя на границах раздела промывочной жидкости с горными породами и бурильной или обсадной колонной, а также между пластами с различной литологией и минерализацией.

Если бы электроды (металлические трубы, горные породы) и жидкости, в которые они погружены, обладали одинаковыми свойствами, то их потенциалы были бы равными и при включении в цепь навстречу друг другу взаимно уравновешивались. На самом деле потенциалы на границах раздела фаз всегда различны, что приводит к появлению замкнутого тока в электрической цепи вследствие движения заряженных частиц (электронов, ионов, коллоидных частиц).

Естественное электрическое поле бурящихся скважин зависит от величины и знака зарядов бурильных или обсадных труб и горных пород.

Потенциал горных пород складывается из диффузионных, диффузионно-адсорбционных (мембранных Доннана), окислительно-восстановительных, фильтрационных (течения), седиментационных (Дорна), температурных, теллурических и блуждающих потенциалов.

Величина электродного потенциала бурильных и обсадных колонн зависит от внешних и внутренних факторов. К внутренним относятся химический состав труб, структура и состояние поверхности, к внешним – состав и концентрация электролита, температура, давление, механические напряжения и деформации, трибополяризация и другие процессы.

Впервые в отечественной нефтепромысловой практике разность потенциалов в затрубном пространстве была измерена авторами [56] в скв. 4 Абазовской площади в интервале 270-970 м. В качестве примера на рис. 3.1 приводится часть этой кривой. Из анализа каротажной диаграммы было установлено, что электродвижущая сила (э.д.с.) в затрубном пространстве изменяется от 450 до 512 мВ, потенциал труб от –750 до –812 мВ.

Изучение электрической обстановки в скважинах позволило делать прогноз

осложнений и аварий электрической природы при бурении и креплении и разрабатывать профилактические мероприятия по их предупреждению.

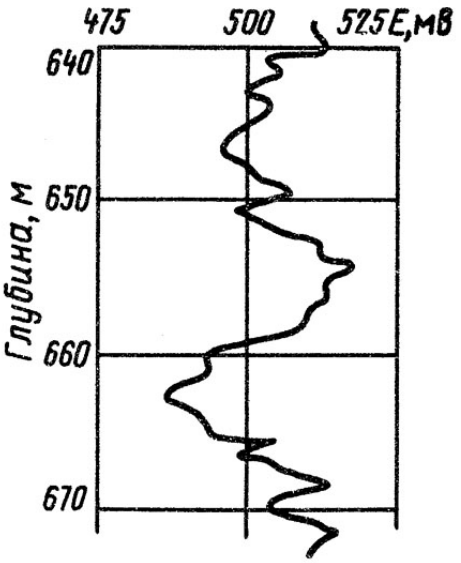


Рис. 3.1. Изменение э.д.с. в затрубном пространстве скв. 4 Абазовской площади [56].

Таким образом, скважину можно рассматривать как гальванический элемент. Катодом в таком случае выступает обсадная колонна, анодом – стенка скважины, а электролитом – цементный раствор.

Так как большинство скважин в настоящее время наклонно-направленные или горизонтальные, и трубы на отдельных участках контактируют со стенкой скважины, возникают локальные замкнутые гальванические элементы. Электрический ток в них появляется в результате электрохимических процессов, протекающих на электродах. Таким образом, в скважине присутствуют все необходимые условия для протекания окислительно-восстановительных реакций.

3.2 Окислительно-восстановительные процессы и связанные с ними осложнения

Взаимодействие буровых или тампонажных растворов с окружающей средой в скважинах связано с обменом зарядами, в частности, ионами и электронами. Ионообменные процессы приводят, например, к изменению свойств глинистых пород, электронный обмен – к различным химическим превращениям (окислительно-восстановительные реакции). Вещество, отдающее электроны, окисляется и заряжается положительно, получающее – восстанавливается и заряжается отрицательно. Если пластинку из металла погрузить в раствор, содержащий окислитель и продукт его восстановления, то между этой пластинкой и раствором возникает разность потенциалов, которая называется окислительно-восстановительным потенциалом данной системы.

Величина потенциала зависит от химической активности составляющих систему компонентов. Состав буровых и тампонажных растворов достаточно сложен и к тому же непрерывно изменяется во времени в результате поступления в них выбуренной породы и пластовых флюидов. В них всегда присутствуют органические соединения, способные окисляться. В дисперсионной среде растворов всегда содержится растворенных кислород и электролиты, которые могут принимать электроны и восстанавливаться. Металлы, например, материал бурильных труб, способны отдавать электроны и переходить в раствор в виде ионов, которые в свою очередь могут принимать электроны и восстанавливаться. В буровых растворах на основе гидроокисей железа, которые широко применялись в 1970-80-е гг. на площадях Украины, катион Fe^{2+} может отдавать электрон и окисляться до Fe^{3+}, а затем восстановится до Fe^{2+}, получая электрон [56].

Окислителями и восстановителями могут служить горные породы, пластовые жидкости и т.п. При вскрытии продуктивных горизонтов в скважину поступают газ и нефть, проявляющие, как правило, свойства восстановителей. В скважину могут поступать газ или пластовые воды, содержащие сероводород, являющийся сильным восстановителем. С использованием специального каротажа, это позволяет выявить наличие нефти или газа в разрезе скважины.

Окислительно-восстановительный потенциал (ОВП) зависит от химической природы взаимодействующих веществ, их концентрации, температуры, давления и ряда других факторов. Большое влияние на ОВП оказывает реакция среды, то есть концентрация ионов H^+ (pH).

С помощью окислительно-восстановительного потенциала можно контролировать процессы, связанные с изменением химического состава среды, в частности, изменение геологического разреза в процессе бурения скважины. Авторы [57] показали, что при разбуривании продуктивных меловых отложений скв. 56 Некрасовского газоконденсатного месторождения ОВП выходящей промывочной жидкости изменялся на 200–300 мВ, и объясняли это воздействием пластовых жидкостей.

Процессы твердения вяжущих также связаны с изменением концентрации электролитов, поэтому исследование окислительно-восстановительного потенциала цементных растворов во времени имеет большое теоретическое и практическое значение.

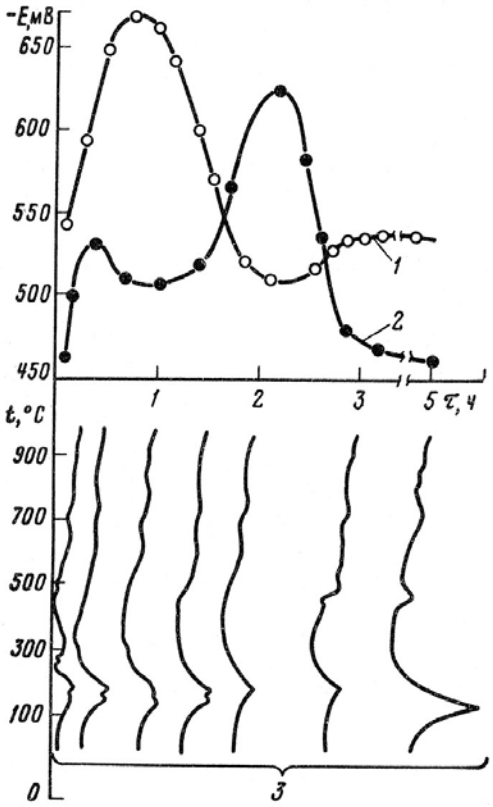


Рис. 3.2. Кривые исследования кинетики гидратации вяжущего по ОВП [58]:
1 – электродный потенциал стали, *2* – окислительно-восстановительный потенциал,
3 – кривые дифференциально-термического анализа.

На рис. 3.2 приведены кривые ОВП при 75°С и дифференциально-

термического анализа (ДТА) продуктов гидратации тампонажного раствора, приготовленного из новороссийского цемента для горячих скважин с В/Ц=0,5 [58].

На кривой ОВП наблюдается два пика. Период до появления первого экстремума длится несколько минут, а затем отмечается понижение скорости гидратации. Это объясняется тем, что на поверхности частиц образуется блокирующая плёнка гидратных новообразований, которая сильно замедляет все процессы. В этот период в цементном растворе образуется коагуляционная структура, обладающая тиксотропией. Окончание индукционного периода может быть связано с разрушением плёнок действием осмотических сил [59].

Второй экстремум соответствует времени, когда оболочки разрушаются одновременно на многих частицах цемента. Интенсивное поступление в межчастичное пространство продуктов гидратации обуславливает лавинообразное структурообразование. Оно может быть вызвано как увеличением числа частиц, склонных к коагуляционному структурообразованию, так и появлением кристаллизационных контактов, обусловленных сращиванием кристаллов при участии химической связи.

Крутой подъём потенциала на кривой *2* рис. 3.2 в области второго пика характеризует начало схватывания. После второго экстремума значение ОВП стабилизируется (конец схватывания). Соответственно, на кривых ДТА усиливается пик гидроксида кальция в области 500°С и гидросиликатов (460°С). В дальнейшем ОВП остается постоянным.

Таким образом, по кривым окислительно-восстановительного потенциала можно контролировать процесс гидратации вяжущего во времени, что может позволить упростить приборы и аппаратуру для исследования тампонажных растворов в условиях высоких температур и давлений и получить дополнительную ценную информацию о твердении цементного раствора.

С практических позиций, появляется возможность контроля процессов формирования цементного камня в заколонном пространстве скважин по электродному потенциалу обсадных колонн.

С электронным обменом также связаны окислительно-восстановительные процессы, протекающие на электродах естественного гальванического элемента, ка-

ким является скважина. С точки зрения осложнений, при бурении и креплении наиболее опасным является электролиз промывочных и тампонажных растворов [60].

Известно, что электролиз водных щелочных растворов идет с выделением водорода на катоде и кислорода на аноде:

$$\text{катод } (-) \qquad 4H_2O + 4e = 2H_2 + 4OH^-,$$

$$\text{анод } (+) \qquad 4OH^- - 4e = O_2 + 2H_2O\ .$$

На рис. 3.3 приведены общепринятые данные по потенциалам газовыделения на железе при различных pH. Из рисунка видно, что разложение воды с выделение водорода при pH, близких к значениям щелочности буровых и тампонажных растворов, может происходить при –400.. –1200 мВ.

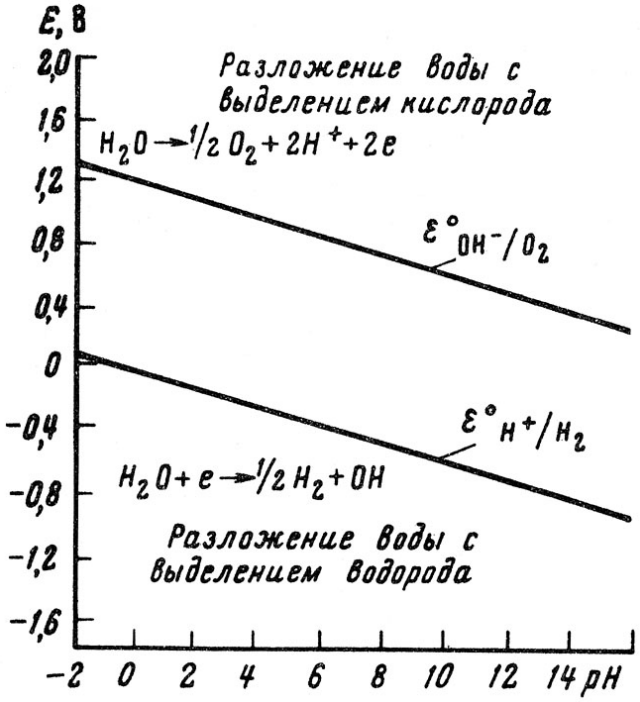


Рис. 3.3. Диаграмма электролитического разложения воды (электроды из железа) при различных pH и t = 25°C [56].

Появление газа может быть одной из причин понижения прочности сцепления цементного камня с колонной и каналообразования, что приводит к обводнению продуктивных горизонтов, межпластовым перетокам и нефтегазоводопроявлениям в затрубном пространстве скважин. При изучении критических величин потенциалов

перенапряжения водорода и скорости протекания окислительно-восстановительных реакций установлено, что время выделения газообразного агента зависит от интенсивности гидратации вяжущего. Поэтому для предотвращения каналообразования на контакте обсадной колонны и цементного раствора необходимо сократить сроки схватывания последнего в скважине.

Потенциал газовыделения буровых растворов зависит от химического состава, pH, типа стабилизаторов и материала труб. При обработке промывочных жидкостей производными целлюлозы перенапряжение выделения водорода (дополнительный потенциал, сверх стационарного) для сплава Д16Т и стали марки 40ХН может изменяться от –200 до 1000 мВ. Увеличение pH раствора приводит к снижению потенциала газовыделения, а при pH = 11 на поверхности легкосплавных труб самопроизвольно происходит реакция по схеме:

$$2Al + 2NaOH + 6H_2O = 3H_2 + 2Na[Al(OH)_4] .$$

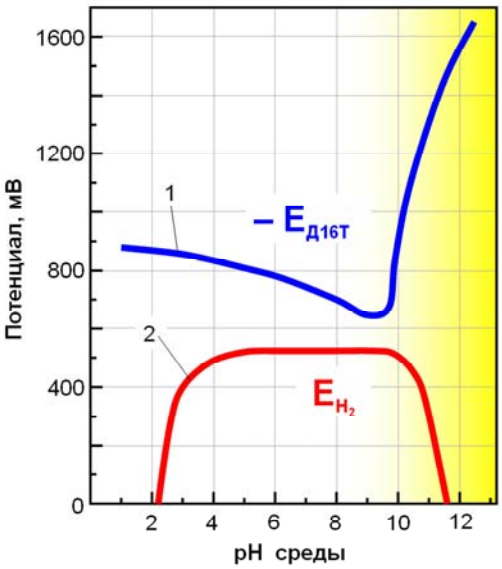


Рис. 3.4. Зависимости потенциалов от pH среды: *1* – стационарный электродный потенциал сплава Д16Т, *2* – перенапряжение выделения водорода на сплаве Д16Т.

На рис. 3.4 показано влияние pH водного раствора на перенапряжение выделения водорода для сплава Д16Т, а также зависимость стационарного электродного потенциала сплава Д16Т от pH среды. Как видно из рисунка, при pH>10 возникают условия для самопроизвольного протекания окислительно-восстановительной реак-

ции по указанной выше схеме.

Такие случаи известны в практике бурения. Аналогичная картина наблюдается при цементировании через легкосплавные бурильные трубы зон обвалов, поглощений, водопроявлений и при установке цементных мостов в скважинах. Здесь водород может получаться по следующей схеме:

$$2Al + Ca(OH)_2 + 2H_2O = 3H_2 + Ca(AlO_2)_2 ,$$

что приводит к осложнениям различного рода.

Таким образом, окислительно-восстановительные процессы характеризуют электронный обмен между окружающей средой, буровыми и тампонажными растворами и являются мерой их химической активности. По ОВП промывочных жидкостей можно судить о смене пластов в бурящихся скважинах, а по ОВП тампонажных растворов – о процессах гидратации вяжущих в затрубном пространстве. С электронным обменом связано восстановление водорода на бурильных и обсадных трубах в процессе электролитического разложения воды. Это может быть причиной нефтегазоводопроявлений, межпластовых перетоков, понижения прочности сцепления цементного камня с обсадной колонной и обводнения продуктивных горизонтов. Большинство этих осложнений при бурении и креплении скважин можно предотвратить, если произвести специальную химическую обработку буровых и тампонажных растворов, используя данные специальных исследований по влиянию реагентов на величины электродных потенциалов.

3.3 О скорости окислительно-восстановительных реакций в скважине

Скорость окислительно-восстановительных реакций зависит от многих параметров, среди которых можно выделить величины электрических потенциалов горных пород и труб, перенапряжения конкретных химических реакций, температуру, давление, индивидуальные химические свойства реагирующих материалов и другие.

Зависимость электродного потенциала металла от концентрации, химического состава электролита и температуры выражается уравнением Нернста [61]:

$$E = E_0 - \frac{RT}{LF} \ln \frac{C_i}{K_s}, \qquad (3.1)$$

где E – э.д.с. электрода, В; E_0 – нормальный окислительно-восстановительный потенциал относительно водородного электрода сравнения, В; R – газовая постоянная, кулон/г·ион; T – абсолютная температура, К; L – валентность катиона; F – число Фарадея, кулон/г·ион; C_i – концентрация ионов в растворе электролита, г·ион/л; K_s – константа Нернста, характеризующая поверхностную растворимость металла электрода в чистой воде, г·ион/л.

По данным [56], при повышении температуры с 20 до 80ºС электродный потенциал сплава Д16Т повышается на 60-100 мВ. Более существенный вклад в рост значения потенциала вносит pH среды. График зависимости стационарного электродного потенциала сплава Д16Т от pH раствора приведен на рис. 3.4.

С другой стороны, влияние температуры сказывается на чистом химизме процесса – величинах констант скорости реакций, которые можно оценить по уравнению Аррениуса [62]:

$$K = A \cdot e^{-\frac{E}{RT}}, \qquad (3.2)$$

где K – константа скорости химической реакции, E – энергия активации, R – газовая постоянная, T – абсолютная температура.

С использованием указанных формул в первом приближении можно сказать, что при переходе от лабораторных поверхностных условий к скважинным следует ожидать увеличения скорости протекания окислительно-восстановительных реакций. Ввиду сложности химического состава участников окислительно-восстановительного процесса в скважине, дать точную оценку величины скорости реакции не представляется возможным. Но по весьма приближенным и упрощенным расчетам можно увидеть, что скорость ОВР в скважине с температурой порядка 70-80°С может возрасти в 7-10 раз по сравнению со стандартными условиями проведения опыта (20°С). Эффект оценивался по увеличению температуры и повышению электродных потенциалов в скважинных условиях (трибополяризация обсадной колонны и др.).

3.4 Экспериментальная часть

Несмотря на огромное разнообразие средств контроля различных физико-химических процессов, наиболее надёжные результаты в случае сложной системы можно получить только при помощи натурного эксперимента на образцах (моделях). В настоящем разделе изложены результаты изучения процессов каналообразования на натурных моделях [63].

3.4.1 *Постановка эксперимента и начальные цели*

Идея изучения каналообразования в цементном растворе-камне на границе с элементами оснастки обсадных колонн возникла в ходе исследования эффективности технологии разобщения пластов с аномально низким пластовым давлением [64, 65]. В компаниях «РИНКО-АЛЬЯНС» и «ЛУКОЙЛ-Коми» совместно разрабатывалась технология применения пеноцементных растворов в условиях поглощения на Усинском месторождении. И.Р. Василенко предложил использовать новое техническое средство – биметаллические кольца, устанавливаемые на обсадную колонну с целью создания дополнительного гидравлического сопротивления седиментации частиц цемента сразу после остановки прокачки. Предположительно, концентрация частиц цемента над такими кольцами должна возрастать на первых этапах схватывания цементного раствора, что должно обеспечить гарантию наличия плотного цементного стакана в затрубном пространстве.

Материал колец выбирался по двум соображениям. Во-первых, геологический разрез Усинского месторождения богат высокоминерализованными коррозионноактивными водами. При растрескивании цементного камня в процессе длительной эксплуатации скважины пластовые воды контактируют с обсадной колонной. С целью снижения коррозии обсадной колонны, желательно, чтобы материал колец-центраторов выполнял роль электрохимической защиты (здесь уместны алюминий, цинк и другие щелочноземельные металлы). Во-вторых, материал колец должен быть достаточно дешевым, кольца должны быть технологичными в изготовлении на имеющемся у компании оборудовании. Перечисленным требованиям соответствует

сплав Д16Т, достаточно широко применяемый в нефтепромысловой практике. Таким образом, авторы [65] внедрили в практику вариант биметаллического центратора. Такой центратор состоит из двух частей: верхней – алюминиевый цилиндр и нижней – стальной цилиндр. Цилиндры соединяются между собой резьбой. Крепление такого элемента на обсадной колонне производится при помощи спиральных гвоздей. Возможно также точечное прикрепление нижнего цилиндра к обсадной колонне с помощью электросварки.

Целью исследования описанной технологии цементирования с биметаллическим кольцами-центраторами было изучение взаимодействия колец с различными тампонажными растворами, а также оценка качества цементного камня в местах установки и над кольцами. Отдельное место в исследованиях технологии цементирования с установкой биметаллических колец занимали модели с пеноцементами. Пеноцементы в сочетании с сопутствующими технологическими приёмами являются единственным на сегодняшний день средством качественного разобщения геологического разреза в условиях интенсивного поглощения скважинных жидкостей отдельными горизонтами. Однако стабильность пеноцемента как дисперсной системы в скважинных условиях изучена слабо, хотя и является главным фактором, влияющим на качество процесса.

В лаборатории ООО «РИНКО АЛЬЯНС» эксперименты проводились на натурных моделях (см. ниже), представляющих собой миниатюрные «скважины». Длина моделей достигала 3-5 м.

В ходе эксперимента было обнаружено [64], что тампонажных раствор обычной рецептуры активно взаимодействует с дюралевым кольцом, установленным на модели обсадной колонны. В результате такого взаимодействия выделяется водород, который служит источником формирования пустот и протяженных каналов в цементном стакане. Данный факт не был подробно изучен и обсужден в рамках исследования [64], поскольку фирменные рецептуры тампонажных растворов ООО «РИНКО АЛЬЯНС» содержали реагенты, пассивирующие окислительно-восстановительную реакцию восстановления водорода на сплаве Д16Т. Надобность в подробном исследовании обнаруженного эффекта отсутствовала.

Однако, личный опыт работы автора диссертации помог обнаружить область, где исследование обозначенного вопроса имеет важное значение [63]. В частности, на многих площадях Надым-Пур-Тазовской нефтегазоносной провинции при заканчивании скважины цементируемым хвостовиком используют жесткие центраторы, изготовленные из сплава Д16Т. Такие центраторы в целях экономии зачастую изготавливают непосредственно на имеющихся у буровой компании технологических площадях. Для их изготовления подходят отработанные легкосплавные бурильные трубы, которые легко поддаются резке и фрезерованию.

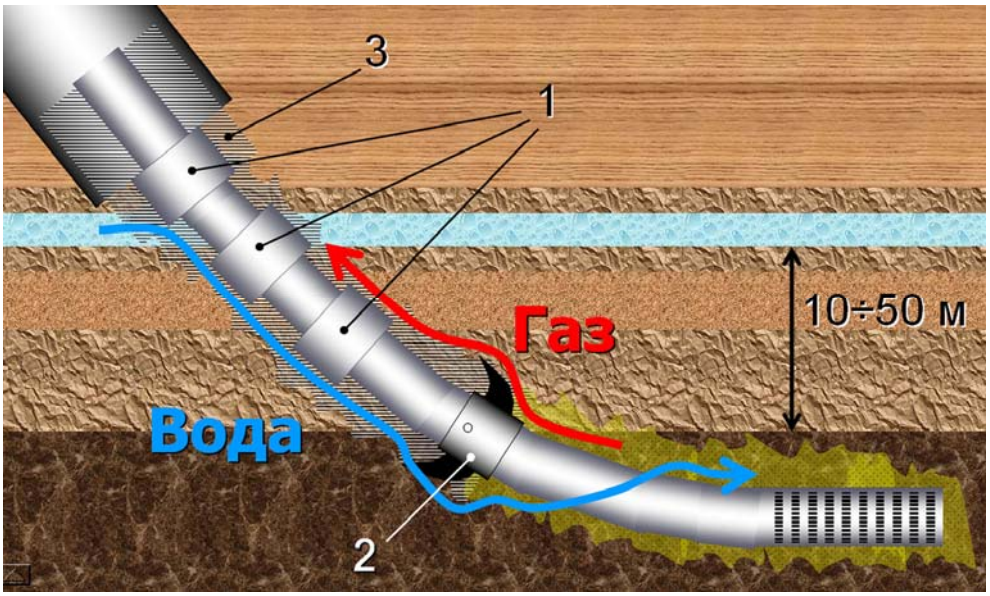


Рис. 3.5. Типичная схема установки и крепления хвостовиков на месторождениях Надым-Пур-Тазовской нефтегазоносной провинции: *1* – жесткие дюралевые центраторы хвостовика; *2* – пакер-муфта ПДМ; *3* – цементный камень.

По распространенной технологии (рис. 3.5), эксплуатационную обсадную колонну спускают до глубины на 30-50 м выше кровли продуктивного пласта. Зенитный угол оси скважины в этой точке может превышать 60°. После цементирования обсадной колонны производят бурение под хвостовик (донабор зенитного угла и выход на горизонталь). Затем в скважину спускают хвостовик, состоящий из двух частей. Нижняя часть составлена из труб-фильтров и не цементируется. Верхняя часть состоит из сплошных обсадных труб, на каждой из которых устанавливают по 1-2 жестких центратора. Цель установки центраторов – отцентровка обсадной колонны в стволе скважины. Между секциями хвостовика устанавливают манжетную

муфту-клапан для того, чтобы предотвратить заполнение цементным раствором нижней секции хвостовика. В процессе цементирования, после срабатывания клапана, цементный раствор поступает в заколонное пространство выше манжетной муфты и поднимается до головы хвостовика в эксплуатационной колонне.

Как обозначено выше, длина интервала цементирования в таком случае невысока. В связи с этим, при ненадлежащем качестве цементирования возникают высокие риски, связанные с возможностью осуществления межпластовых перетоков в заколонном пространстве скважины. При этом, в случае нефтяного пласта при снижении давления в процессе освоения или разработки по каналу в цементном стакане на забой скважины может поступать вода из вышележащих пропластков. В случае газового месторождения, напротив, газ из продуктивной толщи может мигрировать в вышележащие пласты с меньшим пластовым давлением (рис. 3.5). Для существенного снижения описанных рисков необходима полная уверенность в качестве (герметичности) цементного стакана в интервале цементирования.

Обнаруженные автором эффекты взаимодействия дюралевых центраторов с цементным раствором, очевидно, могут оказывать ощутимое влияние на качество цементного камня в заколонном пространстве скважин, цементируемых по описанной технологии. Ввиду актуальности вопроса, автором были продолжены исследования, результаты которых приведены в следующих разделах.

3.4.2 *Оборудование и материалы*

При осуществлении экспериментов использованы следующие материалы:

1) портландцементы ПЦ 100 (G), ПЦ 400-Д0,
2) тампонажная смесь «Карбон-Био»® (продукт ООО «РИНКО АЛЬЯНС»),
3) неонол,
4) трубы пластиковые диаметром 50 мм,
5) трубы стальные газовые диаметром 25 мм и 32 мм,
6) алюминиевая проволока и дюралевый прокат из сплава Д16Т.

Приготовление растворов и контроль технологических и физико-химических свойств оценивали и производили с помощью следующего оборудования:

1) вискозиметр ВСН-3 (рис. 3.6). С прибора снимались прямые показания при скорости вращения φ внутреннего цилиндра 300 и 600 об./мин. Величины пластической вязкости $\eta_{пл}$, эффективной вязкости $\eta_{эф}$ и динамического напряжения сдвига τ_0 (в дПа) исследуемого тампонажного раствора вычисляли по следующим формулам:

$$\eta_{пл} = \varphi_{600} - \varphi_{300}, \quad (3.3)$$

$$\eta_{эф} = \tfrac{1}{2}\varphi_{600}, \quad (3.4)$$

$$\tau_0 = 0{,}3 \cdot (\varphi_{300} - \eta_{пл}). \quad (3.5)$$

Рис. 3.6. Вискозиметр ВСН-3.

Рис. 3.7. Прибор для определения статического напряжения сдвига раствора СНС-2.

2) Прибор для определения статического напряжения сдвига раствора СНС-2 (рис. 3.7). Для проведения измерений нить прибора была откалибрована по

стандартной методике, коэффициент нити составил k = 0,332. Величины статического напряжения сдвига раствора за 1 и 10 мин. вычисляли по формуле:

$$\theta_{1(10)} = k \cdot \alpha, \qquad (3.6)$$

где α – максимальный угол поворота внутреннего цилиндра прибора до разрушения структуры цементного раствора.

3) Ареометр АГ-3 ПП для измерения плотности цементного раствора.

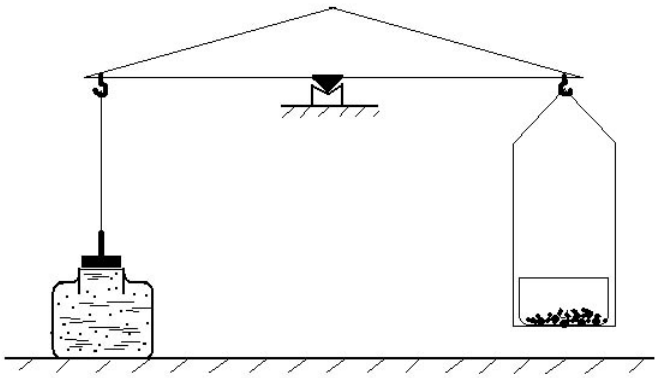


Рис. 3.8. Схема прибора для измерения адгезии цементного теста к металлу.

Рис. 3.9. Аналитические весы Gdansk ZP.

4) Аптечные весы для определения величины удельной адгезии цементного теста к металлу (рис. 3.8). С целью проведения измерений, аптечные весы были изменены. Вместо чаши для образца на одно из плеч подвешивался стальной образец, нижний торец которого имел плоскую форму и перед каждым измерением зачищался. Под стальной образец помещалась специальная стальная емкость с цементным тестом. Образец приводили в соприкосновение с поверхностью цементного теста и уравновешивали весы. Затем, на чашу весов малыми порциями добавляли свинцовую дробь до отрыва стального образца от поверхности цементного теста. Полученную навеску дроби взвешивали на аналитических весах. Величину адгезии A в кг/м^2 вычисляли по формуле:

$$A = \frac{m}{S}, \qquad (3.7)$$

где m – масса навески дроби, кг; S – площадь нижней поверхности стального образца, м^2.

5) Весы аналитические CAS ME-410. Абсолютная погрешность 10^{-3} г.
6) Весы аналитические Gdansk ZP (рис. 3.9). Абсолютная погрешность 10^{-5} г.
7) Дрель электрическая и пропеллерная мешалка для приготовления цементного раствора и пеноцемента.

3.4.3 *Экспериментальная модель*

Схема установки для моделирования процесса цементирования представлена на рис. 3.10. Пластиковую трубу – модель стенок скважины – надежно герметизировали с нижнего конца и спускали в «сухую» скважину, пробуренную в лаборатории специально для подобного рода экспериментов.

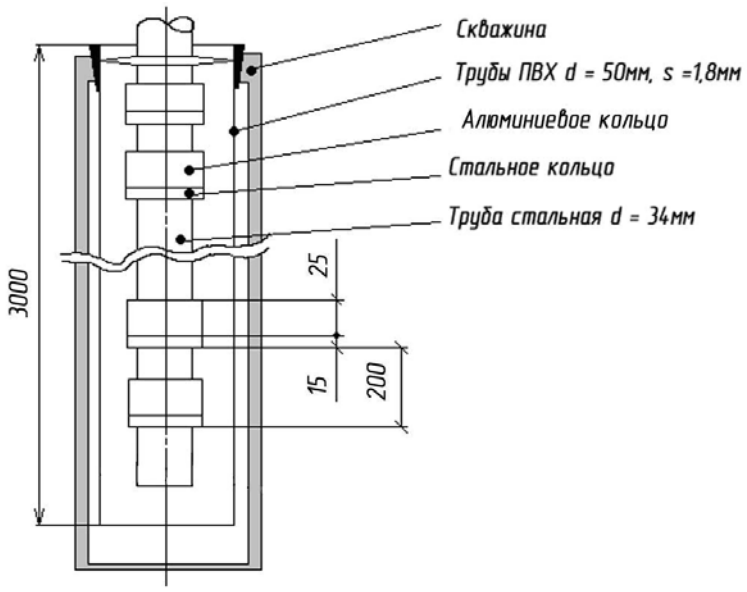


Рис. 3.10. Установка для моделирования процесса цементирования.

Затем в пластиковую трубу заливали необходимое количество цементного раствора и спускали стальную трубу меньшего диаметра с установленными на ней

стальными и алюминиевыми кольцами. Спуск стальной трубы в пластиковую производился медленно и с вращением. Всего было изготовлено 5 моделей. Их длина варьировалась в диапазоне 2,8–5,0 метров.

По истечении времени ожидания застывания цементного раствора (минимум 1 сутки) модель извлекалась из скважины. Пластиковую трубу разрезали ножом. С целью изучения структуры получившегося цементного камня распиливали модели вдоль по всей длине при помощи циркулярной электропилы.

3.4.4 *Результаты экспериментов*

В ходе экспериментов с моделями скважин параллельно были оценены основные технологические и физико-химические параметры цементных растворов. Водоцементное отношение поддерживалось на уровне 0,5. В табл. 3.1 показаны данные только по цементному раствору стандартной рецептуры, которые затем и использовались при выполнении расчётов.

Таблица 3.1

Свойства тампонажного раствора

Тип раствора	№ модели	ρ, кг/м^3	η, мПа·с	$\eta_{эф}$, мПа·с	τ, дПа	θ, дПа	A, кг/м^2
1	2	3	4	5	6	7	8
ПЦ 400 Д0	1, 2	1860	58	80,5	135	48	12,4

Данные по фирменным тампонажным смесям «Карбон-Био» и пеноцементам можно уточнить в отчёте [64] с разрешения правообладателя информации – компании «РИНКО АЛЬЯНС».

Как упомянуто выше, спустя сутки после проведения заливки модель была вскрыта. Уже первичный осмотр не распиленной модели показал наличие пустотелых каналов по всей длине (рис. 3.11 *а*, *б*). Каналы имели продолговатую форму и были расположены вдоль вертикальной оси модели (рис. 11 *в*). Седиментационных каналов, в том числе под установленными кольцами в рассматриваемой модели обнаружено не было.

а *б* *в*

Рис. 3.11. Пустотелые каналы по всей длине модели.

Отмечено, что каждый канал начинался снизу от алюминиевого кольца. Каналы были не только направлены вертикально, они также развивались по спирали вокруг модели обсадной трубы (рис. 3.12 *а*). Как правило, вблизи алюминиевых колец каналы имели больший диаметр, чем в верхней части. В непосредственной близости от колец, сверху, наблюдались пустоты шарообразной формы (рис. 3.12 *б*).

Длина каналов в среднем составляла 12–15 см и достигала 20 см в отдельных случаях. Диаметр каналов был непостоянным по длине. Максимальный диаметр канала наблюдался вблизи алюминиевого кольца и составлял 6–7 мм. В среднем по длине канала диаметр составлял 5 мм.

а *б* *в*

Рис. 3.12. Образование каналов непосредственно в месте установки алюминиевых колец.

Непосредственно напротив дюралевого кольца цементный камень имел рыхлую и пористую структуру. Кроме того, через цемент проступали белые продукты реакции цементного раствора с алюминием колец (предположительно, алюмокомплексы) – см. рис. 3.12 *в*.

По натурным моделям был рассчитан средний объём одного канала (геометрический расчет). Объём «среднего» канала, приходящегося на 1 алюминиевый центратор составил $V_{мод}$=3,6·10^{-5} м^3.

Факт образования каналов непосредственно вблизи алюминиевых колец потребовал объяснения. Первоначально, ещё при проведении экспериментов в лаборатории ООО «РИНКО АЛЬЯНС», было выдвинуто оказавшееся впоследствии верным предположение об окислении алюминия в среде цементного раствора. Хотя алюминий и покрыт инертной оксидной плёнкой, в цементном растворе он может быть подвергнут химическому воздействию. Здесь сказываются и механические повреждения алюминиевых центраторов в процессе спуска и прокачки тампонажного раствора, так и среда самого цементного раствора.

Как известно из курса общей химии [66], в щелочной среде (а цементный раствор в избытке содержит ионы OH^-) алюминий проявляет кислотные свойства и образует алюмокомплексы. Окисление алюминия сопровождается выделением водорода. При этом наиболее вероятна следующая реакция:

$$2Al + 6H_2O + 6OH^- = 3H_2\uparrow + 2[Al(OH)_6]^{3-} .$$

При условии очистки поверхности алюминия (что действительно происходит при спуске обсадной колонны в скважину, трении её о стенки) алюминий энергично взаимодействует с водой и при нейтральном pH:

$$2Al + 6H_2O = 2Al(OH)_3\downarrow + 3H_2\uparrow .$$

В свою очередь, образовавшиеся комплексы и гидрооксид полимеризуются с образованием многоядерных комплексов, гидролизуются, тем самым, отбирая на се-

бя воду из цементного раствора. При кристаллизации из щелочных растворов алюминаты (в частности, $Ca_3[Al(OH)_6]_2$ и алюминаты других поливалентных катионов) сохраняют свойства гидроксосоединений и не подвергаются дегидратации. Это значит, что продукты взаимодействия цементного теста с алюминиевым протекторным кольцом нерастворимы, вода в ходе реакции связывается.

Для подтверждения сделанных выводов были проведены дополнительные эксперименты на кафедре физики РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина. Изучали взаимодействие цементного раствора, приготовленного из цемента марки «*G*» (В/Ц=0,5), с образцом, изготовленным из сплава Д16Т. Образец сплава помещался в приготовленный цементный раствор. После выжидания затвердевания цемента полученный камень раскалывался. Оценивали изменение поверхности дюралевого образца и потерю массы, пошедшей на взаимодействие с водой цементного раствора. Водородный показатель приготовленного цементного раствора составил pH=11.

При выполнении эксперимента было зафиксировано, что уже через 1–2 минуты после погружения образца в цементный раствор, на поверхности раствора начала появляться пена. По центру сосуда начали появляться газовые пузырьки. Спустя сутки после начала опыта в затвердевшем цементном камне были обнаружены каналы, исходящие с поверхности дюралевого образца.

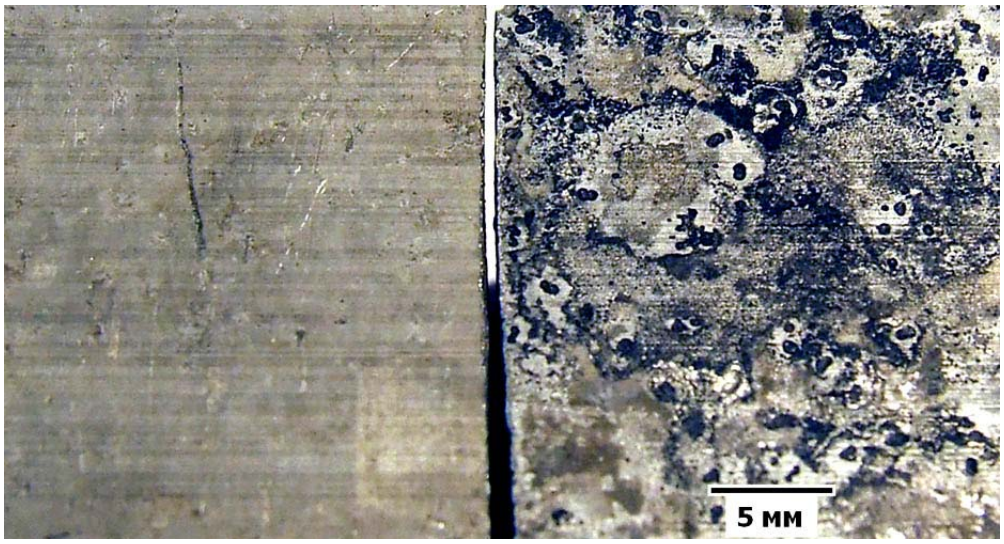


Рис. 3.13. Изменение поверхности дюралевого образца до реакции (слева) и после (справа). Видны следы общей и точечной коррозии.

После аккуратной очистки дюралевого образца от продуктов взаимодействия с цементным раствором и от самого цемента образец взвешивался на аналитических весах Gdansk ZP, имеющих абсолютную погрешность 10^{-5} г. Потеря массы образца составила 0,4824 г.

Поверхность прореагировавшего образца, судя по визуальному осмотру, была подвержена как общей, так и точечной коррозии (рис. 3.13). Узнав массу прореагировавшего алюминия по результатам многократного взвешивания, появилась возможность оценить количество выделившегося водорода с поверхности образца.

Для оценки объёма выделившегося водорода была принята следующая схема реакции:

$$2Al + 9H_2O + 3CaO = 3H_2 + Ca_3[Al(OH)_6]_2 .$$

Расчёт по приведенной схеме реакции показал, что с дюралевого образца в цементе при стандартных условиях выделилось 597 см^3 водорода. Сопоставив полученный объем водорода с объемом, рассчитанным по натурной модели, получили расхождение результатов на 12%. Это, в свою очередь, значит, что в натурной модели преимущественный вклад в газообразование вносило взаимодействие именно алюминиевых колец с цементным раствором.

С учетом целей дополнительных экспериментов (см. раздел 3.4.1), представляется важным оценить возможность формирования протяженных каналов в цементном камне в скважинных условиях. Для этого необходимо произвести пересчёт объемов продуктов реакции к пластовым давлению и температуре, оценить объём выделившегося водорода в скважинных условиях и произвести гидравлический расчёт возможной скорости подъёма пузырька по заколонному пространству.

3.4.5 *Гидравлический расчёт скорости подъёма пузырька водорода в цементном растворе*

Зададимся следующей схемой формирования канала в цементном камне (рис. 3.14). Пузырёк газа формируется непосредственно у дюралевого центрирующего

элемента. После преодоления сил поверхностного натяжения пузырек отрывается от поверхности центратора и начинает подниматься по заколонному пространству. При этом за пузырьком может оставаться канал, поддерживаемый давлением продуктов продолжающейся химической реакции (давлением продолжающего выделяться водорода).

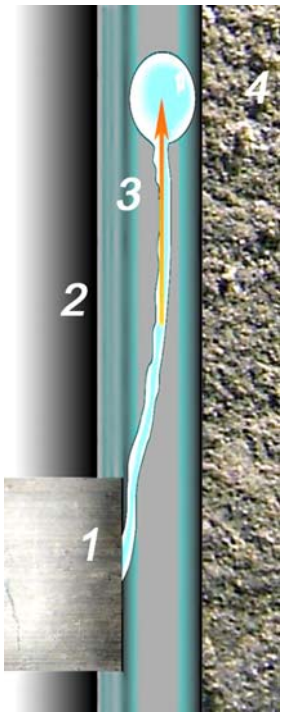


Рис. 3.14. Схема формирования канала в цементном камне: *1* – центратор из сплава Д16Т, *2* – обсадная колонна, *3* – цементный раствор, *4* – стенка скважины.

Для проведения расчёта скорости подъёма пузырька водорода в цементном растворе в реальных скважинных условиях необходимо оценить объём газа, который может выделиться с центратора при давлении, соответствующем гидростатическому давлению столба цементного раствора на глубине установки центраторов.

Сначала оценим, какой объем водорода выделяется с единицы поверхности алюминиевого центратора

$$v_{уд} = \frac{V_{мод}}{S_{мод}} = \frac{V_{мод}}{\pi d_{ц.мод} h_{ц.мод}} = \frac{3{,}6 \cdot 10^{-5}}{3{,}1415 \cdot 0{,}04 \cdot 0{,}025} = 1{,}15 \cdot 10^{-2}\, м^3 / м^2 .$$

Площадь наружной поверхности реального центратора из сплава Д16Т для обсадной колонны диаметром 168 мм составляет (по типу центраторов ЦПС ОАО «Самарские горизонты»)

$$S_0 = \pi d_ц h_ц = 3{,}1415 \cdot 0{,}205 \cdot 0{,}305 = 1{,}96 \cdot 10^{-1} м^2 .$$

Таким образом, с реального центратора выделится следующий объем водорода:

$$V_0 = S_0 v_{уд} = 1{,}96 \cdot 10^{-1} \cdot 1{,}15 \cdot 10^{-2} = 2{,}25 \cdot 10^{-3} м^3 .$$

Приведем полученную величину к скважинному давлению на глубине Н=2450м (типичная глубина для Надым-Пур-Тазовской нефтегазоносной провинции). Следует отметить, что цементирование хвостовиков на таких глубинах производят с подъёмом цемента только на 50 м выше башмака предыдущей колонны. Таким образом, гидростатическое давление на глубине установки центратора будет складываться из давления столба цементного раствора (2450-2350м) и давления столба бурового раствора ($\rho_{б.р.}$=1070 кг/м^3), заполняющего остальной ствол скважины (2350-0 м):

$$P_1 = (2450 - 2350) \cdot 9{,}81 \cdot 1860 + (2350 - 0) \cdot 9{,}81 \cdot 1070 = 26{,}4 МПа .$$

Воспользуемся уравнением Менделеева – Клапейрона для вычисления объема водорода в скважинных условиях. Учтем, что на глубинах порядка 2500 м температура пород в Надым-Пур-Тазовской нефтегазоносной провинции составляет приблизительно 70°С (343 К).

$$V_{H_2} = \frac{P_0 V_0}{T_0} \cdot \frac{T_1}{P_1} = \frac{0{,}101 \cdot 2{,}25 \cdot 10^{-3}}{293} \cdot \frac{343}{26{,}4} = 1{,}01 \cdot 10^{-5} м^3 .$$

Следует подчеркнуть, что полученная величина является сильно *заниженной*, поскольку при расчетах нами не учитывалось увеличение скорости реакции восстановления водорода с ростом температуры. Константа скорости реакции, согласно уравнению Аррениуса, экспоненциально зависит от абсолютной температуры. Кроме того, в реальной скважине на увеличение скорости реакции влияет поляризация обсадной колонны (трибополяризация) и естественное электрическое поле в скважине. На скорость реакции могут повлиять и механические повреждения дюралевых центрирующих элементов в процессе спуска колонны в скважину. В первом приближении, с уверенностью можно сказать, что рассчитанный выше объём водорода занижен в несколько раз.

Для оценок будем использовать полученную в эксперименте *заниженную величину* объёма.

Рассчитанное значение объёма водорода в скважинных условиях позволяет предполагать формирование протяженных каналов в цементном камне. По приближенным геометрическим расчетам, диаметр таких каналов (пустот) может достигать $d^*=(6V_{H_2}/\pi)^{1/3}=2{,}7\cdot10^{-2}$ м, длина канала диаметром 5 мм может достигать нескольких метров.

Оценив диапазон диаметров пузырька водорода (до 27 мм по приведенной выше минимальной оценке), можем перейти непосредственно к гидравлическому расчету. Оценим скорость подъёма и высоту подъёма пузырька в цементном растворе до схватывания. Будем исходить из предположения о том, что цементный раствор является степенной жидкостью. Примем параметры раствора равными измеренным в настоящем эксперименте [64]: показатель нелинейности n = 0,644; показатель консистенции K = 812.

Оценку скорости произведем по формуле для сферической частицы, поднимающейся в степенной жидкости при *ламинарном* режиме обтекания [67]:

$$v=\frac{1}{3}\left[\frac{d\left(\rho_{ц.р.}-\rho_{H_2}\right)g}{6K}\right]^{1/n}d\ .$$

Данные расчёта удобно представить в графической форме. На рис. 3.15 показан график зависимости скорости подъёма газового пузырька от диаметра пузырька.

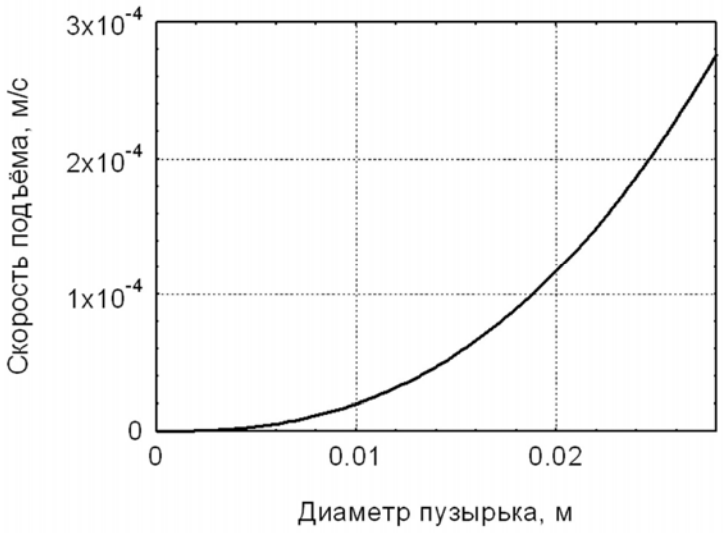


Рис. 3.15. Зависимость скорости подъёма пузырька водорода от диаметра (по степенной модели).

Для того чтобы сделать приближённую оценку длины газового канала в цементном камне, необходимо задаться временем окончательного схватывания цементного раствора. Приняв время схватывания равным 2 час, можем получить зависимость длины пути пузырька (длины канала) от его диаметра (рис. 3.16).

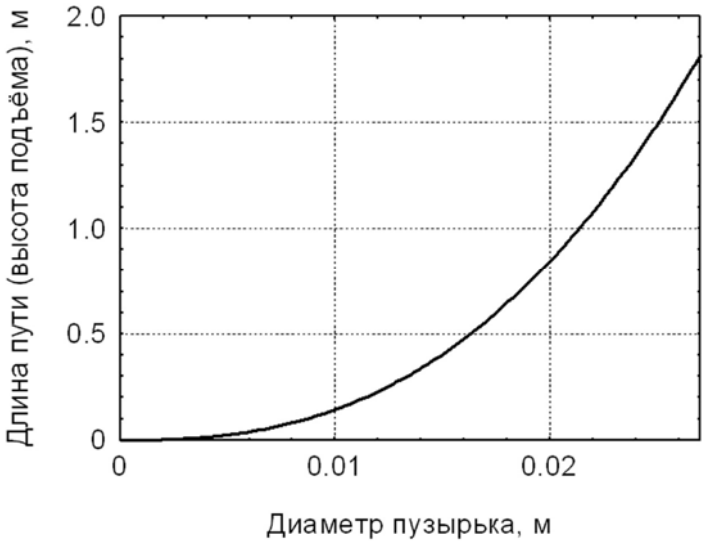


Рис. 3.16. Зависимость высоты подъема пузырька водорода от диаметра пузырька.

Таким образом, расчёты по заниженным оценкам показали возможность формирования в скважинных условиях каналов длиной до 2 метров. С учётом перечисленных выше факторов, повышающих скорость реакции выделения водорода, длина газовых каналов в цементном растворе может возрасти в несколько раз. Безусловно, критической будет длина канала, равная расстоянию между муфтами (либо центраторами) обсадной колонны. В таком случае образуется сплошной канал вдоль всего цементируемого интервала. Несмотря на то, что расчетная длина оказалась меньше критической, само по себе образование двухметрового канала является фактором, понижающим прочность цементного камня и создающим возможность контакта пластовых флюидов с обсадной колонной.

3.4.6 *Способы предотвращения локального газообразования на границе цементный раствор – обсадная колонна*

Исключить возможность образования каналов на границе цементный раствор – обсадная колонна, очевидно, можно двумя способами. Во-первых, можно заменить материал элементов оснастки обсадных колонн, или попросту оснащать колонну центраторами заводского изготовления, которые делают либо из стали, либо покрывают эмалевыми покрытиями. Во-вторых, можно обработать цементный раствор реагентами, понижающими электродный потенциал обсадной колонны. К таким реагентам, в частности, относится оксиэтилированная целлюлоза (ОЭЦ). Другим вариантом химической обработки цементного раствора могут служить реагенты, понижающие проницаемость цементного теста на всех стадиях схватывания и твердения. Здесь можно привести пример последней разработки компании Halliburton – реагент ZoneSeal™ [68].

* * *

Таким образом, в настоящей главе дана оценка важности учета электрохимических факторов при проектировании и осуществлении конкретных технологий строительства скважины.

В частности, применительно к процессу цементирования, показана необходимость учета электрохимического фактора при выборе материала элементов оснастки обсадных колонн и рецептуры тампонажного раствора.

Приведены экспериментальные данные, свидетельствующие о возможности формирования в заколонном пространстве скважины протяженных каналов на стадии схватывания и твердения цементного раствора. Приведен расчет возможной длины таких каналов.

В заключительной части перечислены возможные способы предотвращения локального газообразования на границе цементный раствор – обсадная колонна.

Заключение

В работе раскрыты основные физические принципы выбранных автором методов исследований. В каждой главе приведен обзор отечественной и иностранной литературы по теме. Показан рост интереса как ученых, так и промысловых исследователей к развитию физико-химических методов контроля производственных процессов.

В результате исследований 1) были установлены оптимальные и экологически безопасные концентрации ПАВ Нефтенол ГФ и Нефтенол К в растворах для вскрытия и обработок продуктивного пласта, построены фазовые диаграммы реагентов в координатах *T–C*; 2) была отработана технология проведения лабораторного анализа глинистых буровых растворов на водной основе методом фотоколориметрии на присутствие следов нефти или газового конденсата; 3) была выявлена несовместимость цементных растворов стандартной рецептуры с элементами оснастки обсадных колонн, изготовленных из сплава Д16Т, приводящая к возникновению каналов в цементном камне, проведен гидравлический расчет возможной скорость подъема пузырьков водорода по затрубному пространству скважины.

Степень внедрения – результаты исследований совместимости цементного раствора и элементов оснастки обсадных колонн использованы при проектировании и планировании работ по креплению хвостовиков на бурящихся скважинах ООО «Роснефть-Пурнефтегаз».

Эффективность физико-химических методов контроля процессов строительства скважин определяется относительно невысокой стоимостью измерений, их высокой информативностью и достаточной надежностью.

Список использованной литературы

1. *Соловьёв Е.М.* Заканчивание скважин. – М.: Недра, 1979. – 303 с.
2. *Овнатанов Г.Т.* Вскрытие и обработка пласта. – М.: Недра, 1970. – 312 с.
3. *Амиян В.А.* Повышение производительности скважин. – М.: Гостоптехиздат, 1961. – 304 с.
4. Материалы Всероссийской научно-практической конференции «Разработка, производство и применение химических реагентов для нефтяной и газовой промышленности». – М.: ООО «Интерконтакт Наука», 2002. – 278 с.
5. *Бабалян Г.А., Кравченко И.И., Мархасин И.Л., Рудаков Г.В.* Физико-химические основы применения поверхностно-активных веществ при разработке нефтяных пластов. – М.: Гостоптехиздат, 1962. – 284 с.
6. *J.A. Padrón, R. Carrasco, R.F. Pellón, J. Pharm.* Pharmaceut. Sci., 2002, v. 5 (3): 258–259.
7. *Иоффе Б.В.* Рефрактометрические методы химии. – Л.: Химия, 1974. – 400 с.
8. Поверхностно-активные вещества: Справочник / *Абрамзон А.А., Бочаров В.В., Гаевой Г.М. и др.*; под ред. А.А. Абрамзона и Г.М. Гаевого. – Л.: Химия, 1979. – 376 с.
9. ГОСТ Р Скважины нефтяные и газовые. Правила геолого-технологических исследований (проект, 1 редакция). М., ИПК Изд-во стандартов, 2006. – 31 с.
10. *Левицкий А.З.* Геолого-технические исследования на стадии заканчивания скважин. – М.: РГУ нефти и газа, 2005. – 76 с.
11. *Клименков В.Г., Борзенко А.Г.* Определение полициклических ароматических углеводородов в воде на основе многокомпонентного анализа флуориметрических данных // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. Т. 46. № 6. С. 392-394.
12. *Jones, C.M.; Erlod, L.W.* US Patent Application Publication No. US 2006/0142955 A1. In Situ Optical Computation Fluid Analysis System and Method. June 29, 2006.
13. *DiFoggio, R.; Walkow, A.; Bergren, P.; Perez, L.* US Patent No. US 7,016,026 B2. Method and Apparatus for a Downhole Refractometer and Attenuated Reflectance Spectrometer. March 21, 2006.

14. *DiFoggio, R.; Pohl, B.* US Patent Application Publication No. 2006/0236758 A1. Method and Apparatus for Estimating of Fluid Contamination Downhole. October 26, 2006.
15. *Venkataramanan, L.; Mullins, O.C.; Vasques, R.R.* US Patent Application Publication No. US 2006/0155472 A1. System and Methods of Deriving Differential Fluid Properties of Downhole Fluids. July 13, 2006.
16. *Venkataramanan, L.; Fujisawa, G.; Raghuraman, B.; Mullins, O.; Carnegie, A.; Vasques, R.; Dong, C.; Hsu, K.; O'Keefe, M.; Valero, H.-P.* European Patent No. EP 1686237 A1. System and Methods of Deriving Fluid Properties of Downhole Fluids and Uncertainty Thereof. 02.08.2006.
17. *Venkataramanan, L.; Fujisawa, G.; Raghuraman, B.; Mullins, O.; Carnegie, A.; Vasques, R.; Dong, C.; Hsu, K.; O'Keefe, M.; Valero, H.-P.* US Patent Application Publication No. US 2006/0155474 A1. System and Methods of Deriving Fluid Properties of Downhole Fluids and Uncertainty Thereof. July 13, 2006.
18. *Badry, R.; Fincher, D.; Mullins, O.; Schroeder, B.; Smits, T.* Downhole Optical Analisys of Formation Fluids. *Oilfield Review.* 1994, January: 21-28.
19. *Crombie, A.; Halford, F.; Hashem, M.; McNeil, R.; Melbourne, G.; Mullins, O.C.* Innovations in Wireline Fluid Sampling. *Oilfield Review*. 1998, Autumn: 26-41.
20. *DiFoggio, R.* US Patent Application Publication No. US 2005/0007583 A1. Method and Apparatus for a Tunable Diode Laser Spectrometer for Analysis of Hydrocarbon Samples. January 13, 2005.
21. *DiFoggio, R.; Walkow, A.; Bergren, P.* US Patent Application Publication No. US 2005/0018192 A1. Method and Apparatus for a High Resolution Downhole Spectrometer. January 27, 2005.
22. *DiFoggio, R.; Bergren, P.* US Patent Application Publication No. US 2005/0099618 A1. Method and Apparatus for a Downhole Spectrometer Based on Electronically Tunable Optical Filters. May 12, 2005.
23. *Raghuraman, B.; Holmes Goodwin, A.R.; Mullins, O.C.; Rabbito, P.A.; Jiang, L.; Jones, T.G.J.; Kurkijan, A.L.; Gustavson, G.H.* US Patent Application Publication

No. US 2006/0163467. Apparatus and Method for Analysing Downhole Water Chemistry. July 27, 2006.

24. *McNeil III, R.I.; Zeilinger, S.C.; Nicholson, J.W.* US Patent No. US 6,925,392 B2. Method for Measuring Fluid Chemistry in Drilling and Production Operations. August 2, 2005.

25. *Matz, G.; Schröder, W.; Kübler, U.* Field Method for the Detection of Total Petroleum Hydrocarbon in Water and Soil Samples // Proceedings of «The Fifth International Symposium on Field Analytical Methods for Hazardous Wastes and Toxic Chemicals», Las Vegas, USA, 1997: 283-289.

26. *Евдокимов И.Н., Лосев А.П.* Возможности оптических методов в системах контроля разработки нефтяных месторождения: Монография. – М.: Изд-во «НЕФТЬ и ГАЗ», 2007. – 228 с.

27. *Браун Д., Флойд А., Сейнзбери М.* Спектроскопия органических веществ: Пер. с англ. – М.: Мир, 1992. – 300 с.

28. *Борн М., Вольф Э.* Основы оптики. – М.: Наука, 1973. – 789с.

29. *Брукс Б.Т., Бурда С.Э., Куртц С.С., Шмерлинг Л.* Химия углеводородов нефти. Т. 1. Пер. с англ. – М.: ГНТИ нефтяной и горно-топливной литературы, 1958.

30. *Хатунцева Л.Н., Башилов А.В., Селезнев А.В., Чичаев В.В., Маньшев Д.А.* Флуоресценция окисленных водорастворимых компонентов нефтепродуктов // Вестник Московского университета, Серия Химия. 2004, 45(5): 333-338.

31. *Лугуманов М.Г., Махмутов Ш.Я., Ахметшин Р.М., Сидорович С.Н., Прокшин О.В.* Современные технологии и технические средства для информационного обеспечения процесса бурения скважин // В сб. Научно-технический вестник «Каротажник», выпуск 10-11. Тверь: Изд. АИС, 2005.

32. *Лукьянов Э.Е.* Создание новых технологий информационного обеспечения строительства нефтегазовых скважин - веление времени // В сб. Научно-технический вестник «Каротажник», выпуск 132-133. Тверь: Изд. АИС, 2005.

33. *Соколовский Э.В., Соловьев Г.Б., Тренчиков Ю.И.* Индикаторные методы изучения нефтегазоносных пластов. – М.: Недра, 1986. – 158 с.

34. *Шифрин К.С.* Рассеяние света в мутной среде. – М.-Л.: ГИТТЛ, 1951.

35. *Ляликов Ю.С.* Физико-химические методы анализа, 5 изд. – М.: Химия, 1974.
36. *Бугер П.* Оптический трактат о градации света. – Л.: Изд-во АН СССР, 1950. - 479 с.
37. *Вавилов С.И.* Библиография - Пьер Бугер. Опыт о градации света // Успехи физических наук. 1924, 4(2-3): 215-216.
38. *Гершунин А.А.* Избранные труды по фотометрии и светотехнике. – М.: ГИФМЛ, 1958. – 548 с.
39. *McNaught A. D., Wilkinson A.* IUPAC Compendium of Chemical Terminology. The Gold Book, 2nd ed. Oxford: Blackwell Science, 1997.
40. ИЮПАК. Номенклатурные правила ИЮПАК по химии. Т. 1, полутом 2. – М.: ВИНИТИ, 1979. – 659с.
41. *Левшин Л.В., Салецкий А.М.* Оптические методы исследования молекулярных систем. Ч. 1. Молекулярная спектроскопия. – М.: Изд-во МГУ, 1994. – 320с.
42. *Булатов М.И., Калинкин И.П.* Практическое руководство по фотометрическим методам анализа. 5-е изд. – Л.: Химия, 1986. – 432с.
43. Химический энциклопедический словарь / Ред. И.Л. Кнунянц. – М.: Советская энциклопедия, 1983. – 792 с.
44. *Фролов Ю.Г.* Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы. – М.: Химия, 1989. – 464 с.
45. *Евдокимов И.Н., Лосев А.П.* Реабилитация спектрофотометров Specord UV VIS в практике лабораторных исследований // Бурение и нефть. 2006. №12. С. 38-39.
46. *Девликамов В.В., Мархасин И.Л., Бабалян Г.А.* Оптические методы контроля за разработкой нефтяных месторождений. – М.: Недра, 1970. – 160 с.
47. *Бранд Дж., Эглинтон Г.* Применение спектроскопии в органической химии. – М.: Мир, 1967. – 280 с.
48. *Евдокимов И.Н., Лосев А.П.* Особенности анализа ассоциативных углеводородных сред. Применимость рефрактометрических методов // Химия и технология топлив и масел. 2007, №2. С. 38-41.

49. *Mullins, O.C.* Structures and Dynamics of Asphaltenes. – N.Y.: Springer, 1999. – 314 p.
50. The Limitations of Origin Determination. *Jewellery News Asia.* 2006, August: 52-62.
51. *Linke, C.; Möhler, O.; Veres, A.; Mohácsi, Á.; Bozóki, Z.; Szabó, G.; Schnaiter, M.* Optical Properties and Mineralogical Composition of Different Saharan Mineral Dust Samples: a Laboratory Study. *Atmos. Chem. Phys. Discuss.* 2006, 6: 2897-2922.
52. *Мирзаджанзаде А.Х., Мищевич В.И., Титков Н.И., Булатов А.И., Шерстнев Н.М.* Повышение качества цементирования нефтяных и газовых скважин. – М.: Недра, 1975.
53. *Булатов А.И.* Технология цементирования нефтяных и газовых скважин. – М.: Недра, 1973.
54. *Bonett, A.; Pafitis, D.* Getting to the Root of Gas Migration. Oilfield Review. 1996. Spring: 36-49.
55. *Backe, K.R.; Lile, O.B. et al.* Characterizing Curing-Cement Slurries by Permeability, Tensile Strength, and Shrinkage. SPE Drill. & Completion. 1999. No. 3. Vol. 14. Pp. 162-167.
56. *Серяков А.С., Мухин Л.К., Лубан В.З., Титоренко М.Х., Харив И.Ю.* Электрическая природа осложнений в скважинах и борьба с ними. – М.: Недра, 1980.
57. *Дорошенко В.И., Гольдштейн В.В., Сибирко И.А. и др.* О целесообразности определения окислительно-восстановительных свойств промывочных жидкостей при заканчивании нефтяных и газовых скважин // В кн. Техника и технология крепления скважин. Тр. ВНИИБТ. – М.: ВНИИБТ, 1974. С. 289-293.
58. *Верещака И.Г., Мухин Л.К., Скачков В.В. и др.* Исследование кинетики твердения вяжущих электрохимическим методом // В кн. Вопросы глубокого бурения на нефти и газ. Тр. УкрНИГРИ, вып. 5. 1975. С. 38-40.
59. *Сычев М.М.* Твердение вяжущих веществ. – Л.: Стройиздат, 1974.

60. *Мамаджанов У.Д., Салахутдинов Н.Х.* Об электрохимической природе затрубных проявлений и межпластовых перетоков газа // В кн. Разработка газовых месторождений. Тр. СредАзНИИгаза. 1969. С. 28-31.
61. *Левин А.И.* Теоретические основы электрохимии. – М.: Металлургия, 1972.
62. *Arrhenius, S.* Über die Reaktionsgeschwindigkeit bei der Inversion von Rohrzucker in Säuren. Z. Phys. Chem. 1889. 4: 226-248.
63. *Лосев А.П.* Природа локального газообразования при цементировании скважин // Тезисы докладов «Нефть и газ – 2006. 60-я Межвузовская студенческая научная конференция». Секция «Разработка нефтяных и газовых месторождений, бурение скважин». – М.: ФГУП Издательство «Нефть и газ» РГУ нефти и газа им. И. М. Губкина, 2006.
64. *Лосев А.П.* Изучение процессов каналообразования и свойств цементного камня на натурной модели. Отчёт стажёра-техника. – М.-Солнечногорск: ООО «РИНКО АЛЬЯНС», 2005.
65. *Василенко И.Р., Кузьмин Б.А., Дяченко А.И., Чертенков М.В.* Восстановление герметичности крепи скважин в условиях поглощений на Усинском месторождении // Нефтяное хозяйство. 2006. №5. С. 74-76.
66. *Ахметов Н.С.* Общая и неорганическая химия. – М.: Высшая школа, 1981.
67. *Леонов Е.Г., Исаев В.И.* Гидроаэромеханика в бурении. – М.: Недра, 1987.
68. *Bybee, K.* Overcoming Shallow-Gas Drilling Difficulties. Jour. Petr. Tech. 2005. January: 55-57.
69. Концентратомер нефтепродуктов в четыреххлористом углероде ИКН-025. Паспорт. Техническое описание. Руководство по эксплуатации. КДЮШ 414213.004 ПС.
70. *Scharmm, L.L.* Surfactants: Fundamentals and Applications in the Petroleum Industry. Cambridge: University Press, 2000.

Приложение А

Информационное письмо № 456-01 из

ООО «Роснефть-Пурнефтегаз»

ОБЩЕСТВО С ОГРАНИЧЕННОЙ ОТВЕТСТВЕННОСТЬЮ
"РН-ПУРНЕФТЕГАЗ"

от 20.01.07 г № 456-01

на № _____ от _____

В ГАК РГУ нефти и газа
им. И.М. Губкина

Информационное письмо

Настоящим письмом подтверждаем, что результаты работы Лосева Александра Павловича «Экспериментальное изучение каналообразования в цементном камне на границе с элементами оснастки обсадной колонны», входящей в программу исследований магистра техники и технологии по направлению 553600 «Нефтегазовое дело», по программе подготовки 553609 «Физика пластовых флюидов», в Российском государственном университете нефти и газа им. И.М. Губкина, использованы при проектировании и планировании работ по креплению хвостовиков на бурящихся скважинах ООО «Роснефть-Пурнефтегаз» в виде:

1. Экспериментальных данных по исследованию.
2. Рекомендаций к проектированию технологии крепления хвостовиков (выбор совместимых элементов оснастки обсадной колонны и рецептуры тампонажного раствора).

Использование указанных результатов позволяет: повысить эффективность герметизации заколонного пространства в интервале крепления хвостовика над продуктивным пластом; сократить возможные затраты на проведение работ по восстановлению герметичности цементного кольца.

Начальник отдела
нефтепромысловой химии Д.Ю. Елисеев

Тел. (34936) 5 12 72
Факс (34936) 3 18 99
E-mail: info@purneftegaz.ru

Адрес: 629830, Ямало-Ненецкий автономный округ, г. Губкинский, мкрн 1Д, д. 3

Приложение Б

ГОСТ Р «Скважины нефтяные и газовые.
Правила геолого-технологических исследований»
(проект, 1 редакция)

Федеральное агентство
по техническому регулированию и метрологии

НАЦИОНАЛЬНЫЙ
СТАНДАРТ
РОССИЙСКОЙ
ФЕДЕРАЦИИ

ГОСТ Р
(*проект, 1 редакция*)

Скважины нефтяные и газовые. Правила геолого-технологических исследований

Настоящий проект стандарта не подлежит
применению до его принятия

Москва
ИПК Издательство стандартов
200__

Предисловие

Цели и принципы стандартизации в Российской Федерации установлены Федеральным законом от 27 декабря 2002 г. N 184-ФЗ "О техническом регулировании", а правила применения национальных стандартов Российской Федерации - ГОСТ Р 1.0-2004 "Стандартизация в Российской Федерации. Основные положения"

Сведения о стандарте

1 РАЗРАБОТАН Научно-исследовательским и проектным институтом нефти и газа Российской академии естественных наук

2 ВНЕСЁН Техническим комитетом по стандартизации ТК 431 "Геологическое изучение, использование и охрана недр"

3 УТВЕРЖДЁН И ВВЕДЁН В ДЕЙСТВИЕ Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 200_ г. №

4 ВВЕДЁН ВПЕРВЫЕ

Информация об изменениях к настоящему стандарту публикуется в ежегодно издаваемом информационном указателе «Национальные стандарты», а текст изменений и поправок — в ежемесячно издаваемых информационных указателях «Национальные стандарты». В случаях пересмотра (замены) или отмены настоящего стандарта соответствующее уведомление будет опубликовано в ежемесячно издаваемом информационном указателе «Национальные стандарты». Соответствующая информация, уведомление и тексты размещаются также в информационной системе общего пользования — на официальном сайте национального органа Российской Федерации по стандартизации в сети Интернет.

© Стандартинформ, 200_

Настоящий стандарт не может быть полностью или частично воспроизведён, тиражирован и распространён в качестве официального издания без разрешения Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии

Содержание

1 ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ 1
2 НОРМАТИВНЫЕ ССЫЛКИ 1
3 ТЕРМИНЫ И ОПРЕДЕЛЕНИЯ 2
4 СОКРАЩЕНИЯ И ОБОЗНАЧЕНИЯ 2
5 ОБЩИЕ ПОЛОЖЕНИЯ 2
6 ЗАДАЧИ ГТИ 3
6.1 Обеспечение безопасности проведения работ 3
6.2 Обеспечение соблюдения правил недропользования 3
6.3 Геологические задачи 4
6.4 Технологические задачи 4
6.5 Технико-экономические задачи 4
6.6 Научно-исследовательские задачи 4
6.7 Информационные задачи 5
7 КОМПЛЕКСЫ МЕТОДОВ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ ГТИ 5
8 СТАНЦИЯ ГТИ 9
8.1 Общие требования к станции ГТИ 9
8.2 Комплекс датчиков технологических параметров 10
8.3 Система газового каротажа по буровому раствору 13
8.4 Система геолого-геохимических исследований проб шлама и образцов керна.. 14
8.5 Система сбора, хранения, обработки, отображения информации и синхронизации времени (система сбора) 15
8.6 Система информационного обмена при строительстве скважин 19
8.7 Система энергопитания и жизнеобеспечения станции ГТИ 20
9 ТРЕБОВАНИЯ К ОРГАНИЗАЦИИ И ПРОИЗВОДСТВУ РАБОТ ПО ГТИ 21
10 ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОПЕРАЦИИ И ИХ ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОСТЬ ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ РАБОТ ПО ГТИ 23
11 ТРЕБОВАНИЯ К ФОРМЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ ДАННЫХ ГТИ 265
12 ТРЕБОВАНИЯ К ПЕРСОНАЛУ ГТИ 266
13 РАСШИРЕНИЕ КОМПЛЕКСА ГЕОЛОГО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ 277
БИБЛИОГРАФИЯ 30

НАЦИОНАЛЬНЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Скважины нефтяные и газовые. Правила геолого-технологических исследований

Geological and technological investigations
oil and gas wells

Дата введения

1 Область применения

Настоящий стандарт устанавливает требования к проведению геолого-технологических исследований (далее ГТИ) на объектах предприятий топливно-энергетического комплекса, независимо от их форм собственности и ведомственного подчинения. Стандарт устанавливает цели и задачи службы ГТИ, её организационную структуру, технические требования на подготовку скважин, требования к аппаратуре и оборудованию, применяемые комплексы исследования, правила безопасности и охраны окружающей среды при производстве работ.

2 Нормативные ссылки

В настоящем стандарте использованы нормативные ссылки на следующие стандарты:

ГОСТ Р 1.0–2004 "Стандартизация в Российской Федерации. Основные положения".

ГОСТ Р 1.2–2004 "Стандартизации в Российской Федерации. Стандарты национальные Российской Федерации. Правила разработки, утверждения, обновления и отмены".

ГОСТ 8.417–2002 "Государственная система обеспечения единства измерений. Единицы величин".

П р и м е ч а н и е – При пользовании настоящим стандартом целесообразно проверить действие ссылочных стандартов в информационной системе общего пользования – на официальном сайте национального органа Российской Федерации по стандартизации в сети Интернет или по ежегодно издаваемому информационному указателю "Национальные стандарты", который опубликован по состоянию на 1 января текущего года, и по соответствующим ежемесячно издаваемым информационным указателям, опубликованным в текущем году. Если ссылочный документ заменён (изменён), то при пользовании настоящим стандартом следует руководствоваться заменённым (изменённым) документом. Если документ отменён без замены, то положение, в котором дана ссылка на него, применяется в части, не затрагивающей эту ссылку.

3 Термины и определения

В настоящем стандарте применены термины по [1], а также следующие термины с соответствующими определениями:

3.1 Постоянная времени: Величина, характеризующая инерционность динамической системы.

Пример – постоянная времени электрической цепи характеризует скорость изменения тока или напряжения в ней при переходном процессе.

3.2 Время отставания: Время подъёма бурового раствора от забоя до устья скважины.

3.3 d-экспонента: Нормализованная скорость проходки, применяемая для прогноза аномально высоких пластовых давлений.

3.4 LAS-формат: формат представления данных Log ASCII Standard.

П р и м е ч а н и е – LAS-формат используется в нефтяной, газовой и рудной геологии. На данный формат есть стандарт, который создается и поддерживается компанией "Canadian Well Logging Service (CWLS)".

4 Сокращения и обозначения

В настоящем стандарте применяются следующие сокращения и обозначения с их соответствующей расшифровкой:

4.1 АВПД: Аномально высокое пластовое давление.

4.2 АВПоД: Аномально высокое поровое давление.

4.3 ИК-спектрометрия: Инфракрасная спектрометрия.

4.4 C1: Метан

4.5 C2: Этан

4.6 C3: Пропан

4.7 C4: Бутан

4.8 C5: Пентан

5 Общие положения

5.1 Геолого-технологические исследования (ГТИ) являются составной частью геофизических исследований в нефтяных и газовых скважинах и проводятся для достижения следующих целей:

- контроль технологических процессов на всех этапах строительства и ввода скважин в эксплуатацию:
- обеспечение безопасного проведения работ;
- изучение геологического разреза;
- обеспечение высокого качества строительства скважин;
- достижение высоких технико-экономических показателей;
- выполнение природоохранных требований.

5.2 Заказчиком ГТИ являются недропользователи. ГТИ должны проводиться в соответствии с положениями действующих нормативных документов.

5.3 ГТИ должны проводиться непосредственно в процессе строительства скважин. При этом решаются геологические и технологические задачи, направленные на оперативное выделение в разрезе скважин перспективных на нефть и газ пластов-коллекторов, определение характера их насыщения, оптимизацию технологических операций, безаварийную проводку скважин. Информация, полученная при ГТИ, используется всеми службами, участвующими в процессе строительства скважин.

5.4 Служба ГТИ представляет собой единую систему, включающую станцию ГТИ с персоналом на буровой, службу технического и метрологического обеспечения и службу обработки и интерпретации информации на базе.

5.5 Первичная информация, полученная в процессе ГТИ (результаты измерения физических параметров, характеризующих процесс строительства скважин, физических и химических параметров пластовых флюидов), а также образцы горных пород в виде шлама и керна передаётся собственнику исследуемого участка недр. Копия данных в цифровом виде и дубликаты образцов хранятся в компании, проводящей работы по ГТИ. Хранение информации, являющейся результатом интерпретации первичных данных, осуществляется компанией, проводящей работы по ГТИ, и передаётся другим субъектам на условиях отдельных соглашений, заключаемых в соответствии с действующим законодательством.

5.6 Техническая, эксплуатационная и отчётная документация должна представляться на русском языке. Единицы измерений в соответствии с ГОСТ 8.417.

6 Задачи ГТИ

6.1 Обеспечение безопасности проведения работ

Для обеспечения безопасности проведения работ решаются следующие задачи:

– контроль выполнения требований действующих регламентов по безопасности в нефтяной и газовой промышленности;

– раннее обнаружение газо-нефте-водопроявлений и поглощения при бурении и спускоподъемных операциях;

– контроль долива скважин.

6.2 Обеспечение соблюдения правил недропользования

Для выполнения правил недропользования решаются следующие задачи:

– предотвращение нарушений физико-химических и гидродинамических характеристик вскрываемых отложений, которые могут осложнить дальнейшее недропользование;

– контроль выполнения проектных требований к вскрытию продуктивных отложений.

6.3 Геологические задачи

При ГТИ решаются следующие геологические задачи:
- оптимизация получения геолого-геофизической информации;
- оперативное литолого-стратиграфическое расчленение разреза;
- оперативное выделение пластов-коллекторов;
- определение характера насыщения пластов-коллекторов;
- оценка фильтрационно-ёмкостных свойств (ФЕС) пластов-коллекторов;
- контроль процесса испытания и определение гидродинамических и технологических характеристик пластов при испытании и опробовании объектов;
- выявление реперных горизонтов.

С целью оптимизации получения геолого-геофизической информации проводится выбор и корректировка интервалов отбора керна, шлама, образцов грунтов, а также интервалов, методов и времени проведения геофизических исследований в скважинах.

6.4 Технологические задачи

ГТИ используются для решения следующих технологических задач:
- раннее обнаружение газонефтеводопроявления и поглощения при бурении;
- оптимизация процесса углубления скважины в зависимости от геологических задач;
- распознавание и определение продолжительности технологических операций;
- выбор и поддержание рационального режима бурения с контролем отработки долот;
- оптимизация спускоподъемных операций (ограничение скорости спуска, оптимизация загрузки грузоподъемных механизмов);
- контроль гидродинамических давлений в скважине;
- раннее обнаружение проявления и поглощения при спускоподъемных операциях, управление доливом;
- определение пластового и порового давлений (прогнозирование зон АВПД и АВПоД);
- контроль спуска и цементирования обсадной колонны;
- диагностика предаварийных ситуаций в реальном масштабе времени;
- диагностика работы бурового оборудования.

6.5 Технико-экономические задачи

ГТИ позволяют решать следующие технико-экономические задачи:
- определение технико-экономических показателей бурения;
- определение баланса времени работы вахты, буровой бригады (буровой установки).

6.6 Научно-исследовательские задачи

ГТИ используются для решения следующих научно-исследовательских задач:
- проведение планируемых экспериментов с целью построения и уточнения моделей отдельных технологических процессов и свойств горных пород;
- испытание новых технических средств, методик и технологий.

6.7 Информационные задачи

ГТИ решают следующие информационные задачи:

– обеспечение информацией всех служб, участвующих в процессе строительства скважин;

– сбор, обработка и накопление геолого-технологической информации в виде базы данных;

– составление сводных форм оперативной отчетности;

– передача информации ГТИ по каналам связи.

7 Комплексы методов решения задач ГТИ

7.1 Комплекс ГТИ при бурении опорных, параметрических, структурных, поисковых, оценочных и разведочных скважин в соответствии с таблицей 7.1.

Т а б л и ц а 7.1

Обязательные исследования	Дополнительные исследования
Исследование шлама, керна, бурового раствора	
Отбор образцов шлама через 5 м по всему разрезу и через 1-2 м в перспективных интервалах	Измерение окислительно-восстановительного потенциала
Фракционный анализ шлама	Пиролиз горных пород
Определение содержания карбонатов (кальцит, доломит и нерастворимый остаток) в породе	Фотоколориметрия
Люминесцентный анализ шлама и бурового раствора	Определение вязкости и водоотдачи бурового раствора
ИК-спектрометрия шлама	Определение весового удельного содержания и плотности нефти в образцах горных пород методом количественного флюоресцентного анализа.
Оценка плотности и пористости шлама	
Определение объёмного содержания газа в буровом растворе	
Измерение суммарного содержания газа в буровом растворе	
Дискретное или непрерывное измерение компонентного состава углеводородного газа в газовоздушной смеси, извлеченной из непрерывно дегазируемого бурового раствора	

Окончание таблицы 7.1

Обязательные исследования	Дополнительные исследования
Измерение технологических параметров	
Глубина скважины и механическая скорость проходки	Удельное электрическое сопротивление раствора на входе и выходе
Масса на крюке и нагрузка на долото	Виброакустические характеристики работы бурового инструмента
Давление бурового раствора на стояке манифольда	
Давление бурового раствора в затрубном пространстве	
Число ходов насоса или расход на входе в скважину	
Расход бурового раствора на выходе из скважины*	
Уровень и объём бурового раствора в приёмных ёмкостях и доливочной ёмкости	
Скорость спуска и подъема бурильного инструмента	
Плотность бурового раствора на входе и на выходе из скважины	
Скорость вращения ротора (при роторном бурении)	
Крутящий момент на роторе (при роторном бурении)	
Температура раствора на входе и на выходе из скважины	
*Допускается индикатор потока	

7.2 Комплекс ГТИ при бурении горизонтальных скважин в соответствии с таблицей 7.2.

Т а б л и ц а 7.2

Обязательные исследования	Дополнительные исследования
Исследование бурового раствора	
Определение объёмного содержания газа в буровом растворе	Отбор образцов шлама из пласта-коллектора через 1-2 м
Измерение суммарного содержания газа в буровом растворе	Макро- и микроскопия шлама
Дискретное или непрерывное измерение компонентного состава углеводородного газа в газовоздушной смеси	Люминесцентный анализ шлама
Периодическая термовакуумная дегазация (ТВД) проб раствора для калибровки дегазатора	ИК-спектрометрия шлама
	Оценка плотности и пористости шлама
	Инклинометрия автономными приборами

Окончание таблицы 7.2

Обязательные исследования	Дополнительные исследования
	Измерение геофизических параметров забойными телеметрическими системами
	Контроль процесса цементирования
	Контроль экологического состояния на территории буровой
Измерение технологических параметров	
Глубина скважины и механическая скорость проходки	Удельное электрическое сопротивление раствора на входе и выходе
Масса на крюке и нагрузка на долото	Виброакустические характеристики работы бурового инструмента
Давление бурового раствора на стояке манифольда	
Давление бурового раствора в затрубном пространстве	
Число ходов насоса	
Расход бурового раствора на выходе из скважины*	
Уровень и объём бурового раствора в приёмных ёмкостях и доливочной ёмкости	
Скорость спуска и подъема бурильного инструмента	
Плотность бурового раствора на входе и на выходе из скважины	
Скорость вращения ротора (при роторном бурении)	
Крутящий момент на роторе (при роторном бурении)	
Температура раствора на входе и на выходе из скважины	
*Допускается индикатор потока	

7.3 Комплекс ГТИ при бурении эксплуатационных скважин в соответствии с таблицей 7.3.

Таблица 7.3

Обязательные исследования	Дополнительные исследования
Исследование бурового раствора	
Определение объёмного содержания газа в буровом растворе	Определение вязкости и водоотдачи бурового раствора
Измерение суммарного содержания газа в буровом растворе	
Дискретное или непрерывное измерение компонентного состава углеводородного газа в газовоздушной смеси	
Периодическая термовакуумная дегазация проб раствора для калибровки дегазатора	
Измерение технологических параметров	
Глубина скважины и механическая скорость проходки	
Масса на крюке и нагрузка на долото	
Давление бурового раствора на стояке манифольда	
Давление бурового раствора в затрубном пространстве	
Число ходов насоса	
Расход бурового раствора на выходе из скважины*	

Окончание таблицы 7.3

Обязательные исследования	Дополнительные исследования
Уровень и объём бурового раствора в приёмных ёмкостях и доливочной ёмкости	
Скорость спуска и подъёма бурильного инструмента	
Плотность бурового раствора на входе и на выходе из скважины	
Скорость вращения ротора (при роторном бурении)	
Крутящий момент на роторе (при роторном бурении)	
Температура раствора на входе и на выходе из скважины	
*Допускается индикатор потока	

7.4 Применяемые методы исследований и измерения при выполнении комплексов ГТИ для различных категорий скважин приведены в таблице 7.4.

Т а б л и ц а 7.4

Комплекс исследований		Литолого-стратиграфическое расчленение			Выделение коллекторов			Оценка характера насыщения			Выделение зон АВПД		
		эксплуатационные	горизонтальны	опорно-параметрические, поисковые и разведочные	эксплуатационные	горизонтальные	опорно-параметрические, поисковые и разведочные	эксплуатационные	горизонтальные	опорно-параметрические, поисковые и разведочные	эксплуатационные	горизонтальные	опорно-параметрические, поисковые и разведочные
Детальный механический каротаж		+	+	+	+	+	+						+
Расходометрия					+	+	+						
Каротаж по давлению					+	+	+						
Газовый каротаж	Объёмное содержания газа методом акустического каротажа				+	+	+	+	+	+	+	+	+
	Сумма углеводородных газов ИК-спектроскопией				+	+	+	+	+	+	+	+	+
	Масс-спектрометрия				+	+	+	+	+	+	+	+	+
	Хроматография (С1 -С5)						+			+			+
Термометрия бурового раствора					+	+	+						+
Плотнометрия бурового раствора					+	+	+						+
Макро- и микроописание пород			+[2]	+			+			+			+
Фракционный анализ шлам				+									+
Карбонатометрия			+[2]	+									

Окончание таблицы 7.4

Комплекс исследований	Литолого-стратиграфи-ческое расчленение			Выделение кол-лекторов			Оценка характе-ра насыщения			Выделение зон АВПД		
	эксплуатационные	горизонтальны	опорно-параметрические, поисковые и разведочные	эксплуатационные	горизонтальные	опорно-параметрические, поисковые и разведочные	эксплуатационные	горизонтальные	опорно-параметрические, поисковые и разведочные	эксплуатационные	горизонтальные	опорно-параметрические, поисковые и разведочные
Люминесцентно-битуминологический анализ образцов шлама (керна)				+	+	+		+'	+			
ИК-спектрометрия шлама (керна)							+[3]	+1	-1-			
Плотность пород по шламу (керну)				+	+	+						+
Пористость пород по шламу (керну)				+	+	+						+
ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ МЕТОДЫ												
Резистивиметрия бурового раствора				+	+	+		+	+			+
Виброакустический каротаж		+	+		+	+						+
Газометрия шлама									+			+
Пиролиз горных пород						+			+			+
Окислительно-восста-новительный потенциал									+			+
Фотоколометриметрия						+			+			

8 Станция ГТИ

8.1 Общие требования к станции ГТИ

8.1.1 Станция ГТИ представляет собой информационно-измерительную систему, обеспечивающую непрерывное получение данных об изменении физических параметров анализируемых сред и объектов на всех этапах строительства скважины.

8.1.2 При выполнении обязательного комплекса исследований станция ГТИ должна включать следующие компоненты:

- комплекс датчиков технологических параметров;
- система газового каротажа по буровому раствору;
- система геолого-геохимических исследований проб шлама и керна;
- система сбора, хранения, отображения, обработки информации и синхронизации времени (далее – система сбора);
- система информационного обмена в процессе строительства скважин;
- система энергопитания и жизнеобеспечения станции ГТИ.

8.1.3 При выполнении дополнительного комплекса исследований в состав станции ГТИ включаются следующие системы:

- система определения физико-химических свойств бурового раствора;
- система раннего обнаружения газопроявлений;
- система мониторинга технического состояния бурового оборудования.

8.1.4 Комплексирование ГТИ с другими измерительными комплексами

Станция ГТИ должна иметь возможность интеграции со следующими измерительными системами:

Система каротажа в процессе бурения с каналом связи;
Система каротажа в процессе бурения автономным комплексом;
Система каротажа на бурильных трубах автономным комплексом;
Система контроля, испытания, опробования и освоения скважины;
Система контроля цементирования скважины;
Система топографо-геодезического обеспечения.

Система сбора станции ГТИ должна обеспечивать возможность приёма и регистрации данных от указанных измерительных систем, увязку исходных данных по времени и глубине, формирование общей базы данных.

8.2 Комплекс датчиков технологических параметров

8.2.1 Комплекс датчиков первичного состояния технологических параметров устанавливается на буровой в пожароопасной зоне и должен подключаться к системе сбора, установленной в станции, через искрозащитные барьеры.

8.2.2 Метрологические характеристики средств измерений технологических параметров в соответствии с таблицей 9.1. Выходной сигнал датчиков – цифровой или аналоговый. Постоянная времени должна обеспечивать решение задач ГТИ в соответствии с разделом 6.

Таблица 8.1 – Метрологические характеристики средств измерений при контроле технологических параметров

Измеряемая величина	Единица измерений	Диапазон измерений	Погрешность [1], не более	Постоянная времени, с, не более	Цена единицы наименьшего разряда [2]
Положение талевого блока	метр	0-50	0,01	-	0,01
Масса	т	0-75, 0-100, 0-160, 0-200, 0-250, 0-400, 0-600 [3]	1 %	-	0,1
Давление бурового раствора	МПа	0-25, 0-40 0-100	1 %	-	0,1 0,25
Число ходов насоса в единицу времени	ход/мин	0-200	1 %	-	1
Расход бурового раствора на входе на выходе	л/с л/с (%)	0-60 0-60 (0 %-100 %)	1 % 5 %	-	0,5 2
Уровень бурового раствора	м	2, 5	1 %	-	0,01
Скорость вращения ротора	об/мин	350	1	-	1
Момент	кН·м	60	2,5 %	-	2
Плотность бурового раствора	г/см^3	0,8-2,5	1 %	60	0,01
Температура бурового раствора	^{0}С	0-100	1	15/2 [4]	0,2
Удельное электрическое сопротивление бурового раствора	Ом·м	0-10	2,5 %	1	0,01
Объёмное газосодержание бурового раствора	%	0-20		60	0,1

[1] Среднее квадратическое значение.
[2] Для цифровых измерительных приборов.
[3] В зависимости от грузоподъёмности буровой установки и оснастки талевой системы.
[4] На входе/на выходе.

8.2.3 Комплекс датчиков технологических параметров должен включать:

1) Датчик положения талевого блока, измеряющий положение талевого блока относительно стола ротора. Информация датчика должна позволять рассчитывать следующие параметры:

- положение долота в скважине относительно забоя,
- глубин скважины,
- скорость проходки,
- скорость спускоподъёмных операций.

2) Датчик массы на крюке.

3) Датчик давления бурового раствора в нагнетательной линии.

4) Датчик давления бурового раствора в обсадной колонне (давления в затрубном пространстве) при закрытом превенторе.

5) Датчик ходов насоса. Датчик должен обеспечивать определение количества ходов насоса в единицу времени.

6) Датчик расхода бурового раствора на входе в скважину. Датчик должен обеспечивать измерение расхода бурового раствора, нагнетаемого в скважину.

7) Датчик расхода бурового раствора на выходе из скважины.

8) Датчик уровня бурового раствора в емкостях.

9) Датчик скорости вращения ротора.

10) Датчик крутящего момента на роторе.

11) Датчик момента на ключе.

12) Индикатор положения клиньев. Определяет два положения клиньев: «закрыты – открыты».

13) Датчик плотности бурового раствора на входе в скважину.

14) Датчик плотности бурового раствора на выходе из скважины.

15) Датчик температуры бурового раствора на входе в скважину.

16) Датчик температуры бурового раствора на выходе из скважины.

17) Датчик удельного электрического сопротивления бурового раствора на входе в скважину.

18) Датчик удельного электрического сопротивления бурового раствора на выходе из скважины

19) Датчик, измеряющий объёмное содержание свободного газа в буровом растворе, выходящем из скважины.

8.2.4 При необходимости в систему контроля технологических параметров могут включаться другие датчики, сигналы которых характеризуют строительство скважины.

8.3 Система газового каротажа по буровому раствору

8.3.1 Система газового каротажа по буровому раствору должна обеспечивать:

– непрерывную дегазацию части бурового раствора;

– транспортировку газовоздушной смеси для анализа;

– непрерывное определение содержания в выделенной газовоздушной смеси суммы углеводородов;

– непрерывное или циклическое с периодом не более 2 мин. покомпонентное определение углеводородов С1 – С5 с изомерами;

– периодическое определение объёмного удельного газосодержания углеводородных газов в пробах бурового раствора после их глубокой дегазации.

Допускается измерение концентрации других газов в буровом растворе.

8.3.2 Система газового каротажа по буровому раствору должна включать:

– дегазатор непрерывного действия с принудительной дегазацией;

– систему транспортировки и очистки газовоздушной смеси;

– суммарный газоанализатор для определения содержания горючих газов;

– компонентный газоанализатор непрерывного или циклического действия;

– термовакуумный дегазатор для глубокой дегазации проб бурового раствора.

8.3.3 Дегазатор непрерывного действия с принудительной дегазацией должен обеспечивать непрерывную принудительную дегазацию бурового раствора с определенной (для заданных параметров бурового раствора) степенью дегазации. Конструкция дегазатора должна обеспечивать постоянную времени газообмена не более 100 с.

8.3.4 Система транспортировки и очистки газовоздушной смеси должна обеспечивать транспортировку газовоздушной смеси от дегазатора к газоаналитическим приборам и ее подготовку к анализу без изменения состава. Время транспортировки не должно превышать три минуты.

8.3.5 Система транспортировки газовоздушной смеси должна содержать устройство предотвращения проникновения пламени.

8.3.6 Суммарный газоанализатор для измерения содержания горючих газов должен обеспечивать определение суммарной концентрации углеводородных газов в газовоздушной смеси, извлеченной путём непрерывной дегазации из бурового раствора. Диапазон измерений от 0,01 % до 100 %, относительная погрешность не более $(0{,}01+0{,}0005 \cdot A^2)$ %, где A – численное значение измеряемой величины, постоянная времени не более 10 с.

8.3.7 Компонентный газоанализатор непрерывного или циклического действия должен обеспечивать непрерывное или циклическое измерение концентрации углеводородных газов с изомерами. Диапазон измерений от 0,005 % до 20 %, погрешность не более 5 %. Минимально обнаруживаемые соотношения компонентов: С1/С2 - 100; С1/С3 - 150. Цикл измерения С1/С5 – не более 2 мин, С1/С3 – не более 1 мин.

8.3.8 Дегазатор проб бурового раствора должен обеспечивать глубокую дегазацию проб бурового раствора объёмом не менее 250 см^3 по углеводородным и другим газам за время не более 15 минут.

8.4 Система геолого-геохимических исследований проб шлама и образцов керна

8.4.1 Система геолого-геохимических исследований проб шлама и образцов керна должна включать следующее оборудование, приборы и устройства для отбора, подготовки и анализа проб шлама и образцов керна:

- устройство для отбора шлама;
- комплект сит для фракционного анализа;
- бинокулярный микроскоп;
- аналитические электронные весы;
- карбонатомер;
- прибор для люминесцентно-битуминологического анализа;
- аппаратура количественного определения нефтенасыщенности проб и образцов;
- устройство для сушки с терморегулятором;
- оборудование для измельчения шлама и образцов керна;
- дегазатор проб шлама, образцов керна;
- устройство цифрового фотографирования объектов исследований.

При необходимости в комплекс геолого-геохимических исследований включаются другие приборы и устройства, обеспечивающие получение дополнительной геолого-геохимической информации.

8.4.2 Устройство для отбора шлама должно обеспечивать отбор проб шлама, содержащих все фракции частиц шлама, присутствующие в выходящем из скважины буровом растворе, размером более 1 мм. Объём отбираемой пробы должен быть не менее 250 см^3.

8.4.3 Комплект сит для фракционного анализа должен обеспечивать фракционный анализ твердых частиц сыпучих материалов. Комплект должен включать сита с размерами ячеек 0,25; 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 5,0 7,0 мм.

8.4.4 Бинокулярный микроскоп должен обеспечивать просмотр объектов исследований с 6–100-кратным увеличением и регулируемой интенсивностью освещения.

8.4.5 Аналитические электронные весы для взвешивания образцов должны обеспечивать верхний предел диапазона измерений не менее чем 150 г, погрешность не более 5 мг.

8.4.6 Карбонатомер должен обеспечивать измерение процентного содержания кальцита, доломита и нерастворимого остатка в образцах горных пород. Диапазон измерений от 0 % до 100 %, погрешность не более 5 %.

8.4.7 Прибор для люминесцентно-битуминологического анализа должен обеспечивать оценку нефтебитумонасыщенности образцов горных пород.

Диапазон оценки типа битумоида от легких до смолисто-асфальтеновых.

Оценка интенсивности свечения по условной шкале от 0 до 5 баллов.

Длина волны ультрафиолетового излучения должна составлять 365 нм.

8.4.8 Аппаратура количественного определения нефтенасыщенности горных пород должна обеспечивать определение удельного содержания нефти в образцах горных пород. Диапазон измерений от 0 до 999,9 мг/дм^3. Предел основной абсолютной погрешности измерения (1,0 + 0,05·*C*) мг/дм^3, где *C* – численное значение измеряемой концентрации.

8.4.9 Устройство для сушки с терморегулятором должно обеспечивать осушку пробы шлама объёмом не менее 100 см^3 в течение не более 5 минут до сухого состояния при температуре не более 80 ^{0}С.

8.4.10 Оборудование для измельчения шлама и образцов керна должно обеспечивать измельчение объекта исследований объёмом не менее 3 см^3 до размеров частиц не более 0,25 мм в течение не более 5 минут.

8.4.11 Дегазатор проб шлама и образцов керна должен обеспечивать извлечение из объектов исследований не менее 70 % свободного и растворённого газа за время не более 15 минут.

8.4.12 Устройство цифрового фотографирования объектов исследований должно формировать образ объектов исследований в цифровом виде, их хранение и передачу в систему сбора, хранения, обработки информации и синхронизации времени.

8.5 Система сбора, хранения, обработки, отображения информации и синхронизации времени

8.5.1 Система сбора является аппаратно-программным комплексом, состоящим из устройств сбора и отображения информации, компьютерного оборудования и программного обеспечения.

8.5.2 Устройства сбора и отображения информации должны обеспечивать:

– приём и регистрацию информации от датчиков технологических параметров, системы газового каротажа по буровому раствору, системы геолого-геохимических исследований проб шлама и образцов керна;

– приём и регистрацию в процессе бурения данных от забойных телеметрических систем, систем каротажа на буровом инструменте и автономных комплексов;

– формирование физических величин и расчётных параметров (п.9.5.4.3);

– хранение и отображение информации.

Должен быть обеспечен непрерывный опрос датчиков быстроизменяющихся технологических параметров (положение таль-блока, масса на крюке, крутящий момент на роторе, давление нагнетания, обороты ротора) в реальном времени с частотой не менее 20 Гц и регистрацию с частотой не менее 1 Гц.

Вся информация должна быть синхронизирована с погрешностью не более 1 с.

8.5.3 Компьютерное оборудование должно обеспечивать непрерывную регистрацию и визуализацию измеряемых параметров при заданной выше частоте опроса датчиков и заданной частоте регистрации в режиме реального времени проводки скважины.

Компьютерное оборудование должно обеспечивать функционирование используемого программного обеспечения по обработке и интерпретации данных ГТИ.

Эксплуатационные характеристики компьютерного оборудования (быстродействие, надежность, виброустойчивость, помехозащищенность, термоустойчивость, устойчивость к агрессивным средам) должны соответствовать условиям работы в конкретных полевых условиях.

Компьютерное оборудование должно проходить периодическое тестирование на соответствие технических характеристик изменяющимся в процессе эксплуатации требованиям.

8.5.4 Программное обеспечение системы сбора

8.5.4.1 Программное обеспечение системы сбора должно управлять процессом сбора, регистрации, визуализации, обработки, интерпретации и передачи геолого-технологической информации в реальном времени проводки скважины.

8.5.4.2 Программное обеспечение системы сбора должно решать следующие задачи:

- калибровка измерительных каналов и датчиков;
- автоматическое тестирование и индикация неисправностей узлов системы;
- настройка системы для распознавания текущих операций и включения аварийной сигнализации;
- настройка частоты регистрации данных в функции времени;
- настройка шага регистрации данных в функции глубины в диапазоне от 0,1 до 0,5 м;
- ручной ввод и хранение данных по скважине, буровому оборудованию, инструменту, применяемым долотам и других необходимых данных;
- приём информации от датчиков, усреднение, масштабирование, фильтрация;
- регистрация данных в функции времени, глубины и глубины с учётом времени отставания.
- дублирование регистрируемых данных на дополнительном носителе;
- контроль выхода параметров за установленные пределы;
- автоматическое распознавание технологических операций: "Бурение", "Промывка", "Проработка", "Наращивание", "Спуск", "Подъём".

8.5.4.3 Программа должна вычислять следующие технологические параметры:

- глубина скважины;
- положение долота относительно забоя;
- положение талевого блока;
- скорость перемещения инструмента;
- теоретическая масса инструмента;
- текущее значение нагрузки на долото;
- объёмы раствора в емкостях;
- скорость бурения в функции времени;

– скорость или продолжительность бурения (детального механического каротажа) в функции глубины;

– расход бурового раствора, рассчитанный по числу ходов насоса в единицу времени;

– время отставания параметров бурового раствора;

– глубина скважины с учётом времени отставания раствора;

– время отставания параметров шлама;

– глубина скважины с учетом времени отставания шлама;

– баланс долива/вытеснения при спускоподъёмных операциях;

– давление в скважине с учетом газосодержания;

– эквивалентная плотность раствора в процессе циркуляции.

8.5.4.4 Должна обеспечиваться визуализацию данных на мониторах с выполнением следующих функций:

– автономная настройка экрана с любого пользовательского компьютера в сети;

– просмотр данных в графическом и цифровом виде;

– режим отображения данных в реальном времени и режим просмотра ранее зарегистрированных данных;

– выбор для просмотра любого набора регистрируемых данных;

– вывод данных по времени, глубине и глубине с учетом времени отставания;

– изменение интервалов времени или глубины, выводимых на экран;

– редактирование масштаба представления данных;

– просмотр в графическом виде данных, представленных в LAS-формате;

– редактирование и сохранение экранных форм-шаблонов.

8.5.4.5 Информация системы сбора должна быть защищена от несанкционированного доступа.

8.5.5 Программное обеспечение обработки и интерпретации данных ГТИ при решении геологических задач должно обеспечивать ввод, вычисление, анализ, формирование, представление и хранение следующих данных:

– проектный или прогнозный стратиграфический и литологический разрез скважины с указанием глубины залегания ожидаемых продуктивных коллекторов;

– процентное содержание основных литологических типов пород (шламограмма),

– фракционный состав шлама;

– физические и химические характеристики пород (плотность, пористость, содержание карбонатов, нефтебитумосодержание, газонасыщенность.);

– литологический состав пород;

– макро- и микроописание пород;

– характеристика пластов и реперов в разрезе скважины;

– уточнение границ пластов;

– расчёт содержания газа, приведённый к пластовым условиям.

– расчёт флюидных коэффициентов;

– определение характера насыщения пластов-коллекторов.

8.5.6 Программное обеспечение решения технологических задач должно включать:

– расчёт рейсовой скорости и стоимости метра проходки;

– оптимизацию режимных параметров бурения;

– оптимизацию времени работы долота для его смены;

– анализ отработки долот, выбор наиболее рационального типа долота;

– расчёт гидростатического давления в скважине;

– расчёт гидродинамических потерь в циркуляционной системе (трубы, забойный двигатель, долото, кольцевое пространство);

– расчёт гидродинамических давлений при проведении спускоподъемных операций и их сравнение с данными гидроразрыва;

– расчёт d-экспоненты или другого адекватного показателя нормализованной скорости проходки (с-экспоненты);

– выделение зон аномально низкого, аномально высокого пластового давления и аномально высокого порового давления в разрезе;

– расчёт пластовых давлений, коррекция по фактическим измерениям и сравнение с ожидаемыми;

– прогноз давлений впереди забоя;

– контроль траектории ствола скважины путём расчёта координат забоя по данным инклинометрии.

8.5.7 Программное обеспечение общего назначения должно выполнять следующие функции:

– просмотр в графическом виде всех зарегистрированных и расчётных геологических, геохимических, технологических данных, включая данные ГИС, представленные в LAS-формате;

– согласование данных ГТИ с данными ГИС;

– выполнение произвольных вычислений с использованием указанных данных;

– конвертирование данных, полученных в масштабе глубины, в LAS-формат.

8.5.8 Программное обеспечение вывода данных на постраничную и рулонную печать должно выполнять следующие операции:

– формирование и печать диаграмм зарегистрированных данных в функции времени;

– формирование и печать диаграмм зарегистрированных данных в функции глубины и глубины с учётом времени отставания;

– формирование и печать данных анализа шлама и выходной литологической колонки;

– вывод на печать диаграмм, представленных в LAS-формате;

– вывод данных в функции глубины в произвольном масштабе;

– вывод данных при скорости диаграммы от 60 до 600 мм/час;

– формирование и печать в табличной форме любого набора регистрируемых данных за любой интервал времени или глубины;

– вывод на печать сформированных диаграмм и отчётов.

8.6 Система информационного обмена при строительстве скважин

8.6.1 Система информационного обмена в процессе строительства скважин (далее – система информационного обмена) должна включать технические средства связи, передачи и отображения информации, а так же программное обеспечение.

8.6.2 Система информационного обмена должна обеспечивать информацией службы, участвующие в данном процессе. Передача информации со станции ГТИ в службу технического и метрологического обеспечения и службу обработки и интерпретации информации должна осуществляться по независимому цифровому каналу связи.

8.6.3 Технические средства связи, передачи и отображения информации

8.6.3.1 Технические средства связи, передачи и отображения информации должны обеспечивать:

– голосовую связь в пределах буровой площадки;

– визуальное отображение информации на рабочих местах персонала;

– межкомпьютерную связь на буровой;

– межкомпьютерную связь с отдалёнными пользователями;

– независимый канал связи станции со службами ГТИ.

8.6.3.2 Голосовая связь в пределах буровой площадки должна обеспечивать обмен сообщениями между персоналом, участвующим в процессе строительства скважины.

8.6.3.3 Должно быть обеспечено визуальное отображение информации на рабочих местах персонала в цифровом и графическом виде на мониторах и информационных табло.

8.6.3.4 Средства межкомпьютерной связи на буровой должны обеспечивать доступ к данным ГТИ персоналу, участвующему в процессе строительства скважины.

8.6.3.5 Средства межкомпьютерной связи с отдалёнными пользователями должны обеспечивать доступ к данным ГТИ участвующему в процессе строительства скважины персоналу на отдалённых рабочих местах.

8.6.3.6 Независимый канал связи станции со службами ГТИ должен обеспечивать обмен цифровой информацией между станцией и службами ГТИ.

8.6.4 Программное обеспечение системы информационного обмена должно выполнять следующие функции:

– визуальное отображение информации на рабочих местах персонала в пределах буровой площадки;

– доступ к данным ГТИ персоналу, участвующему в процессе строительства скважины в пределах буровой площадки;

– доступ к данным ГТИ персоналу, участвующему в процессе строительства скважины, на удаленных рабочих местах;

– обмен цифровой информацией между станцией и службами ГТИ.

8.7 Система энергопитания и жизнеобеспечения станции ГТИ

8.7.1 Система энергопитания и жизнеобеспечения станции ГТИ (далее – система) должна обеспечивать:

– питание оборудования станции переменным током частотой (50 ± 2) Гц и напряжением 220 В ±10 %, 380 В ±10 %.

– автономное аварийное питание компьютерного оборудования в течение 30 минут после отключения основного питания.

Система энергопитания и жизнеобеспечения станции ГТИ должна включать:

– устройства энергоснабжения;

– устройства принудительной вытяжной вентиляции, кондиционирования и обогрева;

– устройства водоснабжения;

– оборудование рабочих мест персонала.

8.7.2 Система должна функционировать с соблюдением действующих правил промышленной безопасности и санитарно-гигиенических норм.

8.7.3 При установке станции ГТИ во взрывоопасной или загазованной зоне помещение станции должно быть герметичным и в нём должно поддерживаться избыточное давление не менее 500 Па.

8.7.4 При монтаже станции ГТИ на морских платформах помещение (кабина) для проведения ГТИ должно удовлетворять требованиям морского регистра к рабочим помещениям.

9 Требования к организации и производству работ по ГТИ

9.1 Организация работ по проведению ГТИ должна опираться на регламент взаимоотношений, составляемый и подписываемый организациями, участвующими в процессе строительства скважины. В регламенте должны найти отражение порядок и способы обмена информацией (необходимого для качественного выполнения работ), средства коммуникации, порядок взаимодействия в процессе производства работ и в нештатных ситуациях.

9.2 Подготовка к монтажу и монтаж станции ГТИ должны проводиться в соответствии с "Проектом установки станции ГТИ и монтажа датчиков на буровой" , утвержденным Заказчиком, а также с положениями правил [2], утверждённых Министерством природных ресурсов Российской Федерации и Министерством топлива и энергетики Российской Федерации, и правил безопасности ПБ 08-624-03, утвержденных Ростехнадзором [3].

9.3 Калибровка средств измерений и аттестация оборудования станции ГТИ выполняется в соответствии с технической документацией на эти средства измерений и оборудование.

9.4 Геолого-технологические исследования должны производиться операторским персоналом на станции и службой ГТИ.

9.5 В состав службы ГТИ должны входить следующие структурные подразделения:

– производственные партии (отряды);

– служба технического и метрологического обеспечения;

– служба обработки и интерпретации информации;

– производственные партии (отряды) проводят ГТИ на буровой.

– служба технического и метрологического обеспечения выполняет ремонт, техническое обслуживание, наладку, метрологические поверки, тарировку и калибровку датчиков, приборов и комплексов, предназначенных для исследования скважин.

– служба обработки и интерпретации информации должна осуществлять приемку от партий (отрядов) первичных материалов, их обработку и интерпретацию.

9.6 Численный состав структурных подразделений ГТИ определяется согласно проекту на ГТИ.

9.7 Руководителем персонала станции ГТИ должен назначаться специалист, имеющий стаж работы на станции не менее 3 лет. Он должен обеспечить взаимодействие с представителем Заказчика на буровой.

9.8 Регистрация данных ГТИ должна проводиться с помощью аппаратуры и оборудования, допущенных к применению в установленном порядке. Экспериментальные образцы допускаются к применению по согласованию Заказчика и Исполнителя ГТИ. Применяемая аппаратура, оборудование и технологии должны иметь эксплуатационную документацию.

9.9 Внесение каких-либо изменений в конструкцию аппаратуры и оборудования допускается только при согласовании с организацией-разработчиком.

9.10 Аппаратура и оборудование, отработавшие установленный ресурс или срок эксплуатации, допускаются к дальнейшей эксплуатации только на основании акта испытаний, проведённых созданной для этих целей комиссией, в котором устанавливается срок повторных испытаний.

9.11 Исполнитель ГТИ должен:

– располагать системой базового и полевого (скважинного) метрологического обеспечения методов и аппаратуры ГТИ.

– обеспечить контроль качества и объективность получаемых материалов ГТИ.

9.12 К проведению измерений при ГТИ допускается только аппаратура, прошедшая метрологическую поверку (калибровку).

9.13 Работы по ГТИ начинаются после получения от Заказчика "Заявки на проведение ГТИ".

9.14 Подготовительно-заключительные работы на базе включают:

– получение от Заказчика необходимой информации о скважине;

– анализ проектных материалов на скважину с целью наиболее оптимального решения задач ГТИ;

– составление проектного геологического разреза, геологического задания для операторов-геологов, методического руководства для операторов-технологов по решению конкретных поставленных перед скважиной задач;

– составление и согласование с Заказчиком проекта технического задания

– проверку и тестирование всего комплекса аппаратуры и оборудования;

– согласование заказчиком проекта установки станции ГТИ и монтажа датчиков на буровой;

– подготовку станции к транспортировке на буровую;

– оформление материалов исследований после окончания бурения скважины, сдачу их в контрольно-интерпретационную партию;

– оценку качества материалов исследований, интерпретацию;

– составление совместно с контрольно-интерпретационной партией "Отчета по скважине" и сдачу его Заказчику;

– консервацию станции (в случае необходимости), перед которой проводится ревизия оборудования и аппаратуры и составляется акт о степени готовности станции к дальнейшей эксплуатации.

9.15 Подготовительно-заключительные работы на буровой должны включать:

– установку станции на буровой согласно "Проекту установки станции ГТИ и монтажа датчиков на буровой";

– проверку готовности буровой к проведению ГТИ согласно "Типовым условиям" [7], утверждённым _____ , "Дополнительным условиям" [8], утверждённым _____, "Техническим условиям" [9], утверждённым _____ и "Проекту установки станции ГТИ и монтажа датчиков на буровой";

– подписание "Акта проверки готовности скважины к проведению ГТИ".

– заземление станции на контур буровой;

– монтаж датчиков ГТИ, газовоздушной линии от дегазатора, силовых и информационных кабелей с соблюдением правил, изложенных в "Проекте установки станции ГТИ и монтажа датчиков на буровой";

– подключение станции к сети (выполняется электриком буровой бригады в присутствии начальника партии);

– запуск станции, настройку, калибровку каналов регистрации, оформляемую актом калибровки;

– включение станции в работу;

– оформление материалов исследований после окончания бурения скважины;

– демонтаж датчиков ГТИ, газовоздушной линии, информационных кабелей;

– отключение станции от сети (осуществляется электриком буровой бригады в присутствии начальника партии);

– подписание "Акта выполнения работ по ГТИ" (приложение К) и "Сведений о характере выданных рекомендаций" (приложение Л);

– подготовку станции к транспортировке.

9.16 Транспортировка станции ГТИ

Транспортировка станции ГТИ на буровую осуществляется любым видом транспорта в соответствии с требованиями правил безопасности на соответствующем виде транспорта.

10 Технологические операции ГТИ и их последовательность

10.1 При производстве работ на буровой должны выполняться следующие операции:

– калибровка датчиков и оборудования станции на буровой;

– поддержание в работоспособном состоянии аппаратуры и оборудования станции ГТИ;

– непрерывное измерение и контроль технологических параметров бурения и физико-химических свойств бурового раствора;

– отбор проб шлама и образцов керна;

– исследование проб шлама и образцов керна;

– запись результатов измерений и исследований в базу данных с периодическим контролем качества записанных данных;

– анализ полученной информации;

– формирование и выдача оперативных сообщений и рекомендаций;

– формирование геологических и технологических сводок;

– обеспечение информацией пользователей на буровой;

– формирование и передача блоков информации отдалённым пользователям.

10.2 При контроле технологического процесса строительства скважины для своевременного распознавание предаварийных ситуаций и предотвращения выбросов и открытых фонтанов должны выполняться следующие условия:

– обязательная промывка скважины перед подъёмом инструмента в течение времени, превышающего рассчитанное время выхода забойной пачки бурового раствора (величину расчётного времени отставания) в 1,5 раза;

– предупреждение буровой бригады о факте повышения содержания углеводородных и других газов (регистрируемых газоаналитическим оборудованием) в газовоздушной смеси, извлечённой из дегазатора принудительного действия;

– подъём инструмента выполняется с обязательным контролем долива скважины и вычислением притока (поглощения) бурового раствора;

– если приток (поглощение) превысит 0,5 $м^3$, необходимо дать рекомендацию на прекращение подъёма и восстановление циркуляции до выхода забойной пачки бурового раствора.

10.3 Все выдаваемые рекомендации должны фиксироваться в "Рабочем журнале по проведению ГТИ" и буровом журнале.

10.4 Буровая бригада предупреждается обо всех случаях выхода контролируемых параметров за пределы заданных коридоров значений с целью своевременного обнаружения отклонения технологического процесса от нормы, как за счет осложнения скважины по геологическим причинам, так и за счет предаварийного состояния бурового инструмента и оборудования.

10.5 В случае возникновения аварии, план ее ликвидации, составленный Заказчиком, должен регламентировать взаимоотношения персонала партии ГТИ и буровой бригады и обмен информацией между ними при ликвидации аварии.

10.6 Службой обработки и интерпретации информации на базе должны выполняться:

– архивирование и хранение всей цифровой информации, полученной станциями ГТИ;

– оценка качества поступивших материалов;

– формирование единой базы данных в функции глубины;

– увязка данных ГТИ в функции глубин с глубинами по результатам ГИС;

– интерпретация данных ГТИ по перспективным интервалам с выделением продуктивных горизонтов и определением характера их насыщения;

– формирование сводных диаграмм ГТИ в функции глубины;

– составление сводных таблиц;

– составление отчёта по скважине;

– передача отчёта по скважине Заказчику.

10.7 Отчёт по скважине должен содержать разделы:

– выделение продуктивных горизонтов и определение характера их насыщения;

– литологическое расчленение разреза скважины;

– график строительства скважины;

– баланс времени по строительству скважины;

– технологические показатели скважины;

– выявленные осложнения, предаварийные ситуации и другие отклонения от геолого-технического наряда и режимно-технологической карты;

– рекомендации различного характера и их выполнение буровой бригадой;

– сводная диаграмма в функции глубин;

– заключение по результатам ГТИ о выделенных перспективных интервалах, включающее рекомендации на проведение последующих технологических операций.

11 Требования к форме представления данных ГТИ

11.1 Данные исследований представляются в виде сводных диаграмм как функции времени или глубины.

11.2 Заголовок диаграммы должен содержать следующую информацию:

– страна, площадь;

– номер, категория скважины, номер куста;

– наименование компании Заказчика, Исполнителя;

– проектная глубина;

– номер партии, фамилии начальника отряда и операторов;

– тип станции;

– диапазон времени или глубины на диаграмме;

– расшифровка кратких обозначений (при их наличии на диаграмме).

11.3 Поля, на которых изображаются графики параметров, отделяются вертикальными линиями (вдоль рулона бумаги). Графики разных параметров должны различаться по цвету, толщине или типу линий (сплошная, пунктирная, штриховая, штрихпунктирная). Допускается маркировка линий различными, чётко воспроизводимыми значками. Масштаб по горизонтали должен выбираться, исходя из диапазона изменения параметра, и обеспечивать наглядность графиков.

11.4 В шапке полей параметров записываются их наименования и единицы измерений параметров. Рядом с наименованием параметра отображается образец линии, которой выполнен график этого параметра.

11.5 Поля со значениями времени или глубины располагаются на левой стороне диаграммы. Интервалы времени или глубины отделяются горизонтальными линиями.

11.6 В заголовке диаграммы с результатами геологических и геохимических исследований отображаются условные обозначения для литологических типов пород. В отдельных полях диаграммы должно отображаться процентное содержание литологических типов пород в шламе (шламограммы) и краткое литологическое описание. Текст должен располагаться в месте диаграммы, соответствующем глубине, для которой приводится информация.

В отдельных полях представляются:

– литологическая колонка, построенная по результатам геологической интерпретации данных ГТИ,

– результаты анализа содержания карбонатов в горных породах.

11.7 Допускается привязка диаграмм, построенных в функции глубины, к диаграммам ГИС. В этом случае в отдельном поле диаграмм ГИС должны быть отмечены глубины забоя.

11.8 В случае, если на одной диаграмме в функции текущего времени регистрируются группы параметров, информация по которым соответствует различной глубине забоя (параметры на глубине забоя, параметры на устье, параметры от газоанализатора) на диаграммах должны наноситься мерные метки соответствующих глубин забоя.

11.9 Различные текстовые комментарии, а также фотографии могут располагаться на свободных местах диаграмм. Соответствующая этим фрагментам глубина должна указываться специальными линиями или стрелками.

12 Требования к персоналу ГТИ

12.1 Персонал ГТИ должен состоять из операторов станций ГТИ, персонала службы обработки и интерпретации информации и службы технического и метрологического обеспечения.

12.2 Персонал станции и служб ГТИ должен проходить обучение и контроль квалификации в соответствии с положениями системы профессиональной подготовки и контроля квалификации, утвержденной руководителем предприятия.

12.3 К работе на станциях ГТИ допускаются лица, имеющие медицинское заключение о пригодности к работе, прошедшие необходимое обучение правилам безопасности работ, в том числе проверку знаний и навыков пользованием средствами защиты.

12.4 К работе на станциях ГТИ допускаются лица, имеющие высшее техническое или среднее специальное образование, и прошедшие обучение в специализированных центрах по Программе подготовки, разработанной и утвержденной в установленном порядке в соответствии с руководящими документами Министерства образования и науки РФ.

12.5 Программа подготовки должна включать следующие обязательные разделы:

Правила безопасности в нефтяной и газовой промышленности.
Основы нефтепромысловой геологии.
Основы технологии строительства скважин.
Основы геофизических исследований скважин.
Методическое обеспечение ГТИ.
Аппаратура и оборудование станций ГТИ.

12.6 Обучение в специализированных центрах подготовки должно проводиться не реже чем раз в три года.

13 Расширение комплекса геолого-технологических исследований

13.1 Направления и цели расширения комплекса

Комплекс ГТИ может быть расширен за счет новых технологий, введения специальных систем измерения и интегрирования с другими измерительными системами.

Расширение комплекса геолого-технологических исследований должно обеспечивать повышение безопасности проведения работ, улучшение качества и снижение стоимости строительства скважин, получение дополнительной информации по исследуемой скважине.

13.2 Расширение комплекса ГТИ за счет новых технологий

13.2.1 Контроль крепления ствола скважины

Контроль крепления ствола скважины обсадными колоннами предназначен для повышения качества и безопасности проводимых работ путем независимой регистрации операций по креплению скважины. Работы осуществляются комплектом датчиков технологических параметров станции ГТИ, устанавливаемым в соответствии с технологической схемой обвязки буровой и схемой установки тампонажной техники.

Технология обеспечивает контроль следующих технологических операций:

- подготовка ствола скважины к спуску колонны;
- спуск и долив колонны;
- цементирование и ожидание затвердения цемента;
- испытания на герметичность.

Технология обеспечивает регистрацию следующих параметров:

- объемы закачиваемых и выходящих растворов;
- расход и давление в нагнетательной магистрали;
- температура и плотность закачиваемых и выходящих растворов;
- сопротивление (проводимость) выходящих растворов.

13.2.2 Контроль процессов освоения и испытания скважин

Контроль процессов освоения и испытания скважин предназначен для повышения качества и безопасности проводимых работ путем независимой регистрации операций по очистке призабойной зоны пласта, вызову притока, воздействию на пласт и определению гидродинамических характеристик пласта по данным автономных комплексов.

Технология обеспечивает регистрацию следующих параметров:

- описание технологических операций;
- объемы закачиваемых и выходящих растворов;
- расходы, давления и температуры жидкостей в устьевой обвязке;
- отбор и анализ проб пластового флюида.

13.3 Расширение комплекса за счёт специальных систем измерения

13.3.1 Система мониторинга технического состояния бурового оборудования

13.3.1.1 Система мониторинга технического состояния бурового оборудования предназначена для обнаружения отклонений состояния бурового оборудования от нормального для конкретного технологического процесса строительства скважины с целью предотвращения возможных осложнений, простоев и аварий. Система мониторинга технического состояния бурового оборудования использует информацию от датчиков технологических параметров процесса бурения. Эта информация обрабатывается по соответствующим алгоритмам с целью выявления отклонений в состоянии оборудования.

13.3.1.2 Система мониторинга технического состояния бурового оборудования должна обеспечивать:

- определение промыва бурового инструмента;
- контроль динамики бурильной колонны в реальном времени;
- контроль недопустимых разгрузок инструмента и ударов о забой;
- контроль затяжек и посадок инструмента;
- непрерывное определение коэффициента гидравлических потерь в скважине;
- определение наработки талевого каната;
- определение наработки сменных узлов буровых насосов;
- суммарное число оборотов долота.

13.3.2 Система раннего обнаружения газопроявлений

13.3.2.1 Система раннего обнаружения газопроявлений устанавливается на буровой и должна обеспечивать повышение безопасности буровых работ за счет обнаружения выбросоопасных объёмов газа в затрубном пространстве бурящейся скважины до выхода его на дневную поверхность.

13.3.2.2 Система раннего обнаружения газопроявлений основана на изменениях акустических свойств бурового раствора за счет попадания в него газа из пластов-коллекторов (изменение амплитуды пульсаций и скорости прохождения акустической волны, создаваемой работой поршневых буровых насосов или специального забойного генератора гидравлических импульсов).

13.3.2.3 Система раннего обнаружения газопроявлений состоит из двух датчиков динамического давления, установленных в линии высокого давления на входе в скважину и в затрубном пространстве на выходе из скважины. Чувствительность датчика не менее 100 мкВ/Па.

Система анализирует амплитуды и спектр пульсаций давлений, определяет отношение амплитуд пульсаций и их сдвиг по фазе, формирует сигнал наличия газа в затрубном пространстве.

13.3.3 Система определения физико-химических свойств бурового раствора

13.3.3.1 Система определения физико-химических свойств бурового раствора содержит дополнительные датчики физико-химических свойств бурового раствора и должна обеспечивать повышение информативности ГТИ.

13.3.3.2 Система содержит следующие датчики:

- датчик диэлектрической проницаемости бурового раствора;
- датчик измерения водородного показателя pH;
- датчик окислительно-восстановительного потенциала Eh;
- датчик содержания растворенного кислорода в растворе;
- датчики содержания в растворе следующих ионов: Mg^{+2}; Na^{+}; K^{+}; Ca^{+2}; Cl^{-}; S^{-2}; J^{-}; SO_4^{-2}.

Метрологические требования к датчикам приведены в таблице 13.1.

Таблица 13.1

Измеряемая величина	Единица измерений	Диапазон	Погрешность
Относительная диэлектрическая проницаемость	1	от 1 до 80	0,1
Водородный показатель pH	1	от 0,0 до 14,0	0,1
Окислительно-восстановительный потенциал Eh	мВ	от минус 2000 до +2000	10
Содержание растворенного кислорода	мг/л	от 0 до 40	5 %
Содержание ионов	моль/л	от $1 \cdot 10^{-4}$ до 1	1 %

Система определения физико-химических свойств бурового раствора должна быть проточной с непрерывным определением значений измеряемых параметров. Допускается дискретное определение измеряемых параметров путем автоматического взятия проб бурового раствора и их обновления. Время обновления не более 60 с.

13.3.4 Система виброакустического каротажа

13.3.4.1 Система виброакустического каротажа предназначена для снижения аварийности буровых работ за счёт увеличения объёма и скорости поступления информации о состоянии бурового инструмента. Система устанавливается на бурильной колонне и вблизи буровой и включает датчики вибрации с чувствительностью не менее 100 $мВ \cdot с^2/м$.

13.3.4.2 Система анализирует амплитудно-частотные характеристики вибрации бурильной колонны и грунта для контроля состояния бурового инструмента, а также для изучения процесса взаимодействия долота с породой с целью литологического расчленения разреза.

Библиография

[1] РМГ 29–99 — Государственная система обеспечения единства измерений. Метрология. Основные термины и определения. – Минск: МТС по стандартизации, метрологии и сертификации.

[2] — Правила геофизических исследований и работ в нефтяных и газовых скважинах, М., 1999

[3] ПБ 08-624-03 — Правила безопасности в нефтяной и газовой промышленности. М., 2003

[4] — Правила эксплуатации электроустановок потребителей. М., "Энергоатомиздат", 1992

[5] — Типовые инструкции по безопасности геофизических работ в процессе бурения скважин и разработки нефтяных и газовых месторождений. М., 1996

[6] Руководящий документ РД 153-39.0-069-01 — Техническая инструкция по проведению геолого-технологических исследований нефтяных и газовых скважин. Тверь 2001

УДК 550.822:006.354 ОКС 75.020 А2

Ключевые слова: стандарт, скважина, нефть, газ, технология, исследования, информационно-измерительная система, бурение, разведка, разработка, мониторинг, охрана окружающей среды

Приложение В

Копии опубликованных работ автора:

1. *Евдокимов И.Н., Лосев А.П.* Возможности оптических методов исследований в системах контроля разработки нефтяных месторождений: *Монография*. – М.: Изд-во «НЕФТЬ и ГАЗ», 2007. – 228 с.
2. *Евдокимов И.Н., Лосев А.П.* Особенности анализа ассоциативных углеводородных сред. Применимость рефрактометрических методов // Химия и технология топлив и масел. 2007. № 2. С. 38–41.
3. *Евдокимов И.Н., Лосев А.П., Подгорнов В.М.* Определение предельных концентраций ПАВ в скважинных растворах методом рефрактометрии // Известия вузов. Нефть и газ. 2007. № 1. С. 43–48.
4. *Евдокимов И.Н., Лосев А.П.* Реабилитация спектрофотометров Specord UV VIS в практике лабораторных исследований // Бурение и нефть. 2006. № 12. С. 38–39.
5. *Лосев А.П.* Природа локального газообразования при цементировании скважин // Тезисы докладов «Нефть и газ – 2006. 60-я Межвузовская студенческая научная конференция». Секция «Разработка нефтяных и газовых месторождений, бурение скважин». – М.: ФГУП Издательство «Нефть и газ» РГУ нефти и газа им. И. М. Губкина, 2006.
6. *Лосев А.П.* Исследование влияния температуры на физико-химические свойства растворов Нефтенола ГФ и Нефтенола К // В Сб. трудов Студенческого научного общества за 2004 год. – М.: РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина, 2005.

Igor N. EVDOKIMOV
and Alexander P. LOSEV

POTENTIAL of OPTICAL RESEARCH METHODS for MONITORING of OIL FIELD DEVELOPMENT

Издательство
«НЕФТЬ И ГАЗ»
РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина

Moscow · 2007

И.Н. ЕВДОКИМОВ, А.П. ЛОСЕВ

ВОЗМОЖНОСТИ ОПТИЧЕСКИХ МЕТОДОВ ИССЛЕДОВАНИЙ В СИСТЕМАХ КОНТРОЛЯ РАЗРАБОТКИ НЕФТЯНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ

Издательство
«НЕФТЬ И ГАЗ»
РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина

Москва · 2007

УДК 622.276
Е15

Евдокимов И.Н., Лосев А.П.

Е15 Возможности оптических методов исследований в системах контроля разработки нефтяных месторождений: Монография. – М.: Изд-во «НЕФТЬ и ГАЗ», 2007. – 228 с.

ISBN 5-7246-0402-7

Актуальность темы монографии обусловлена, в частности, развитием инновационных проектов «интеллектуального месторождения», предусматривающих использование единых электронных комплексов моделирования и мониторинга разработки месторождений нефти и газа. Надежность работы подобных комплексов и адекватность виртуальных моделей месторождений возможны лишь при обеспечении наибольшей полноты первичной информации. Эта задача не может быть решена за счет простого увеличения плотности расположения датчиков и требует дальнейшего совершенствования используемых методов анализа. В предлагаемой монографии на основе результатов оригинальных исследований авторов и обширных библиографических данных рассмотрены некоторые аспекты применения оптических методов для контроля разработки нефтяных месторождений. Основное внимание уделено рассмотрению возможностей абсорбционной спектроскопии в видимом и ближнем УФ диапазонах и рефрактометрии нефтяных флюидов. Отдельная глава книги посвящена обсуждению некоторых устойчивых «мифов» о закономерностях оптических спектров поглощения нефтей и нефтепродуктов, на основе которых продолжают разрабатываться, патентоваться и внедряться ошибочные (или мало надежные) методики промышленных и лабораторных исследований.

Книга рассчитана на научных и инженерно-технических работников предприятий нефтегазовой промышленности, а также на преподавателей, аспирантов, магистрантов и студентов нефтегазовых вузов.

УДК 622.276

ISBN 5-7246-0402-7 © Евдокимов И.Н., Лосев А.П., 2007

Научное издание

ЕВДОКИМОВ Игорь Николаевич
ЛОСЕВ Александр Павлович

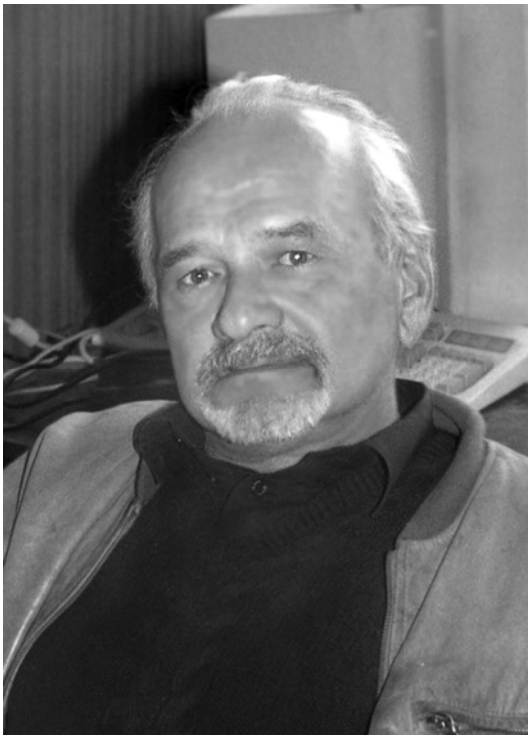
ВОЗМОЖНОСТИ ОПТИЧЕСКИХ МЕТОДОВ ИССЛЕДОВАНИЙ В СИСТЕМАХ КОНТРОЛЯ РАЗРАБОТКИ НЕФТЯНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ

Редактор *З.Б. Бацежева*

Компьютерная верстка *А.П. Лосев*

Подписано в печать 17.04.2007. Формат 60×901/16.
Бумага офсетная. Печать офсетная. Гарнитура Таймс. Усл. п. л. 14,25.
Тираж 500 экз. Заказ № 355.

Издательство «НЕФТЬ и ГАЗ» РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина
119991, Москва, Ленинский просп., 65
Тел.: (095) 135-84-06, 930-97-11.
Факс: (095) 135-74-16.



ЕВДОКИМОВ
Игорь Николаевич

доктор физико-математических наук, профессор РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина

ЛОСЕВ
Александр Павлович

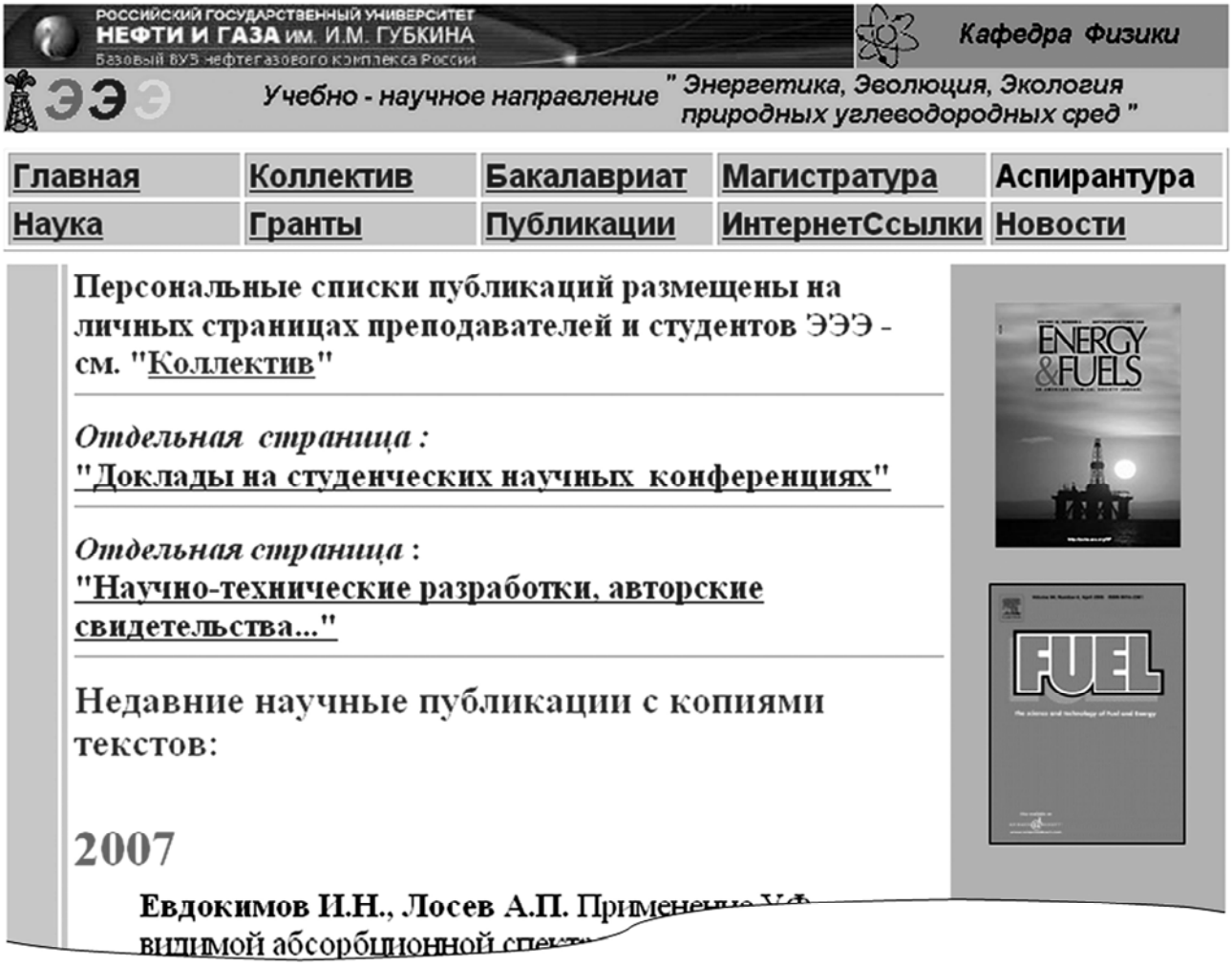
магистр техники и технологии (Нефтегазовое дело), аспирант РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина

Контактная информация:

e-mail: **physexp@gubkin.ru**

Подробную информацию об авторах и их работах можно посмотреть на сайте **http://eee.gubkin.ru**

« *Энергетика, эволюция, экология природных углеводородных сред* »



Почтовый адрес:

119991, Москва, ГСП-1, Ленинский проспект, 65
РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина, Кафедра физики

Химия и технология топлив и масел

KOCH - Glitsch

-U-T-K-E-B-P-O-

CHEMISTRY and TECHNOLOGY of FUELS and OILS

ХТТМ
2'2007

ISSN 0023-1169

УДК 665.7.033.28

И. Н. Евдокимов, А. П. Лосев

Особенности анализа ассоциативных углеводородных сред

Применимость рефрактометрических методов

Исследованы показатель преломления и оптическое поглощение растворов нефти в толуоле.

Установлено, что оптические свойства систем с крайне малым содержанием высокомолекулярных веществ значительно отклоняются от законов Бугера—Ламберта—Бера и др.

Выявлена чувствительность показателя преломления к ассоциации высокомолекулярных компонентов углеводородных систем.

Для повышения точности анализа показана необходимость детального исследования оптических свойств ассоциативных углеводородных систем перед построением калибровочных зависимостей.

Ключевые слова:

показатель преломления, асфальтены, калибровочные зависимости, агрегация.

Рефрактометрические методы оценки качества и состава продукции широко используют в нефтехимии, а показатель преломления продуктов переработки нефти является гостируемой величиной. В связи с этим надежности определения широкого спектра свойств по показателю преломления придается большое значение.

В последние годы приборостроительные фирмы предлагают для контроля качества продукции на нефтеперерабатывающих заводах (НПЗ) использовать поточные анализаторы. Ряд отечественных НПЗ — Ярославский, Киришский, Омский и др. уже внедряет системы контроля качества продукции и производственных процессов, включающие автоматизированные приборы — поточные анализаторы.

Анализаторы (фотометры и призматические рефрактометры) оснащены встроенным микропроцессором или внешним компьютером, что позволяет в режиме реального времени получать информацию о технологическом процессе. Принцип действия большей части таких приборов — поточных рефрактометров основан на измерении показателя преломления среды при определенной длине волны или на снятии рефрактометрического спектра. Приборы настроены для работы в видимой или УФ-областях спектра. Для интерпретации данных используют линейные калибровочные зависимости.

К точности калибровочных моделей предъявляют жесткие требования, поскольку от измеряемых параметров зависит ход технологического процесса и, в конечном счете, качество продукции (топлива).

Надежность любых измерений может быть лимитирована точностью прибора, зависящей от уровня развития техники на текущий момент времени. Однако погрешность, вносимая методикой измерений, главным образом зависит от глубины знаний исследователя и адекватности предложенной им калибровочной модели. Давно известно, что широко используемые линейные зависимости рефракции от концентрации вещества в растворах углеводородов не всегда справедливы, однако причины нелинейных отклонений зачастую не определены.

В данной статье изложены результаты исследований влияния агрегативного состояния высокомолекулярных соединений нефти на показатель преломления растворов нефти в толуоле. Обнаружены ранее неизвестные особенности, влияющие на результаты оптических измерений.

В опытах исследовали разбавленные растворы нефти в толуоле. Последний используют как стандартный растворитель при оптических исследованиях нефтей и продуктов их переработки. Нефть Азнакаевской площади Ромашкинского месторождения была отобрана из скважины в 2001 г. и хранилась в плотно закрытой таре в темном помещении при комнатной температуре. Концентрация асфальтенов в нефти, по данным ОАО «Татнефть», составляет 3,6% (масс.), ее плотность — 876 кг/м^3 при 20°С.

Растворы готовили двумя способами. Первый — разбавление относительно больших объемов нефти в толуоле. Для приготовленных таким способом растворов воспроизводимость результатов измерений оказалась неудовлетворительной. Поэтому для повышения надежности результатов был выбран второй способ, похожий на титрование: в фиксированный объем толуола микропипеткой капали нефть или ее 5%-ный раствор в толуоле, получая растворы точно заданной концентрации. Средняя масса одной капли нефти, выдавленной из микропипетки, составляла 10,72 мг.

Как известно, оптические характеристики тяжелых топлив и газовых конденсатов, содержащих ничтожно малые количества высокомолекулярных полиароматических соединений [1], в видимой и УФ-областях спектра определяются именно присутствием асфальтенов. Поэтому в дальнейшем состав растворов характеризовали эквивалентным содержанием этих соединений. В обсуждаемых экспериментах концентрация асфальтенов в растворах составляла 0,4—150 мг/л.

Степень влияния смол и других высокомолекулярных компонентов нефти, кроме асфальтенов, на результаты оптических измерений оценена в работе [2]. В ней показан опреде-

ляющий вклад асфальтенов в величину поглощения в видимой и ближней УФ-областях спектра. Подробные сведения о спектрах нефтей, газовых конденсатов и о проблемах их оптического анализа приведены в работах [3, 4].

Поскольку промышленные поточные анализаторы настроены на работу в УФ- и видимой областях, а, по данным [5], поглощение (интенсивность характерных полос) топлив в этих областях в значительной степени зависит от технологии их получения, возникает необходимость в исследовании особенностей оптических свойств топлив и промежуточных продуктов переработки в этих областях спектра.

Основные исследования проводили с использованием стандартного рефрактометра ИРФ-454-Б2М, подключенного к жидкостному термостату U2 либо цифровому жидкостному термостату ELMI 2.1. Дополнительные эксперименты проведены на фотоколориметре КФК-2, а также на спектрофотометрах Specord UV-VIS и Shimadzu UV-4402.

По результатам рефрактометрических измерений были получены зависимости показателя преломления растворов нефти в толуоле от концентрации асфальтенов. Особое внимание уделяли области больших разбавлений, так как концентрация высокомолекулярных компонентов в промежуточных продуктах переработки и топливах крайне мала. Поскольку показатель преломления растворов — величина неаддитивная [6], теоретический расчет характеристик раствора проводили с использованием функции показателя преломления, предложенной Лоренцем и обладающей свойством аддитивности:

$$\frac{n^2-1}{n^2+2}=\left(\frac{n_1^2-1}{n_1^2+2}\right)\varphi+\left(\frac{n_2^2-1}{n_2^2+2}\right)(1-\varphi)$$

где n, n_1, n_2 — показатели преломления соответственно раствора, чистого растворенного вещества и чистого растворителя; φ — объемная доля растворенного вещества.

Эту зависимость используют в инженерной практике для построения линейных калибровочных зависимостей. Показатели преломления чистых веществ полагают постоянными.

Зависимости экспериментальной и расчетной функций показателя преломления от концентрации асфальтенов в растворе приведены на **рис. 1**. Ось абсцисс изображена в логарифмическом масштабе, поэтому линейная теоретическая зависимость (кривая *2*) искажена. Нарушение правила аддитивности наблюдается уже при концентрации асфальтенов ~5 мг/л. Максимальное положительное отклонение функции показателя преломления замечено при концентрации асфальтенов более 100 мг/л. Обнаруженные нами отклонения в литературе не описаны.

Таким образом, при оценке концентрации высокомолекулярных компонентов в топливах или других параметров, прямо связанных с показателем преломления, возможна достаточно высокая погрешность результатов. Например, на **рис. 2** показаны две линейные калибровочные зависимости: рассчитанная по аддитивному правилу и полученная экстраполяцией экспериментальных значений функции показателя преломления при высоких концентрациях асфальтенов в растворе.

Результаты вычисления концентрации (или другого параметра) по измеренному показателю преломления пробы зависят от выбранной калибровочной зависимости. Для построения линейной калибровочной модели измерение показателя преломления модельных растворов обычно проводят с большим шагом по концентрации. По результатам измерений подбирают уравнение прямой.

Именно таким образом для традиционно используемой области концентраций асфальтенов (при исследованиях нефтей и газовых конденсатов) была получена нами зависимость *1* на рис. 2. Как видно, экспериментальные значения функции показателя преломления (кривая *3* на рис. 2) значительно отклоняются от этой калибровочной зависимости. Еще более от опытных значений удалена прямая *2*, построенная исходя из представлений об идеальности раствора.

Следовательно, при недостаточно полном предварительном исследовании оптических свойств (или при построении модели с большим шагом по концентрации) погрешность определения концентрации высокомолекулярных компонентов, согласно рис. 2, может составить более 100%. Кроме того, при концентрациях асфальтенов 50—150 мг/л возможность использования предложенных линейных калибровок вообще отсутствует.

Приведенный пример доказывает необходимость точного построения и анализа калибровочных зависимостей. Очевидно, линейные калибровки можно применять только в ограниченных диапазонах концентраций.

Для построения линейных калибровок часто используют закон Бугера—Ламберта—Бера [7], связывающий оптическую плотность раствора с концентрацией вещества:

$$D=\varepsilon lc$$

где D — оптическая плотность раство-

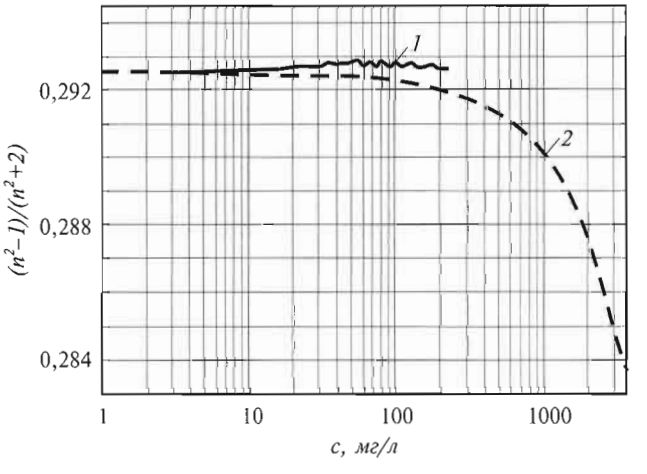


Рис. 1. Зависимости функции показателя преломления $(n^2-1)/(n^2+2)$ для растворов нефти в толуоле от концентрации *c* асфальтенов:

1 — экспериментальная; *2* — рассчитанная по аддитивному правилу для идеальных растворов.

ра; ε — коэффициент экстинкции; l — толщина слоя раствора; c — концентрация вещества в растворе.

Коэффициент экстинкции полагается постоянным. Следует отметить, что для разбавленных растворов нефти в толуоле этот коэффициент совпадает с коэффициентом поглощения [4], т.е. рассеяние света практически не происходит.

На **рис. 3** показаны результаты фотометрических исследований растворов при длине волны 670 нм. Кривая *1* экспериментальных значений оптической плотности довольно хорошо ложится на прямую *2*, описываемую уравнением вида $y = 0{,}00775x$ (коэффициент регрессии $r^2 = 0{,}998$). Однако это не значит, что наблюдаемые небольшие отклонения не отразятся на результатах вычислений тех или иных параметров.

По данным [7], линейная аппроксимация при построении калибровочной модели по закону Бугера может приводить при расчете концентрации к погрешности до 30%. Отсюда следует, что построение зависимостей оптической плотности от концентрации неинформативно и тем самым служит причиной значительных ошибок.

Гораздо удобнее исследовать реальные растворы по зависимостям коэффициента экстинкции от концентрации. В законе Бугера этот коэффициент, как уже отмечалось, полагается постоянным, поэтому любые отклонения этой зависимости от горизонтальной прямой указывают на те или иные межмолекулярные взаимодействия, происходящие в растворе.

На **рис. 4** показана зависимость коэффициента экстинкции растворов от концентрации асфальтенов (кривая *2*). Она наглядно свидетельствует о нарушении закона Бугера, полагающего этот коэффициент постоянным. При концентрациях асфальтенов 4—8 мг/л наблюдается максимум коэффициента экстинкции. С ростом концентрации кривая зависимости коэффициента экстинкции становится более пологой, а при концентрациях асфальтенов более 100 мг/л выходит на горизонтальную прямую. В диапазоне концентраций 20—100 мг/л на зависимости наблюдаются два ступенеобразных подъема.

В нашей интерпретации изменение экстинкции при крайне малых концентрациях асфальтенов в растворах свидетельствует о происходящем в растворе межмолекулярном взаимодействии

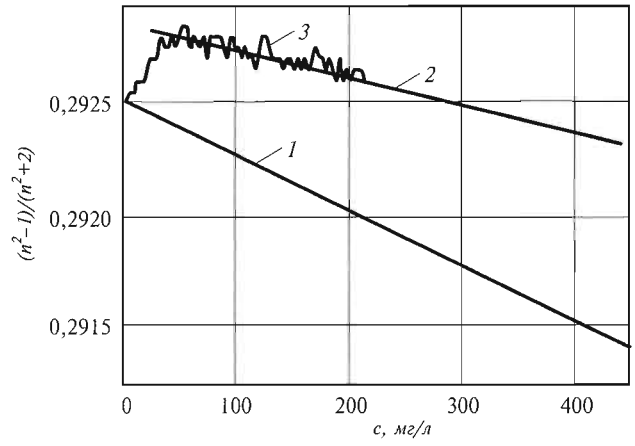


Рис. 2. Линейные калибровочные зависимости для определения концентрации *c* асфальтенов:

1 — полученная по стандартной методике для концентрированных растворов; *2* — рассчитанная по аддитивному правилу; *3* — экспериментальная.

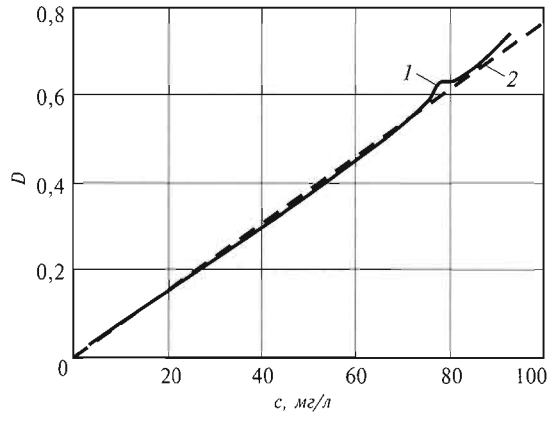


Рис. 3. Зависимость оптической плотности *D* растворов нефти в толуоле от концентрации *c* асфальтенов:

1 — экспериментальная; *2* — рассчитанная.

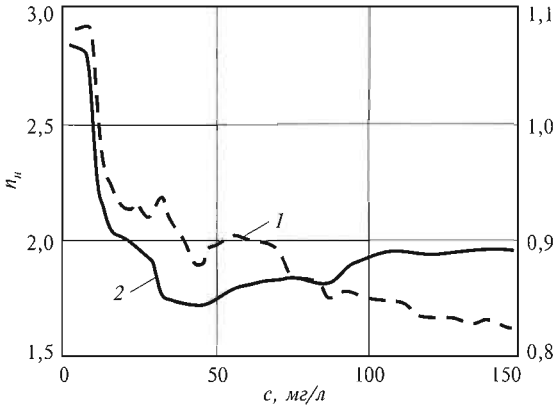


Рис. 4. Зависимости эффективного показателя преломления $n_н$ нефти (кривая *1*) и коэффициента экстинкции ε (кривая *2*) от концентрации *c* асфальтенов в растворе.

— ассоциации молекул асфальтенов. Таким образом, нами зафиксировано начало самоассоциации асфальтенов при концентрациях 5—7 мг/л в фотометрическом эксперименте.

Последние результаты зарубежных работ [8, 9] подтверждают, что асфальтены в толуоле начинают агрегироваться при концентрациях до 50 мг/л. Эти результаты были получены независимо методами абсорбционной и флюоресцентной спектроскопии [8] и по скорости распространения ультразвука в среде [9].

Всплеск экстинкции на рис. 4 при концентрации менее 7 мг/л указывает на появление в растворе мономеров (или юнимеров) асфальтенов. Резкий спад зависимости свидетельствует о формировании простейших агрегатов — димеров. Дальнейший незначительный рост экстинкции при концентрации 100 мг/л и выше, сопровождающийся подъемами и пологими участками в виде ступеней, можно интерпретировать как укрупнение ассоциатов и формирование молекулярных наноструктур.

Подобные выводы о ступенчатой ассоциации асфальтенов получены и другими исследователями, например в осмометрических экспериментах [10]. Непосредственно первичная агрегация асфальтенов впервые наблюдалась нами при исследованиях вязкости, ЯМР-релаксации и оптического поглощения растворов нефти и твердых асфальтенов в толуоле [11—13]. Эти результаты подтверждены при исследовании растворов асфальтенов методом флюоресцентной спектроскопии [14].

Следовательно, зафиксированные отклонения зависимостей от закона Бугера связаны со способностью асфальтенов к самоорганизации и формированию молекулярных агрегатов.

Обсужденная выше функция показателя преломления претерпевает нехарактерные изменения при концентрациях, соответствующих процессам самоассоциации асфальтенов. Это, очевидно, указывает на одну и ту же природу выявленных особенностей поведения функции Лоренца и коэффициента поглощения.

Для сопоставления рефрактометрических и фотометрических данных для функции показателя преломления был рассчитан на основе аддитивного правила эффективный показатель преломления $n_{\text{н}}$ нефти в растворе. Этот показатель получен исходя из предположения, что раствор идеален, а изменение его оптических свойств вызвано изменением лишь показателя преломления нефти.

Приведенные на рис. 4 зависимости коэффициента экстинкции (кривая *2*) и эффективного показателя преломления нефти в растворе (кривая *1*) от концентрации асфальтенов имеют сходство в поведении. Выявленное сходство можно объяснить, например, взаимосвязью действительной и мнимой частей показателя преломления [15]:

$$n' = n - i(n\chi)$$

где n' — комплексный показатель преломления; n — вещественная часть коэффициента преломления; $(n\chi) = \varepsilon\lambda/4\pi$ — показатель поглощения; λ — длина волны.

Подводя итоги изложенному, можно отметить, что одним из основных результатов работы явилось экспериментальное обнаружение чувствительности показателя преломления к процессам молекулярной агрегации асфальтенов. Ранее о подобных результатах ни в западных, ни в отечественных публикациях не упоминалось.

Теоретическая возможность такой чувствительности предполагалась еще в 1936 г. М. М. Кусаковым. Наибольшие отклонения функции показателя преломления от теоретических зависимостей наблюдались им при изменении характера химических связей между атомами. По его мнению, еще большие отклонения характерны для соединений, содержащих сопряженные связи [16]. Иными словами, показатель преломления чувствителен только к процессам первичной молекулярной агрегации, когда изменяется «характер связей» между молекулами или частями сложных молекул асфальтенов.

В проведенных нами лабораторных исследованиях наиболее значительные отклонения оптических свойств от общепринятых зависимостей по законам Бугера—Ламберта—Бера и др. выявлены для сред с крайне малым содержанием высокомолекулярных веществ. Подобный состав характерен, например, для большей части автомобильных топлив.

Выявленная чувствительность показателя преломления к ассоциативным компонентам топлив в настоящее время при обработке данных их оптических анализов не учитывается. Следовательно, необходимо изменить подход к обработке этих данных и построению калибровочных зависимостей (например, типа показатель преломления — свойство).

Новый подход должен заключаться в более детальном исследовании фазового состояния ассоциативных компонентов. Очевидно, что линейные калибровочные зависимости следует применять только в ограниченных диапазонах концентраций.

Авторы выражают признательность к.т.н. Н. Ю. Елисееву и д.х.н. Н. К. Зайцеву за помощь в организации экспериментов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Бусыгина Н. В., Бусыгин И. Г. Технология переработки природного газа и газоконденсата. Оренбург, ИПК «Газпромпечать» ООО «Оренбурггазпромсервис», 2002. — 432 с.*
2. *Evdokimov I. N., Eliseev N. Yu., Akhmetov B. R. — J. Petroleum Science and Engineering, 2003, N 37, p. 135—143.*
3. *Betancourt S., Fujisawa G., Mullins O. C. et al. — Oilfield Review, 2003, Autumn, p. 54—61.*
4. *Mullins O. C. Structures and Dynamics of Asphaltenes. N.-Y., Springer, 1999. — 314 p.*
5. *Сирюк А. Г., Радченко Е. Д., Фернандес-Гомес М. М. — ХТТМ, 1979, № 7, с. 48—51.*
6. *Гурвич Л. Г. Научные основы переработки нефти. — М.-Л., Гостоптехиздат, 1940. — 640 с.*
7. *Gawrys K. L. Doct. Dis. Raleigh, 2005.*
8. *Goncalves S., Castillo J., Fernández A. et al. — Fuel, 2004, N 83, p. 1823—1828.*
9. *Andreata G., Bostrom N., Mullins O. C. — Langmuir, 2005, N 21, p. 2728—2736.*
10. *Yarranton H. W. — J. Dispersion Science and Technology, 2005, N 26, p. 5—8.*
11. *Evdokimov I. N., Eliseev N. Yu., Akhmetov B. R. — Journal of Petroleum Science and Engineering, 2003, v. 37, N 3—4, p. 145—152.*
12. *Evdokimov I. N., Eliseev N. Yu., Akhmetov B. R. — Fuel, 2003, v. 82, N 7, p. 817—823.*
13. *Evdokimov I. N., Eliseev N. Yu., Akhmetov B. R. — Ibid, 2006, v. 85, N 10—11, p. 1465—1472.*
14. *Arteaga-Larios F., Cosultchi A., Perez E. — Energy and Fuels, 2005, v. 19, N 2, p. 477—484.*
15. *Поль Р. В. Введение в оптику. М.—Л., ОГИЗ, 1947. — 484 с.*
16. *Кусаков М. М. Методы определения физико-химических характеристик нефтяных продуктов. М.—Л., ОНТИ КНТП СССР, 1936. — 744 с.*

РГУ нефти и газа им. И. М. Губкина

«Известия вузов. Нефть и газ»
№1, 2007

УДК 665.7.033.28

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПРЕДЕЛЬНЫХ КОНЦЕНТРАЦИЙ ПАВ В СКВАЖИННЫХ РАСТВОРАХ МЕТОДОМ РЕФРАКТОМЕТРИИ

И.Н. Евдокимов, А.П. Лосев, В.М. Подгорнов
(Российский государственный университет нефти и газа им. И.М. Губкина)

Для обеспечения эффективного регулирования межфазных натяжений в скважинных и пластовых условиях, предупреждения загрязнения призабойной части пласта избытком реагентов, необходимо определять предельные концентрации ПАВ в скважинных растворах для реальных температурных условий, оценивать фазовое состояние флюидов. В работах Е.М. Соловьёва, Г.Т. Овнатанова, И.Л. Мархасина и других авторов особо подчёркивается необходимость комплексных физико-химических исследований промысловых ПАВ. В этой связи инструментальные методы определения фазовых превращений в водных растворах ПАВ в зависимости от концентрации и температуры имеют большое практическое значение и расширяют возможности поиска оптимальных составов для обработки продуктивных пластов.

Поверхностная активность водных растворов ПАВ значительно зависит от температуры и концентрации. Существуют предельные концентрации и температуры, при которых происходит изменение фазового состояния ПАВ в растворах. Важно оценить критические значения этих параметров для реагентов, используемых в качестве компонентов растворов для обработки нефтяных пластов. Такие растворы работают в условиях переменных температур и давлений, находясь в постоянном контакте с большой поверхностью твёрдой фазы (скелет породы пласта, наполнители жидкостей вскрытия и гидроразрыва пласта).

Задача настоящей работы – в определении предельных концентраций и температур водных растворов ПАВ для нахождения оптимальных условий их применения.

Новые реагенты ЗАО «Химеко-ГАНГ» получили широкое распространение в промышленности. Компании «Роснефть», «Сургутнефтегаз» и «Сибнефть» используют их в следующих случаях. Катионный ПАВ «Нефтенол-ГФ» применяют для интенсификации добычи нефти, удаления связанной воды из пласта, гидрофобизации поровой поверхности, а также, как компонент буровых растворов при первичном вскрытии продуктивных пластов. «Нефтенол-К» – в качестве компонента технических жидкостей при обработке в составе ПАВ-кислотных композиций призабойных зон нагнетательных и добывающих скважин. Реагенты представляют концентрированные водные растворы ПАВ. Несмотря на широкое применение, свойства этих реагентов недостаточно изучены.

Следует отметить, что исследованные реагенты как и многие другие технические жидкости, являются смесями веществ (в данном случае ПАВ), поэтому теоретически предсказать их свойства не представляется возможным. Известно, что при адсорбции двух или нескольких ПАВ наблюдается взаимное вытеснение [1], вследствие чего вещества в смеси адсорбируются хуже, чем в однокомпонентных растворах. Это лишь качественные оценки, не имеющие количественного выражения. Поэтому все дальнейшие выводы относительно поведения исследованных реагентов делаются по аналогии с чистыми ПАВ, в частности, с додецилсульфатом натрия.

Для определения критических концентраций измеряли температурные и концентрационные зависимости межфазного натяжения и показателя преломления растворов. Определение межфазного натяжения позволяет оценить поверхностную активность реагентов, оптические же методы весьма чутки к фазовым превращениям в растворах.

Были выбраны метод счёта капель при определении межфазного натяжения и рефрактометрический метод при определении показателя преломления, отличающиеся

доступностью (в экспериментах использовано стандартное лабораторное оборудование) и простотой измерений.

Межфазное натяжение на границе растворов ПАВ с керосином определяли с помощью сталагмометра с воздушным термостатом. Методика проведения опытов по изучению температурных зависимостей межфазного натяжения разработана на кафедре бурения нефтяных и газовых скважин РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина [2].

Зависимости показателя преломления получены с помощью рефрактометра ИРФ-454 Б2М и жидкостного цифрового термостата ELMI-TW2.03. Показания снимали в проходящем свете с использованием красного светофильтра КС-13 ($\lambda_{ср} = 630 нм$) в диапазоне температур $t = 10 \div 60^0 C$.

Метод определения межфазного натяжения на границе раствора ПАВ с керосином был выбран, как более близко отражающий реальные процессы в пласте. Керосин в опытах выступал в качестве модели пластовой нефти. Для определения коэффициента межфазного натяжения σ приготовили растворы реагентов с объёмными концентрациями до растворения 0,1, 0,25, 0,5 и 1%. Каждый из растворов тестировали при различных температурах от 20 до 55 градусов, при этом жидкости, используемые для определения межфазного натяжения, предварительно выдерживали при температуре опыта. Измерения проводили трижды, за итоговые значения принимались средние значения из опытов.

По результатам измерений построены температурные и концентрационные зависимости межфазного натяжения. Для обоих реагентов отмечено свойство значительно снижать межфазное натяжение на границе с керосином с ростом концентрации и температуры.

Представлены зависимости межфазного натяжения σ растворов нефтенола-ГФ от концентрации c реагентов в растворе (рис. 1). С ростом концентрации и температуры величина коэффициента межфазного натяжения снижается. На кривых видны ступенеобразные изломы в области концентраций 0,25÷0,5 %, сглаживающиеся с ростом температуры. Стабилизация межфазного натяжения на ступени кривой указывает на то, что на границе раствора с керосином при данных концентрациях адсорбируется меньше молекул реагента, то есть в растворе наступает определённое насыщение, идёт процесс агрегирования молекул ПАВ, например, мицеллообразование.

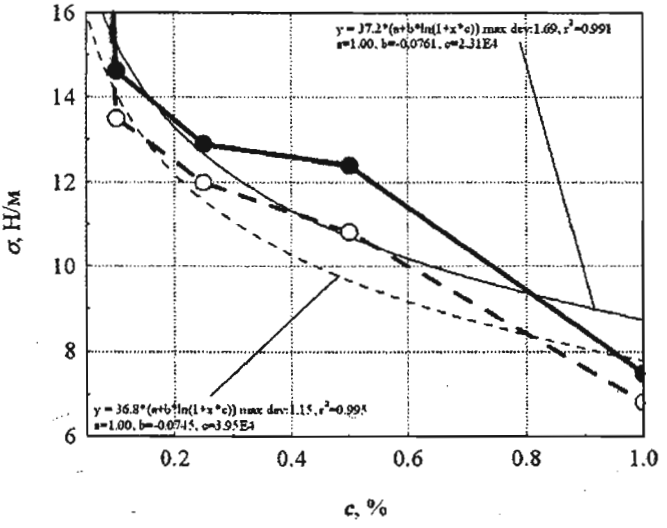


Рис. 1. Зависимость межфазного натяжения растворов нефтенола ГФ σ от концентрации реагента *c* при температурах 30°С (сплошная кривая) и 50°С (штриховая кривая)

Гладкие кривые (см. рис. 1) – теоретические зависимости по полуэмпирическому уравнению, предложенному в 1908 г. Жижковским (Szyszkowsky) [3]:

$$\sigma = \sigma_0 \cdot \left(1 - B \cdot ln\left(1 + C \cdot c\right)\right), \tag{1}$$

где σ – межфазное натяжение раствора, Н/м; σ_0 – межфазное натяжение чистого растворителя, Н/м; B – характеристическая константа для данного опыта; C – характеристическая константа для данного ПАВ; c - концентрация ПАВ в растворе.

Для измерения показателя преломления растворов ПАВ n были взяты растворы тех же концентраций. Температурные условия опытов продублированы. Построенные кривые зависимостей показателя преломления растворов от температуры и концентрации не обнаружили каких-либо особенностей, но, совершив переход от показателя преломления n к аддитивной величине - рефракции R [4], можно использовать теорию растворов для анализа рефрактометрических данных. Такой переход расширяет возможности анализа. Изучая поведение рефракции, можно выявить, отличаются ли свойства растворов реагентов от классической аддитивности.

Рефракция идеальных растворов описывается соотношением Лорентц-Лоренца [3] :

$$R = \left(\frac{n_1^2 - 1}{n_1^2 + 2}\right) \cdot \varphi_1 + \left(\frac{n_2^2 - 1}{n_2^2 + 2}\right) \cdot \varphi_2, \tag{2}$$

где n_i – показатель преломления компонента раствора, φ_i – объёмная доля компонента.

На основе измерений показателя преломления чистых нефтенола-ГФ, нефтенола-К и дистиллированной воды, по формуле (2) проведен теоретический расчет рефракции исследованных растворов ПАВ, в предположении их идеальности. Под экспериментальные зависимости показателя преломления с помощью программы Easy Plot подобрали кубические уравнения с корреляционным коэффициентом, близким к единице, рассчитав реальные значения рефракции образцов. Цель описанных операций состояла в выявлении отличий между экспериментальными и теоретическими значениями рефракции. Сравнение совмещённых на одном графике кривых подтвердило предположение о неидеальности растворов.

Для оценки разности между опытными и теоретическими данными использовали параметр «избыток рефракции», определяемый из соотношения:

$$IR = \left(R_{эксп} - R\right)_C. \tag{3}$$

Параметр избытка рефракции удобен для анализа опытных данных и наглядно демонстрирует отклонения в поведении реальных растворов от классической аддитивности Лорентц-Лоренца. Представлены зависимости избытка рефракции растворов нефтенола-ГФ разных концентраций IR от температуры t (рис. 2). Избыток рефракции имеет положительный знак, то есть экспериментальные значения рефракции превысили теоретические. Видна тенденция избытка рефракции к увеличению с ростом температуры.

Известно [4], что положительные отклонения рефракции от аддитивности могут указывать на осуществление комплексообразования в растворах электролитов. Однако возникновение положительных отклонений может быть связано также с другими процессами, происходящими в растворах, поэтому выявление одного лишь знака избытка рефракции не может служить надёжным основанием для заключений о диссоциации ассоциатов или образовании комплексов.

Надёжнее оценить агрегацию в растворах можно по наличию экстремумов производной показателя преломления по температуре. По данным [5], изломы на кривых показателя преломления, а значит, экстремумы производной показателя преломления свидетельствуют о возникновении новых сосуществующих фаз либо об осуществлении структурных изменений дисперсной фазы.

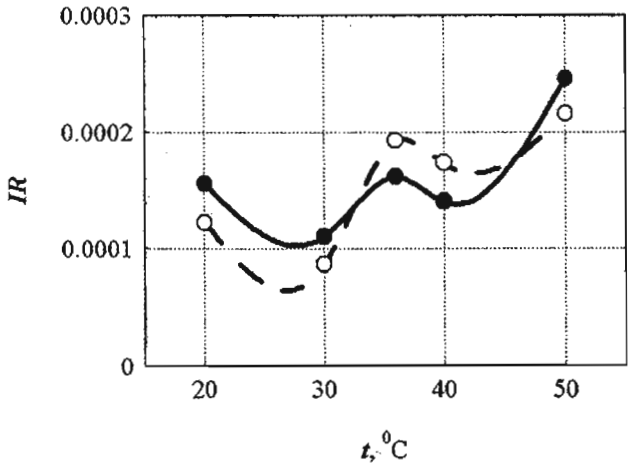


Рис. 2. Зависимость избытка рефракции растворов нефтенола ГФ IR от температуры t при концентрации 0,1% (сплошная кривая) и 0,25% (штриховая кривая)

Подобные экстремумы действительно обнаружены нами при обработке данных рефрактометрии. Таким образом, предположения об агрегировании молекул ПАВ в исследованных растворах, сделанные на основании измерений поверхностного натяжения, подтвердились и рефрактометрическими опытами. Обнаруженные экстремумы производной показателя преломления растворов указывают на изменения, происходящие в структуре агрегатов при температурах 35–40^{0}С. По данным литературных источников [3], обнаруженные экстремумы соответствуют температуре, при которой резко меняется растворимость ПАВ и начинается формирование мицелл. Такую температуру называют температурой (точкой) Крафта [3, 5].

Выявленные в проведенных опытах структурные фазовые превращения можно интерпретировать следующим образом. При температурах 20 – 35^{0}С в растворе находятся мономеры молекул ПАВ, а при увеличении концентрации ухудшается растворимость реагента и образуются беспорядочные агрегаты мономеров или конгломераты недиссоциированных молекул. По достижении температур 35 – 40^{0}С в растворе формируются мицеллы, обладающие большей растворимостью, нежели мономеры ПАВ, поверхностная активность раствора растёт. В дальнейшем, с увеличением температуры улучшается растворимость ПАВ и ещё более увеличивается поверхностная активность. Необходимо отметить, что исследованные реагенты представляли собой смеси ионогенных ПАВ, а для неионогенных ПАВ не всегда характерно увеличение растворимости с ростом температуры.

Построением фазовой диаграммы состояния молекул ПАВ в водном растворе (рис. 3) можно обобщить данные экспериментов. Горизонтальная кривая на фазовой диаграмме – кривая растворимости построена по результатам рефрактометрии и показывает нижнюю температурную границу образования мицелл. В ряде источников [5] её также называют кривой Крафта. Вертикальная штриховая кривая (кривая «ККМ») отражает концентрационную границу образования молекулярных агрегатов и построена по данным опытов по измерению межфазного натяжения.

Построенные кривые делят фазовую диаграмму на четыре области. С практической точки зрения наибольший интерес исследования представляют области, расположенные справа от кривой «ККМ». На практике стараются достичь минимальных значений коэффициента межфазного натяжения и концентрации реагента в растворе, поддерживая выше ККМ, когда молекулы ПАВ в растворах находятся в агрегированном состоянии. Технические растворы для обработок призабойных зон скважин проникают в пористую среду нефтенасыщенного пласта. Поры и каналы породы-коллектора имеют довольно малые размеры, порой сопоставимые с размерами частиц коллоидов. Поэтому важно оценить, какой тип агрегатов молекул ПАВ присутствует при данных условиях в растворе.

Правая верхняя область диаграммы отражает условия, при которых в растворе находятся мицеллы и диссоциировавшие мономеры. При адсорбции ПАВ поверхностью скелета породы мицеллы, распадаясь, поддерживают необходимую поверхностную активность раствора. Обладая хорошей растворимостью, мицеллы находятся в растворе и не влияют на фильтрационные свойства продуктивного пласта (не считая возможное изменение характера смачиваемости). Чего нельзя сказать, если в растворе присутствуют неупорядоченные агрегаты молекул ПАВ. В процессе фильтрации такие агрегаты могут коагулировать и достигать коллоидных размеров [1], откладываться на скелете породы и значительно снижать проницаемость каналов. Условия образования подобных агрегатов соответствуют правой нижней области фазовой диаграммы.

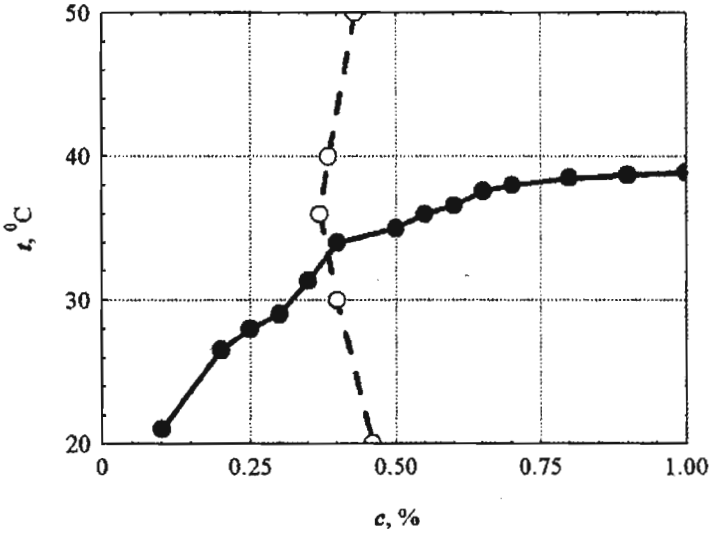


Рис. 3. Фазовая диаграмма состояния молекул ПАВ в водном растворе: кривые растворимости (сплошная кривая) и ККМ (штриховая кривая)

По результатам приведённых экспериментов, установлены условия эффективного применения растворов нефтенола ГФ и нефтенола К в нефтегазовом производстве. Исследованные реагенты применимы только в условиях повышенных температур. Это ограничение лимитирует географию применения реагентов. В частности, пластовые температуры месторождений Татарстана и Башкирии не превышают 25 – 27^{0}С. Растворы ПАВ малых концентраций (до 0,5% об.) в таких условиях применять можно, но в силу разбавления резко снизится эффективность их действия. Обрабатывая призабойную зону пласта более концентрированными растворами, можно загрязнить её, ухудшить фильтрационные свойства. Рационально использование нефтенолов при температурах не менее 35^{0}С, то есть выше зафиксированной для этих ПАВ температуры Крафта. Такие условия соответствуют пластам нефтяных месторождений Западной Сибири, имеющим средние температуры 70 – 80^{0}С.

Суммируя, проведённый комплексный физико-химический анализ реагентов-гидрофибизаторов призабойной зоны нефтяных пластов - нефтенола ГФ и нефтенола К дал возможность определить температурные и концентрационные границы применимости реагентов при условии минимизации отрицательного воздействия их водных растворов на коллекторские свойства пористой среды. Полученные по результатам экспериментов рекомендации позволяют уже по одному параметру (температуре пласта) определить залежи, в которых применение реагентов может дать отрицательный эффект.

Использованные в работе способы измерения межфазного натяжения и показателя преломления поверхностно-активных веществ в условиях термостатирования отличаются относительной простотой и доступностью. Их можно применять в промысловых лабораториях для получения оперативной информации о свойствах скважинных растворов.*

Список литературы

1. *Бабалян Г.А., Кравченко И.И., Мархасин И.Л., Рудаков Г.В. Физико-химические основы применения поверхностно-активных веществ при разработке нефтяных пластов. – М.: Гостоптехиздат, 1962. – 284 с.*
2. *Подгорнов В.М., Ведищев И.А. Практикум по заканчиванию скважин. – М.: Недра, 1985. – 256 с.*
3. *L.L. Scharmm, Surfactants: Fundamentals and Applications in the Petroleum Industry, Cambridge, 2000.*
4. *J.A. Padrón, R. Carrasco, R.F. Pellón, – J. Pharm. Pharmaceut. Sci., 2002, v. 5 (3). – p. 258–259.*
5. *Иоффе Б.В. Рефрактометрические методы химии. – Л.: Химия, 1974. – 400 с.*

УДК 622.276

ТЕПЛОЕМКОСТЬ И ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ КАРКАСНЫХ И СЛОИСТЫХ АЛЮМОСИЛИКАТОВ

С.М. Купцов
(Российский государственный университет нефти и газа им. И.М. Губкина)

Вертикальную – изменение температуры добываемой нефти или газа по стволу скважины и горизонтальную – радиальное распределение температуры в элементах конструкции скважины, тепловые задачи невозможно правильно решить без надежной оценки теплофизических свойств пород разреза скважины.

Глинистые, обломочные и карбонатные породы, в основном, слагают разрез скважины. Среди обломочных пород выделяются песчано-алевритовые породы, которые преимущественно представлены кварцем и полевыми шпатами [1].

Теплофизические свойства (удельная изобарная теплоемкость c и коэффициент теплопроводности λ) кварца при различных температурах хорошо изучены. Информация о теплофизических свойствах полевых шпатов, а тем более конкретных плагиоклазов и близких к ним слюд, отрывочна, разрозненна и представлена в специальных изданиях [2, 3, 4, 5 и др.].

Полевые шпаты и слюды являются основными породообразующими минералами группы алюмосиликатов [6]. Кристаллические решетки этих минералов отличаются анизотропией, поэтому их теплопроводность в различных направлениях может отличаться в несколько раз.

Целью статьи является анализ и обобщение данных по теплоемкости и теплопроводности породобразующих неглинистых минералов из группы алюмосиликатов.

* *Авторы благодарны И.А. Ведищеву, Н.Ю. Елисееву и Винсенту Фабири за помощь в проведении и обсуждении экспериментов.*

СПЕЦИАЛИЗИРОВАННЫЙ ЖУРНАЛ

Бурение & Нефть

ГАРМОНИЗАЦИЯ МЕЖДУНАРОДНОГО ЭНЕРГЕТИЧЕСКОГО СОТРУДНИЧЕСТВА НА ЯЗЫКЕ ГЛОБАЛЬНОЙ ЭНЕРГОБЕЗОПАСНОСТИ

ПОВЫШЕНИЕ ПРОДУКТИВНОСТИ ЗА СЧЕТ КОМПЛЕКСНОЙ ТЕХНОЛОГИИ ЗАКАНЧИВАНИЯ СКВАЖИН

КОНЦЕНТРИЧЕСКИЙ РАСШИРИТЕЛЬ СТВОЛА АНДЕРРИМЕР

ТВЕРДЫЕ СПЛАВЫ ФИРМЫ «АЛГ»

СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ КОНСТРУКЦИИ НИЗА БУРИЛЬНОЙ КОЛОННЫ

12 ДЕКАБРЬ 2006

РЕАБИЛИТАЦИЯ СПЕКТРОФОТОМЕТРОВ SPECORD UV VIS В ПРАКТИКЕ ЛАБОРАТОРНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

И. ЕВДОКИМОВ, А. ЛОСЕВ, РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина

Сокращение финансирования науки в годы экономических реформ негативно сказалось на материально-технической базе научно-исследовательских и научно-производственных организаций. Тем не менее многим исследователям-практикам удается поддерживать свои лаборатории на современном уровне, реанимируя морально устаревшее, но вполне работоспособное оборудование, в частности аппаратуру для спектрофотометрии. Спектрофотометрические опыты традиционно проводятся практически во всех нефтепромысловых лабораториях, занимающихся вопросами подбора химических реагентов, мониторинга качества продукции и экологии [1, 2].

В настоящей статье показано, как можно модернизировать спектрофотометр Specord UV VIS, осуществив сопряжение этого прибора с ЭВМ. Спектрофотометр Specord UV VIS производства фирмы Carl Zeiss Jena (выпускавшийся в ГДР более 30 лет назад) является достаточно распространенным в России прибором. Качество, надежность и технические характеристики его все еще не уступают современным аналогам, что, в принципе, позволяет использовать его в исследовательских целях и в настоящее время. Главным отличием более современных спектрофотометров является возможность вывода данных на ЭВМ с последующей их экспресс-обработкой с помощью специальных пакетов программ. Однако предлагаемые на рынке в настоящее время современные двулучевые аналоги Specord UV VIS имеют стоимость порядка 15 — 20 тыс. долларов США, поэтому не каждая лаборатория в состоянии приобрести такой прибор. Использование же устаревшего Specord UV VIS для рутинных измерений неудобно, поскольку прибор оснащен только графическим самописцем, что приводит к значительному увеличению времени анализов, кроме того, полностью отсутствует возможность обработки данных.

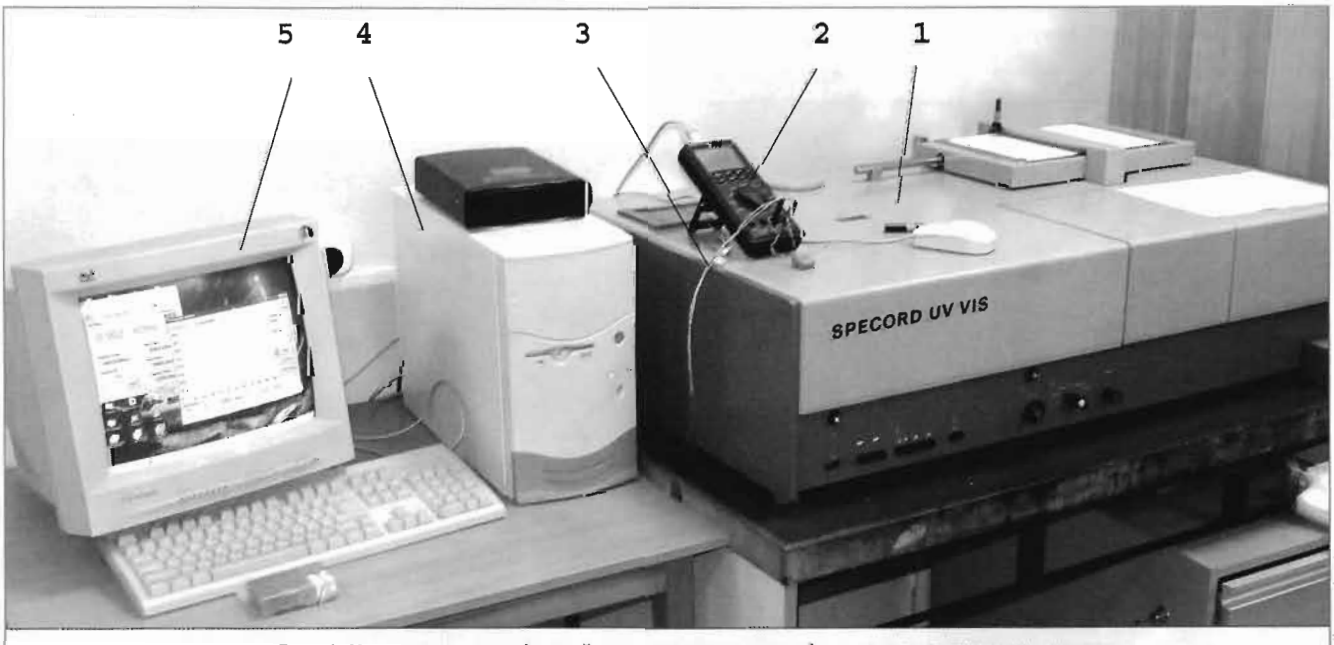


Рис. 1. Установка для цифровой регистрации спектрофотометрических данных:
1 — спектрофотометр Specord UV VIS; 2 — мультиметр Protek; 3 — экранированный кабель; 4 — ЭВМ; 5 — дисплей

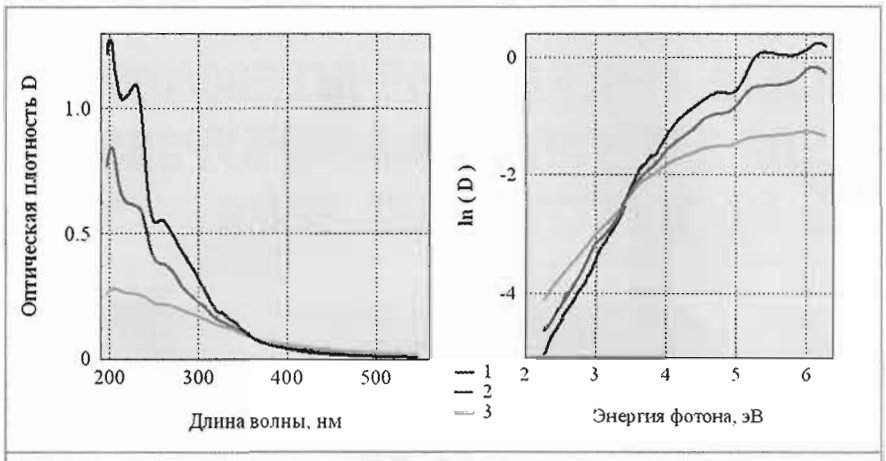


Рис. 2. Оптические спектры поглощения южно-тарасовской нефти (1), азнакаевской нефти (2) и гудрона Московского НПЗ (3)

Тем не менее конструкция Specord UV VIS позволяет встроить в него интерфейс для вывода данных в цифровом виде. Возможны два варианта:

1) подача на прецизионный потенциометр постоянного напряжения и снятие пропорционального ординате (оптической плотности) сопротивления, ограниченного ползунком части прецизионного потенциометра с помощью мостовой схемы;
2) подвод к концам потенциометра постоянного напряжения (до 100 В) и снятие пропорционального регистрируемой ординате напряжения компенсационным методом.

Для модернизации описываемого прибора нами был выбран первый вариант. Состав модернизированного оборудования показан на рис. 1. Для снятия сигнала 32-полюсная розетка «Hü13» прибора была связана экранированным кабелем (3 полюса) со стандартным мультиметром. Мы использовали мультиметр Protek 506, в котором для измерения сопротивления применяется схема моста Уитстона. Устройство мультиметра содержит аналогово-дискретный преобразователь, позволяющий передавать данные на ЭВМ. Связь мультиметра с ЭВМ осуществляется с помощью интерфейсного кабеля RS-232 через линейный порт LPT2.

При сборке описанной схемы следует обратить внимание на то, что для снижения шумов и внешних помех нужно использовать только экранированный кабель. При этом электрическая схема не требует включения никаких других активных или индуктивных элементов в цепь. Определенная сложность может возникнуть и с совместимостью диапазонов измерения мультиметра и сопротивлением прецизионного потенциометра Specord. В зависимости от конструкции и электрической схемы прибора, к которому подключается мультиметр, следует обращать внимание на то, что в различных диапазонах измеряемого параметра характеристики регистраторов мультиметра могут отличаться.

Компьютерный интерфейс мультиметра позволяет вести запись измеренных значений с интервалом 0,5 ÷ 5 с и производить запись в «txt»-формате. Возможна и визуализация спектров на дисплее компьютера в реальном времени.

Некоторым неудобством описанной схемы является то, что отсчет волновых чисел производится визуально по нониусу спектрофотометра, который имеет цену деления 20 см$^{-1}$. Регистрация спектра на ЭВМ начинается после щелчка мыши в момент прохождения шкалой нониуса выбранного значения волнового числа. Таким образом, синхронно с прогонкой длин волн спектрофотометром ось абсцисс на ЭВМ автоматически записывается по времени. На итоговом спектре численные значения длин волн восстанавливаются по начальному и конечному значениям показаний нониуса, с учетом того, что прогонка волновых чисел спектрофотометром происходит равномерно. Для повышения точности установки волновых чисел и воспроизводимости результатов измерения должны проводиться с установкой наименьшего интервала записи значений (в нашем случае 0,5 с).

Несмотря на отмеченные неудобства, описанный метод записи спектров (с временной разверткой по оси абсцисс) позволяет реализовать новую для прибора функцию: высокоточный фотометрический анализ кинетических (временных) процессов. Установив необходимую длину волны на спектрофотометре, можно быстро и качественно провести временные исследования неравновесных процессов в жидких средах.

Естественным результатом проведенной модернизации являются регистрация данных в цифровом виде и возможность непосредственной обработки данных на ЭВМ, отсутствующая при графической записи спектров оригинальным прибором.

Пример измерения и компьютерной обработки спектров приведен на рис. 2. Представлены оптические спектры поглощения южно-тарасовской нефти (1), азнакаевской нефти (2) и гудрона Московского НПЗ (3). Слева показаны прямые результаты записи зависимостей оптической плотности D от длины волны λ . Такая форма записи спектров является стандартной во всех дорогостоящих современных спектрофотометрах. В аналитической практике более удобно другое представление спектров — в виде зависимостей логарифма оптической плотности от энергии фотонов. После модернизации прибора такое преобразование спектров легко проводится с помощью любых стандартных программ обработки данных (рис. 2). В данном представлении на спектрах можно наблюдать характерные прямолинейные участки, которые позволяют отождествить наблюдаемые закономерности оптического поглощения с конкретными особенностями молекулярного строения нефтей и нефтепродуктов [3, 4].

Таким образом, модернизация устаревшего лабораторного оборудования может явиться экономичным средством как ускорения процесса измерений, так и повышения их точности. Модернизация спектрофотометра Specord UV VIS позволила реализовать новые для прибора функции, среди которых:

— дистанционная индикация измерений;
— синхронная визуализация и запись спектров на ЭВМ;
— высокоточный фотометрический анализ кинетических процессов в растворах;
— компьютерная экспресс-обработка данных.

Литература

1. В.В. Девликамов, И.Л. Мархасин, Г.А. Бабалян. Оптические методы контроля за разработкой нефтяных месторождений // М., Недра. 1970. С. 160.
2. Дж. Бранд, Г. Эглинтон. Применение спектроскопии в органической химии // М., Мир. 1967. С. 280.
3. И.Н. Евдокимов, А.П. Лосев. Применимость рефрактометрических методов для анализа ассоциативных углеводородных сред // Химия и технология топлив и масел. 2007. №1. (В печати.)
4. O.C. Mullins. Structures and Dynamics of Asphaltenes // N.Y. Springer. 1999. P. 314.

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ОБРАЗОВАНИЮ

РОССИЙСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ НЕФТИ И ГАЗА имени И.М. ГУБКИНА

ТЕЗИСЫ ДОКЛАДОВ НЕФТЬ И ГАЗ - 2006

60-ая Межвузовская студенческая научная конференция

Москва 2006

ПРИРОДА ЛОКАЛЬНОГО ГАЗООБРАЗОВАНИЯ ПРИ ЦЕМЕНТИРОВАНИИ СКВАЖИН

Лосев А.П.
(научный руководитель профессор И.Н. Евдокимов)
РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина

Цементирование обсадных колонн – наиболее ответственная операция в процессе строительства скважины. Одной из причин некачественного цементирования является каналообразование в цементном растворе, обусловленное поступлением газа в заколонное пространство. Принципиально можно выделить два источника газа в цементной среде: газ из пласта и газ – продукт взаимодействий непосредственно в скважине.

В настоящей работе рассмотрена электро-химическая природа образования газовой фазы в цементном растворе на границе «обсадная колонна – цементный раствор».

Эксперименты были проведены в лаборатории тампонажных растворов Департамента качества строительства скважин ООО «РИНКО-АЛЬЯНС», начальник департамента к.т.н. И.Р. Василенко. Интересные эффекты были обнаружены в ходе опытов по оценке эффективности применения дюралевых центраторов-протекторов в качестве элементов оснастки обсадных колонн. Цементирование, проведённое на натурной модели показало образование вблизи центрирующих элементов и движение внутри цементной среды пузырьков газа при использовании стандартных цементных смесей (ПТЦ-1-100 Д0). На поверхности дюралевых элементов были обнаружены каверны. Длина каналов в цементном камне, полученных на модельной установке, составляла 12-15 см, диаметр каналов – 5 мм. Причина их образования – электро-химическое взаимодействие металла обсадной колонны и элементов оснастки (сплав Д16Т) с высокощёлочной средой тампонажного раствора. На поверхности центрирующего элемента, таким образом, самопроизвольно проходила реакция восстановления водорода из раствора.

Анализ исследований в области электрических процессов при креплении скважин и результаты проведённых экспериментов показывают необходимость применения тампонирующих смесей со специальными ингибирующими добавками, снижающими скорость окислительно-восстановительных процессов на поверхности элементов оснастки обсадных колонн. Использование дюралевых элементов (жесткие центраторы на горизонтальных участках скважины и др.) в сочетании со стандартными цементными смесями может служить причиной каналообразования и понижения прочности сцепления цементного камня с колонной, что приводит к обводнению продуктивных горизонтов, межпластовым перетокам и ГНВП в заколонном пространстве скважины.

Подписано в печать 21.03.2006. Формат 60x90/16.
Бумага офсетная. Печать офсетная.
Заказ № 202

Федеральное государственное унитарное предприятие
Издательство «Нефть и газ» РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ОБРАЗОВАНИЮ

РОССИЙСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ НЕФТИ И ГАЗА имени И.М. ГУБКИНА

СБОРНИК ТРУДОВ

СТУДЕНЧЕСКОГО НАУЧНОГО ОБЩЕСТВА

ЗА 2004 ГОД

Москва 2005

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ТЕМПЕРАТУРЫ НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РАСТВОРОВ НЕФТЕНОЛА ГФ И НЕФТЕНОЛА К

Лосев А.П.
(научный руководитель профессор И.Н. Евдокимов)
РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина

В настоящее время на рынке представлена широкая номенклатура новых химических реагентов для бурения и добычи нефти и газа. Зачастую полноценная информация об их свойствах отсутствует. Работа посвящена определению предельных концентраций новых промысловых ПАВ в реальных температурных условиях. Использована комбинированная методика, совмещающая изучение поверхностных и объёмных свойств растворов. Приведены рекомендации по применению реагентов.

Широкое использование ПАВ при бурении скважин и добыче нефти обуславливает необходимость исследования их свойств. Новые реагенты ОАО «Химеко – ГАНГ» получили широкое распространение в промышленности. Так, ведущие компании отрасли (в частности, «Роснефть», «Сибнефть», «Сургутнефтегаз») используют их в следующих случаях: катионный ПАВ «Нефтенол-ГФ» для интенсификации добычи нефти, удаления связанной воды из пласта, гидрофобизации поровой поверхности, а также как компонент буровых растворов при первичном вскрытии продуктивных пластов; «Нефтенол-К» – в качестве компонента технических жидкостей при обработке в составе ПАВ-кислотных композиций призабойных зон нагнетательных и добывающих скважин.

Цель исследований заключается в выявлении некоторой связи между различными по природе физико-химическими свойствами растворов ПАВ, используемых в нефтяной промышленности, а также в получении рекомендаций по их использованию. Так, например, применение ПАВ в промышленности для улучшения нефтевымывающих свойств вытесняющих вод затруднено вследствие адсорбции их огромной поверхностью пород. Поэтому важно предупредить потери ПАВ в пласте и определить минимальные их концентрации в первых порциях вводимой воды. Аналогичные проблемы возникают при введении ПАВ в буровые промывочные жидкости с частичками глин и утяжелителей, поверхность адсорбции таких систем также велика.

Следует отметить, что исследованные реагенты, как, впрочем, и многие другие технические жидкости, являются смесями веществ (в данном случае ПАВ), поэтому теоретически предсказать их свойства не представляется возможным [1]. Известно, что при адсорбции двух или нескольких ПАВ наблюдается взаимное вытеснение, вследствие чего вещества в смеси адсорбируются хуже, чем если бы они в той же

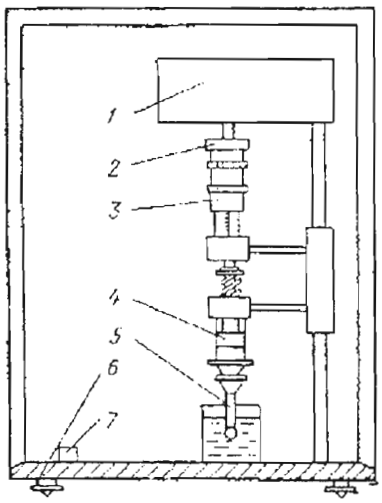
концентрации находились одни в растворе. Но это только качественные оценки, не имеющие функционального выражения.

Определение предельных концентраций ПАВ в скважинных растворах для реальных температурных условий необходимо для обеспечения эффективного регулирования межфазных натяжений в скважинных и пластовых условиях. В этой связи инструментальные методы определения фазовых превращений в водных растворах ПАВ в зависимости от концентрации и температуры имеют практическое значение и расширяют возможности поиска оптимальных составов для обработки продуктивных пластов.

Существует ряд методов определения ККМ. В работе использовано два из них: по изотермам поверхностного натяжения и рефрактометрический метод.

Работа была начата с определения коэффициента поверхностного натяжения растворов ПАВ различных концентраций на границе с керосином в широком диапазоне температур.

Величина коэффициента поверхностного натяжения растворов ПАВ на границе с очищенным керосином определялась методом счёта капель [2] на сталагмометре (*Фиг. 1*). Взяты растворы концентрацией 0,1, 0,25, 0,5 и 1% по массе. Керосин использован в качестве модели пластовой нефти.



Фиг. 1. Сталагмометр:
1 – электродвигатель; *2* – муфта;
3 – микрометр; *4* – шприц;
5 – капилляр; *6* – установочные винты; *7* – уровень.

Метод счёта капель основан на предположении о том, что масса капли, отрывающейся под действием собственного веса от конца капилляра, пропорциональна межфазному натяжению на границе капля – окружающая среда. В опытах капли раствора ПАВ выдавливались в очищенный керосин через капилляр *5* (см. *Фиг. 1*) медленно и равномерно с помощью электродвигателя *1* с частотой вращения ротора 2 об/мин и микровинтовой пары микрометра *3*, преобразующей вращательное движение ротора двигателя в поступательное поршня шприца *4*. Тем самым обеспечивалось действие постоянной силы на поршень. Прибор

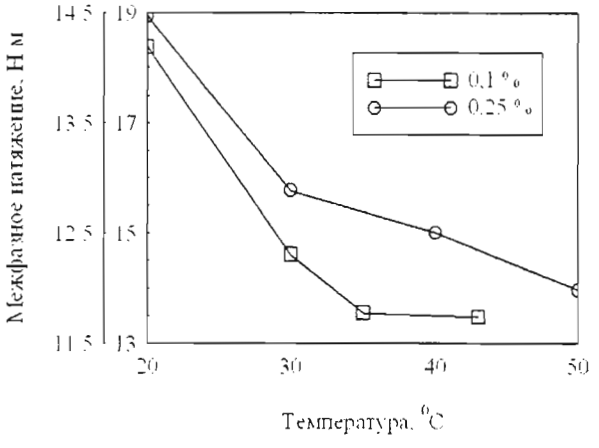
был помещён в воздушный термостат. В опытах система прогревалась лишь до 50^0C, поскольку дальнейшее повешение температуры вызвало бы активное испарение керосина и внесение в результаты значительной погрешности. Прогрев по времени составлял 30 минут.

Величина межфазного натяжения в опытах находится по формуле:

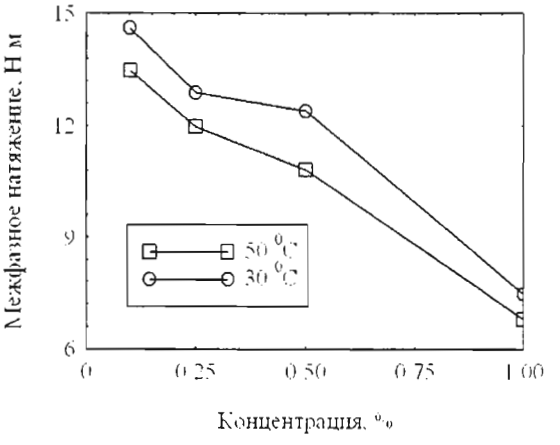
$$\sigma = \frac{V \cdot (\rho_1 - \rho_2)}{\alpha \cdot n} \cdot g \ , -$$

где V – суммарный объём капель, м^3; ρ_1 и ρ_2 – плотности жидкостей, кг/м^3; α – постоянная прибора, м; n – число капель; g – ускорение свободного падения, м/с^2.

По результатам экспериментов построены температурные и концентрационные зависимости межфазного натяжения. На концентрационной зависимости (*Фиг. 3*) для растворов нефтенола ГФ виден излом кривых в диапазоне концентраций 0,25÷0,5%. Замечено, что при повышении температуры излом сглаживается. Ход кривых на температурных зависимостях (*Фиг. 2*) меняется в районе температуры 35^{0}С. Для растворов нефтенола К отмечено, что в диапазоне температур от 30 до 40^{0}С происходит резкое снижение поверхностного натяжения растворов. В связи с этим возникают предположения о том, что при указанных значениях параметров в растворах происходят некоторые изменения.



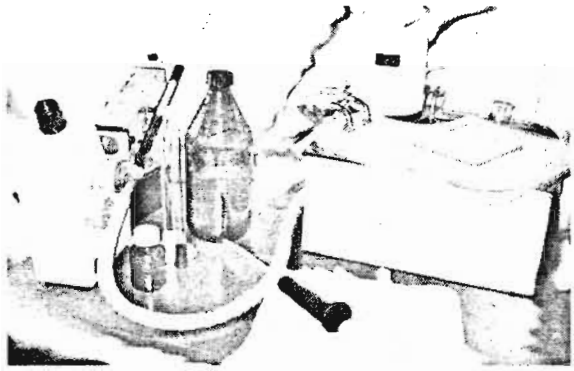
Фиг. 2. Температурные зависимости межфазного натяжения растворов нефтенола ГФ.



Фиг. 3. Изотермы межфазного натяжения растворов нефтенола ГФ.

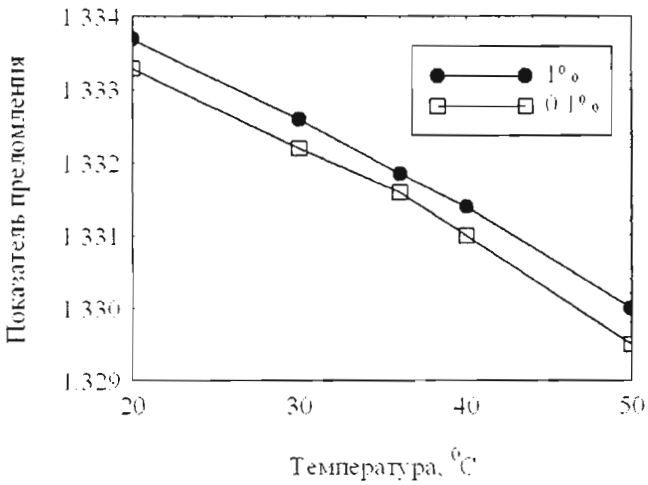
Значения показателя преломления растворов ПАВ найдены по методу рефрактометрии. Рефрактометр ИРФ-454 Б2М (*Фиг. 4*) позволяет напрямую измерять показатель преломления в пределах $n = 1{,}2 \div 1{,}7$, рабочий диапазон температур прибора $t = 10 \div 60^0C$. Показания снимались в проходящем свете с использованием красного светофильтра КС-13

($\lambda_{ср} = 630 нм$). Прибор подключен к жидкостному термостату ELMI-TW2.03. Значения температуры снимались по показаниям цифрового термометра на термостате с точностью до десятых градуса. Соединительные резиновые шланги во избежание потерь тепла были изолированы.



Фиг. 4. Установка для измерения показателя преломления.

На температурной зависимости показателя преломления растворов нефтенола ГФ (*Фиг. 5*) какие либо значительные особенности отсутствуют. Дело в том, что наиболее показательной и, что не маловажно, аддитивной является производная от показателя преломления величина рефракции раствора. Рефракция относится к объёмным свойствам растворов. Совершив переход от показателя преломления к рефракции, можно применить теорию растворов для определения переходов фазового состояния растворов [4].



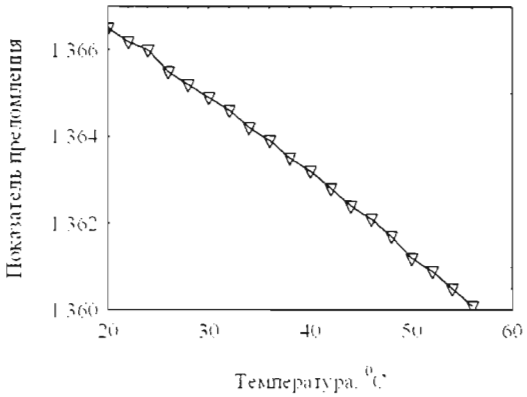
Фиг. 5. Температурные зависимости показателя преломления растворов нефтенола ГФ.

Рефракция идеального раствора определяется по известной формуле:

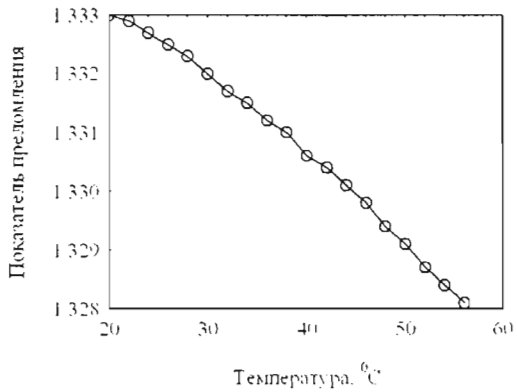
$$R = \left(\frac{n_1^2 - 1}{n_1^2 + 2}\right) \cdot \varphi_1 + \left(\frac{n_2^2 - 1}{n_2^2 + 2}\right) \cdot \varphi_2 \quad ,-$$

где R – рефракция идеального раствора, n – показатель преломления чистого компонента, φ – объёмная доля компонента.

Для подсчёта рефракции растворов ПАВ, как идеальных, были проведены измерения показателя преломления чистых нефтенола ГФ и нефтенола К и воды (*Фиг. 6, 7*).



Фиг. 6. Показатель преломления чистого нефтенола ГФ.



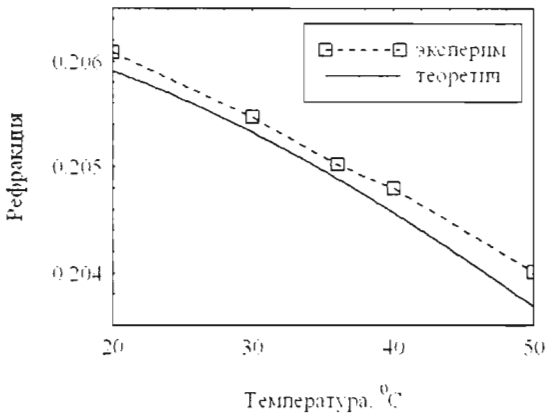
Фиг. 7. Показатель преломления дистиллированной воды.

Для найденных значений показателя преломления с помощью программы Easy Plot были подобраны кубические зависимости. Корреляционный коэффициент для дистиллированной воды и нефтенола К составил 0,999, для нефтенола ГФ – 1. В итоге получены уравнения, описывающие зависимость рефракции идеального раствора от температуры.

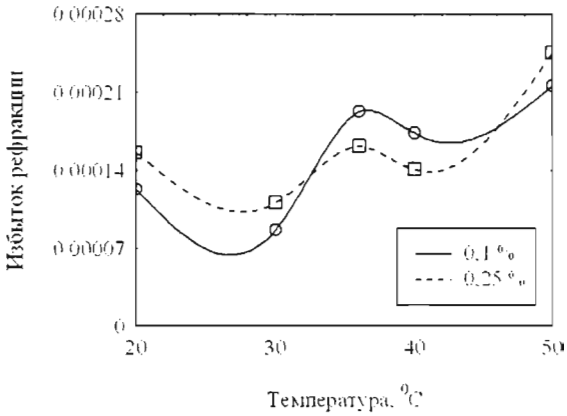
После сравнения реальных кривых рефракции и полученных зависимостей (*Фиг. 8*) выяснилось, что между ними есть некоторое расхождение, названное избытком рефракции:

$$RI = \left(R_{эксп} - R\right)_C .$$

По избытку рефракции можно судить о том, насколько свойства реального раствора ПАВ отличаются от свойств идеального.



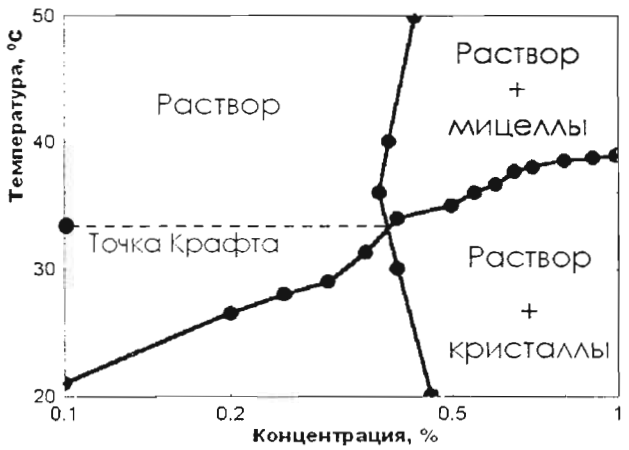
Фиг. 8. Экспериментальная и теоретическая зависимости рефракции 1% раствора нефтенола ГФ



Фиг. 9. Избыток рефракции растворов нефтенола ГФ

Пики на зависимостях избытка рефракции в районе температуры 36^0С так же, как и зависимости межфазного натяжения, указывают на некоторые изменения, происходящие в растворах при данной температуре.

Для конечной оценки результатов экспериментов были построены кривые ККМ и растворимости, образующие фазовую диаграмму (*Фиг. 10*). Кривая ККМ построена по температурным и концентрационным зависимостям межфазного натяжения растворов на границе с керосином (*Фиг. 2, 3*). За точки для кривых принимались значения концентрации и температуры, соответствующие изломам изотерм для ККМ и температурных зависимостей межфазного натяжения для кривой растворимости. Дополнительным обоснованием построения кривой растворимости являются температурные зависимости избытка рефракции, указывающие на фазовый переход второго рода при температурах Крафта (кривая растворимости совпадает с кривой Крафта).



Фиг. 10. Фазовая диаграмма состояния водных растворов нефтенола ГФ.

Анализ диаграммы (её сопоставление с диаграммами чистых ПАВ) показывает, что температура 36^0С является для данных ПАВ температурой Крафта, ниже которой образование мицелл не происходит, а при увеличении концентрации ПАВ наблюдается кристаллизация [3]. Подтвердились предположения о наличии ККМ в исследованном диапазоне концентраций. ККМ приходится на 0,3÷0,4% растворённого вещества.

Таким образом, по фазовой диаграмме возможно определить рекомендации по применению реагентов. При использовании растворов ПАВ в качестве компонентов технических жидкостей при бурении и разработке месторождений необходимо достичь минимального межфазного натяжения жидкости на границе с пластовым флюидом. В то же время не должно происходить загрязнение пласта избытком реагентов. Исходя из этих условий, следует использовать растворы ПАВ, содержащие мицеллы, что обеспечит минимально возможное межфазное натяжение,

даже в том случае, если часть молекул адсорбируется на твердой фазе бурового раствора или скелете породы.

По результатам интерпретации опытных данных рекомендуется применять растворы нефтенола ГФ и нефтенола К концентрацией не ниже 0,5% при температурах не ниже 35^0С. Полученные практические выводы имеют важное значение, поскольку становится очевидной невозможность использования исследованных реагентов на ряде месторождений России. Например, на месторождениях Татарии и Башкирии средние пластовые температуры составляют $25 \div 27^0$С, что ниже установленной в работе температурной границы применимости реагентов.

Таким образом, отработана методика опытов по определению предельных концентраций ПАВ для реальных температурных условий. Установлена связь объёмных и поверхностных свойств растворов ПАВ. Даны рекомендации по применению реагентов.

Автор признателен доцентам И.А. Ведищеву и Н.Ю. Елисееву, а также профессору В.М. Подгоронову за помощь в проведении работы и замечания.

Литература

1. Бабалян Г.А., Кравченко И.И., Мархасин И.Л., Рудаков Г.В. Физико-химические основы применения поверхностно-активных веществ при разработке нефтяных пластов. – М.: Гостоптехиздат, 1962.
2. Подгорнов В.М., Ведищев И.А. Практикум по заканчиванию скважин. – М.: Недра, 1985.
3. L.L. Scharmm, Surfactants: Fundamentals and Applications in the Petroleum Industry, Cambridge, 2000.
4. J.A. Padrón, R. Carrasco, R.F. Pellón, 2002. Molecular Descriptor Based on a Molar Refractivity Partition Using Randic-type Graph-theoretical Invariant. J. Pharm. Pharmaceut. Sci.

Приложение Г

Отчет

«Изучение процессов каналообразования

и свойств цементного камня на натурной модели»

Москва–Солнечногорск, 2005 г.

С Е Р В И С Н А Я К О М П А Н И Я

РИНКОАЛЬЯНС

УТВЕРЖДАЮ
Генеральный директор
ООО «РИНКО АЛЬЯНС»
_____ Федюнин П.В.
« 20 » 09 2005 г.

ОТЧЕТ

«Изучение процессов каналообразования и свойств цементного камня на натурной модели»

Выполнил
Стажёр техник, студент РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина, группа НГДМ-05-1 **А.П.Лосев**

Руководитель работ,
Начальник департамента качества
Строительства и эксплуатации скважин, к.т.н. **И.Р.Василенко**

Москва – Солнечногорск 2005 г.

Содержание

	стр.
Введение	3
1. Постановка задачи	4
2. Оборудование и материалы	6
3. Эксперименты и результаты	9
Выводы	19

Введение

Качество цементирования скважин является одной и важнейших задач в процессе строительства скважин.

Несмотря на большое количество исследований, проведённых в направлении изыскания различных тампонирующих материалов, разработку ряда технологических и гидромеханических мероприятий следует считать, что качество работ по цементированию обсадных колонн ещё далеко от совершенства*.

В данной работе сделана попытка проанализировать новое техническое мероприятие по повышению герметичности цементного стакана (установка на обсадную колонну биметаллических колец) на модели в лабораторных условиях.

* Мирджанадзе А.Х., Мищевич В.И., Титков Н.И., Булатов А.И., Шерстнев Н.М. Повышение качества цементирования нефтяных и газовых скважин. – М.: Недра, 1975. С. 3.

1. Постановка задачи

Опыт цементирования и борьба с перетоками, газопроявлениями и грифонами показывают, что в большинстве случаев они имеют одне и ту же природу*. Поступление флюидов из пластов в затрубное пространство после его цементирования может быть объяснено только при наличии в нём канала и перепада давления между пластом и каналом. Существует множество причин образования каналов.

На основании анализа промыслового, экспериментального, теоретического материала, рассмотрения гипотез была предложена классификация причин образования каналов в затрубном пространстве при цементировании и после него**. В классификационную схему вошли геологические, технические, технологические, механические и физико-химические факторы. Для целей данной работы остановимся подробнее на физико-химических факторах.

Резюмируя мнения исследователей, можно привести следующие соображения:

1) оставление глинистого раствора в затрубном пространстве скважины (в виде «языков» или глинистой корки), по котрому вследствие диффузии газ поднимается вверх;
2) возникновение в цементном растворе – камне каналов в результате наличия избыточной воды;
3) зависание цементного раствора при его загустевании и твердении понижением давления на пласты;
4) образование вертикальных пристенных слоёв воды или участков воды вследствие гидрофобной коагуляции глинистого раствора глинистого раствора;
5) контракционные явления в цементном растворе и обезвоживание «языков» глинистого раствора и глинистой корки в результате подсоса из них воды твердеющим тампонажным раствором – камнем;
6) изменение равновесия системы при седиментации твёрдой фазы тампонажных растворов.

По предполагаемому месту возникновения каналов в затрубном пространстве все точки зрения могут быть разделены на две группы. Согласно первой, канал образуется только в цементном растворе или камне (на ранней стадии твердения). Согласно второй, каналы возникают в глинистой корке и в невытесненном глинистом растворе, находящихся в соприкосновении с цементным раствором и камнем.

Данное исследование обращено к проблеме каналообразования непосредственно в цементном растворе или камне на ранней стадии твердения.

---

* Булатов А.И. Технология цементирования нефтяных и газовых скважин. – М.: Недра, 1973. С. 5.
** Там же. С. 6.

Несмотря на огромное разнообразие средств контроля различных физико-химических процессов, наиболее надёжные результаты в случае сложной системы можно получить только при помощи моделирования на образцах.

В работе процессы каналообразования изучали на натурных моделях длиной 3 – 4 м, имитирующих скважину. Работы проводились как в вертикальной, так и в наклонной под углом 30^0 скважинах. Особое внимание уделено процессам каналообразования в наклонных моделях, поскольку на практике основные трудности возникают именно при цементировании наклонных и горизонтальных участков скважины.

Отдельное место в работе занимают модели с пеноцементами. Пеноцементы в сочетании с сопутствующими технологическими приёмами являются единственным на сегодняшний день средством качественного разобщения геологического разреза в условиях интенсивного поглощения отдельных горизонтов. Однако стабильность пеноцемента как дисперсной системы в скважинных условиях слабо изучена, хотя и является главным фактором, влияющим на качество процесса.

2. Оборудование и материалы

В работе использованы следующие материалы:

1) портландцемент ПЦ 400-Д0,
2) тампонажная смесь «Карбон-Био»®,
3) неонол,
4) трубы пластиковые канализационные диаметром 50 мм,
5) трубы стальные газовые диаметром 25 мм и 32 мм.

Готовили растворы и оценивали технологические и физико-химические свойства цементного раствора и камня с помощью следующего оборудования:

1) вискозиметр ВСН-3 (рис. 1). С прибора снимаются прямые показания при 300 и 600 об/мин внешнего стального цилиндра. Величины пластической вязкости, эффективной вязкости и динамического напряжения сдвига исследуемого раствора вычисляют по следующим формулам:

$$\eta = \varphi_{600} - \varphi_{300},$$

$$\eta_{эф} = \frac{\varphi_{600}}{2}, \quad \tau_0 = 0{,}3 \cdot (\varphi_{300} - \eta).$$

Рис. 1. Вискозиметр ВСН-3

Рис. 2. Прибор для определения статического напряжения сдвига раствора СНС-2.

2) Прибор для определения статического напряжения сдвига СНС-2 (рис.2). Для производства измерений нить прибора была откалибрована по стандартной методике, коэффициент нити составил k = 0,33204.

Величины статического напряжения сдвига за 1 и 10 минут вычисляются по формуле:

$$\theta_{1,10} = k \cdot \alpha .$$

3) Ареометр АГ-3ПП для измерения плотности цементного раствора (рис.3).
4) Рычажные весы для определения адгезии цементного теста к металлу (Рис. 4). Прибор был сделан видоизменением лабораторных рычажных весов, поэтому плечи до линий действия приложенных сил на расчётной схеме равны. Таким образом, адгезию вычисляли по формуле:

$$A = \frac{m}{S},$$

где m – вес дроби в момент отрыва пластины, кг; S – площадь пластины, м^2.

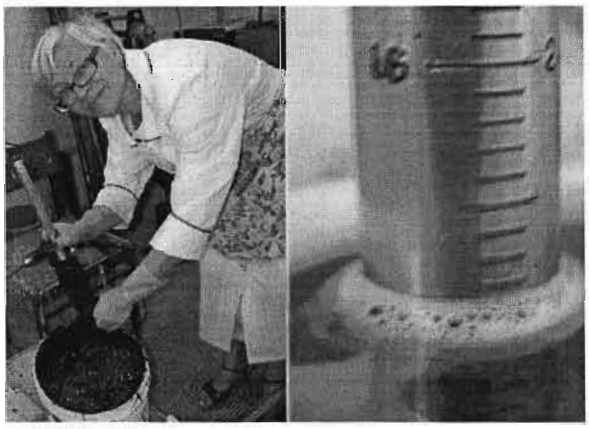


Рис. 3. Измерение плотности цементного раствора с помощью ареометра АГ-3ПП

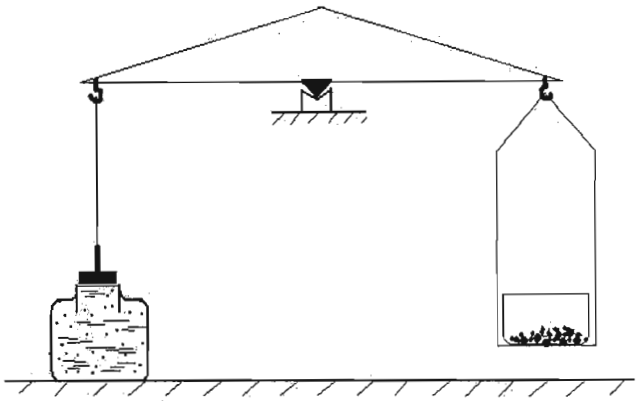


Рис. 4. Схема прибора для измерения адгезии.

5) Дрель электрическая и пропеллерная мешалка для приготовления цементного раствора и пеноцемента (рис. 5).

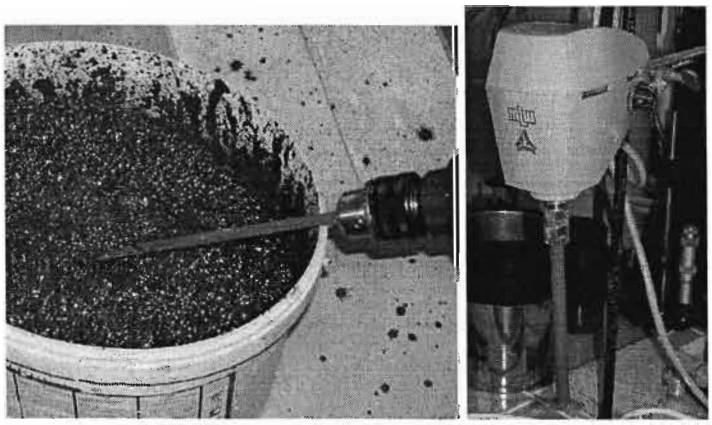


Рис. 5. Приготовление пеноцемента с помощью электродрели, мешалка.

Рис. 6. Аналитические весы CAS ME-410.

6) Весы аналитические CAS ME-410 (Рис. 6).

7) Манометр.
8) Компрессор и арматура.

Схема установки для моделирования процессов каналообразования представлена на рис. 7. Пластиковую трубу – модель стенок скважины – надёжно герметизировали на нижнем конце и спускали в «сухую» скважину, пробуренную в лаборатории специально для подобного рода экспериментов. Затем в трубу заливали необходимое количество цементного раствора и спускали стальную трубу меньшего диаметра с установленными на ней алюминиевыми и стальными кольцами.

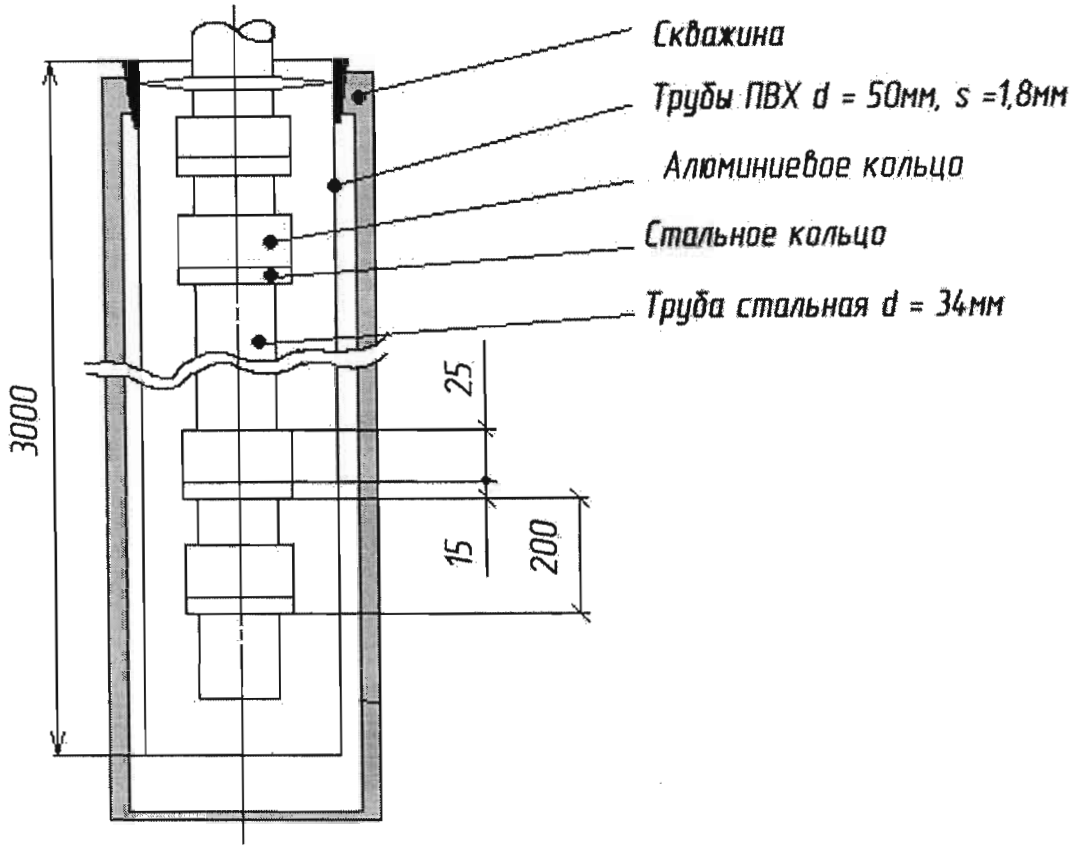


Рис. 7. Схема установки для моделирования процесса цементирования.

Объём тампонажного раствора, необходимый для цементирования модельной скважины, рассчитаем следующим образом[1].

$$V_ц = \frac{\pi}{4} \cdot \left(D_{скв}^2 - d_{ок}^2\right) \cdot L .$$

Масса сухого цементного порошка и количество воды, необходимые для приготовления раствора определяли по известным формулам:

$$q = \frac{\rho_ц \cdot \rho_в}{\rho_в + m \cdot \rho_ц}, \quad \rho_{ц.р.} = q \cdot (1+m), \quad G_ц = k_ц \cdot q \cdot V_ц, \quad V_в = \frac{G_ц}{k_ц \cdot k_в \cdot \rho_в}.$$

Объём пенообразователя – неонола – определяли опытным путём, учитывая заданную плотность пеноцемента.

[1] Булатов А.И. Тампонажные материалы и технология цементирования скважин.- М.: Недра, 1982. С.70.

3. Эксперименты и результаты.

Модель №1

Длина модели 2800 мм, установлены стальные и алюминиевые кольца (рис. 8). Расстояния между кольцами на разных участках 20 либо 30 см. Тампонирующий материал – портландцемент ПЦ 400-Д0 (В/Ц=0,5; плотность 1,86 г/см^3). Цементирование производили по описанной выше методике.

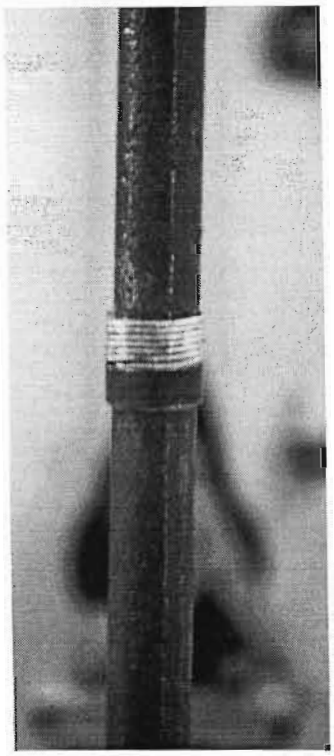


Рис. 8. Стальное и алюминиевое кольца.

Рис. 9. Модель №1 в период ожидания застывания цемента.

В период ожидания застывания цемента из открытого верхнего конца модели периодически выходил цементный раствор с газом (предположительно, воздухом).

Спустя сутки после затворения и заливки модель была вскрыта.

Уже первичный осмотр модели показал наличие пустотелых каналов по всей длине модели (рис. 10). Каналы вертикально направлены и закручиваются по спирали. Отмечено, что каждый канал начинается снизу от места установки алюминиевого кольца (рис. 11). Обнаружено растрескивание цементного камня при твердении (рис. 10), что можно отнести к качеству непосредственно самого материала – портландцемента.

Факт образования каналов непосредственно вблизи алюминиевых колец требует объяснения. Нами объяснение получено с помощью химии реакций, протекающих при контакте цементного раствора с алюминием.

Хотя алюминий и покрыт инертной плёнкой оксида, в цементном растворе он может быть подвержен химическому воздействию.

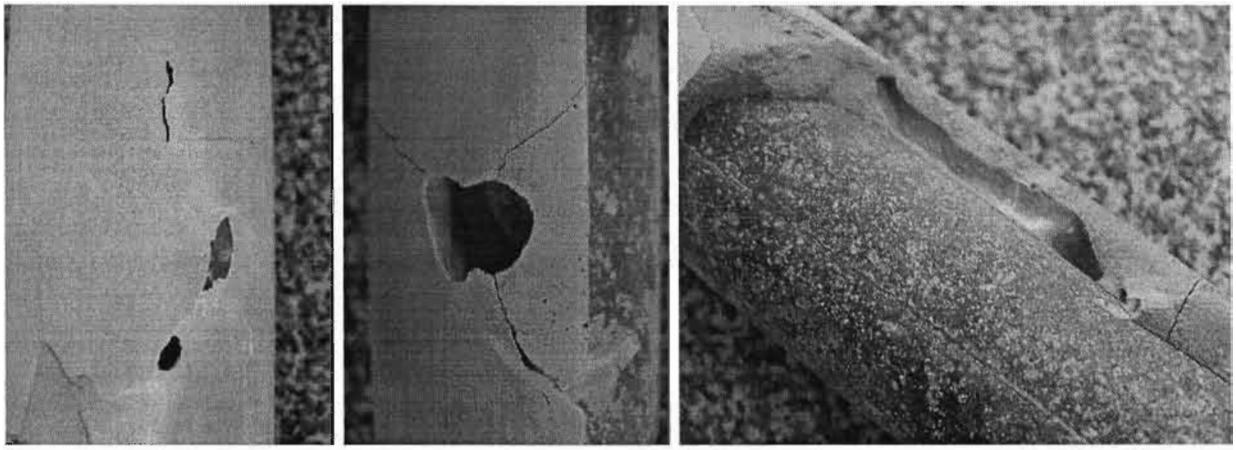


Рис. 10. Пустотелые каналы по всей длине модели №1.

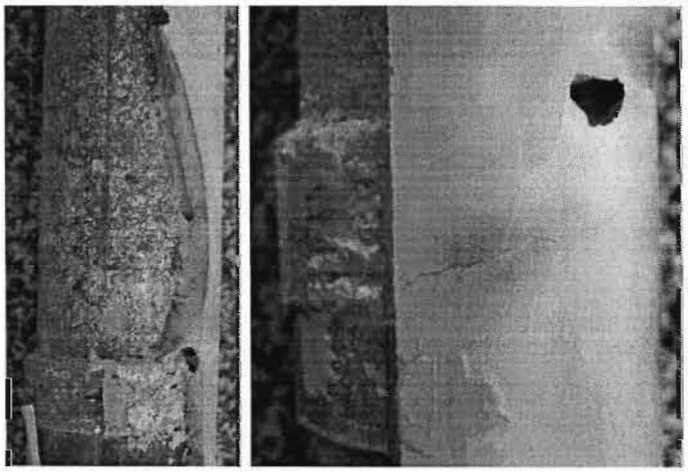


Рис. 11. Образование каналов непосредственно в месте установки алюминиевых колец.

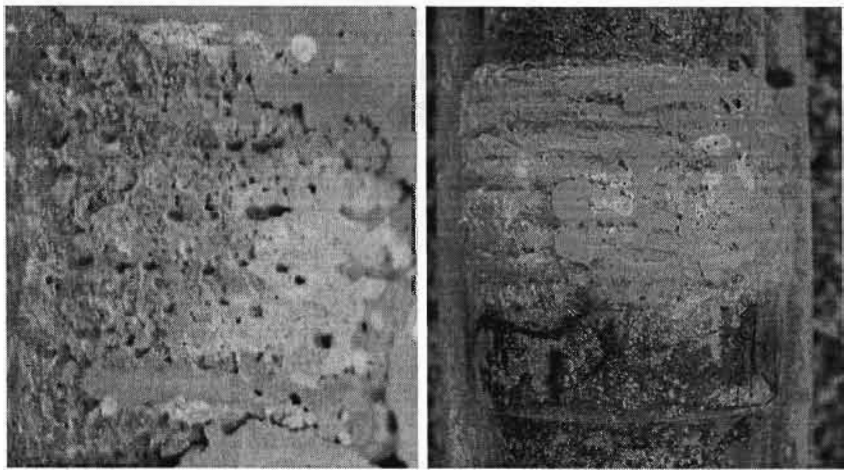


Рис. 12. Газовые пузырьки в среде цемента, белые продукты реакции цемента с алюминием (алюмокомплексы).

В щелочной среде (а тампонажный раствор в избытке содержит анионы OH^-) алюминий проявляет кислотные свойства и образует алюмокомплексы. Окисление алюминия сопровождается выделением водорода*. Наиболее вероятна следующая реакция:

* Ахметов Н.С. Общая и неорганическая химия. – М.: Высшая школа, 1981. С.452.

$$2Al + 6H_2O + 6OH^- = 3H_2\uparrow + 2[Al(OH)_6]^{3-}.$$

Следует отметить, что источником образования каналов может служить и воздух, вовлекаемый в раствор при приготовлении вместе с порошком портландцемента.

Если механическим путём снять предохраняющее действие оксидной плёнки (что действительно происходит при спуске обсадной колонны в скважину, трении её о стенки), то алюминий энергично взаимодействует с водой:

$$2Al + 6H_2O = 2Al(OH)_3\downarrow + 3H_2\uparrow.$$

В свою очередь, образовавшиеся комплексы и гидрооксид полимеризуются с образованием многоядерных комплексов, гидролизуются, тем самым, отбирая на себя воду из тампонажного раствора. При кристаллизации из щелочных растворов, алюминаты (в частности, $Ca_3[Al(OH)_6]_2$ и алюминаты других поливалентных катионов) сохраняют свойства годроксосоединений и не подвергаются дегидратации.

Это значит, что продукты взаимодействия цементного теста с алюминиевым протекторным кольцом не растворимы, вода в ходе реакции не выделяется, а связывается.

Таким образом, повышается адгезия цементного теста (камня) к обсадной колонне (в частности, к протекторному кольцу). Формируется плотно прилегающая (рис. 12) к обсадной колонне (кольцу) нерастворимая структура.

Методика измерения плотности цементного камня

Методику измерения плотности цементного камня можно описать следующим образом. Образец цемента раскалывается на кусочки размером порядка 5мм. Производится взвешивание кусочков на аналитических весах. Затем они помещаются в заранее подготовленную пробирку с водой. Пробирка имеет шкалу с ценой деления 0,1 мл. По изменению уровня воды в пробирке до и сразу после погружения цемента определяется объём образца. По простейшей формуле производится вычисление плотности.

Результаты измерения плотности

Плотность измеряли в шести точках по длине (глубине) модели, а также над и под произвольно выбранным кольцом. Таким образом, получено грубое распределение плотности цементного камня по длине модели. На рис. 13 представлен график изменения плотности. График имеет хорошо заметный максимум на глубине 50 – 100 см. Казалось бы, при наличии седиментационного процесса в цементном растворе график должен представлять прямую линию с положительным углом наклона к оси абсцисс. Однако процессу седиментации противостоит процесс схватывания цемента.

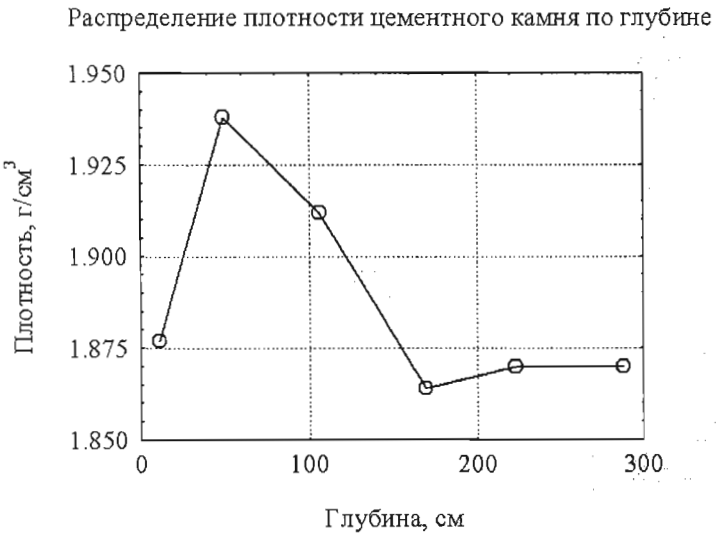


Рис. 13. Распределение плотности цементного камня по длине (глубине) модели №1.

Очевидно, основные факторы, повлиявшие на характер распределения плотности, следующие:

1. На глубине 90 см расположен стык пластиковых труб, имитирующих стенки скважины. Имеется некоторое сужение внутреннего диаметра, а точнее выступ (ипользуется стандартное для пластиковых труб соединение раструб). Очевидно, выше этого места цемент уплотняется вследствие седиментационных процессов (рис. 14).

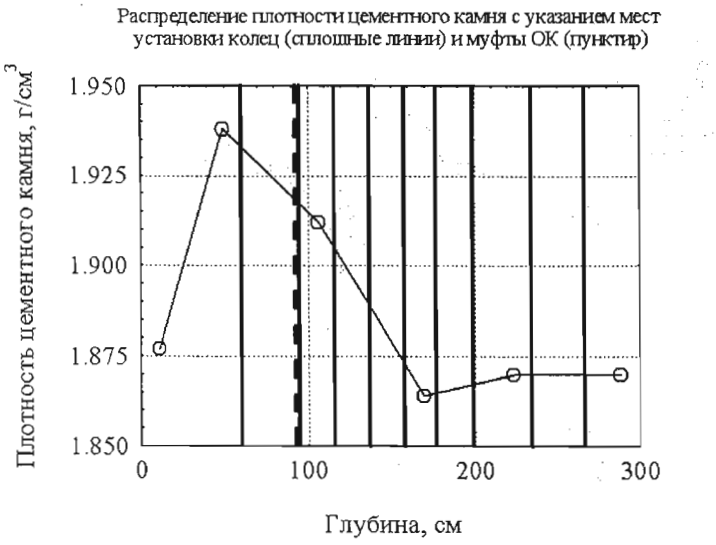


Рис. 14. Распределение плотности цементного камня с указанием мест установки протекторных биметаллических колец (сплошные вертикальные линии) и соединения пластиковых труб (пунктир).

2. Длина модели не достаточна для того, чтобы отследить значимые (при лимитированной точности методики измерений) отклонения в плотности цементного камня. Кроме того, застывание цемента проходило в условиях атмосферного давления.
3. Различие в скоростях протекания противоположно направленных процессов: седиментации и схватывания.

Таким образом, уже первая модель показала недостатки методики проведения эксперимента. Как будет видно в последствии по результатам

цементирования моделей №3 и №4, пузырьки «схлопываются» (растворяются в цементе) при подаче давления 0,2 МПа.

Модель №2

Длина модели 4000 мм, установлены стальные кольца (рис. 15). Расстояния между кольцами на разных участках 30 см. Тампонирующий материал – портландцемент ПЦ 400-Д0 (В/Ц=0,5; плотность 1,86 г/см^3). Цементирование производили по описанной выше методике при атмосферном давлении.

После вскрытия пластиковой тубы были обнаружены седиментационные каналы непосредственно под установленными стальными кольцами, зафиксировано наличие трещин в цементном стакане по всей длине модели (рис. 15).

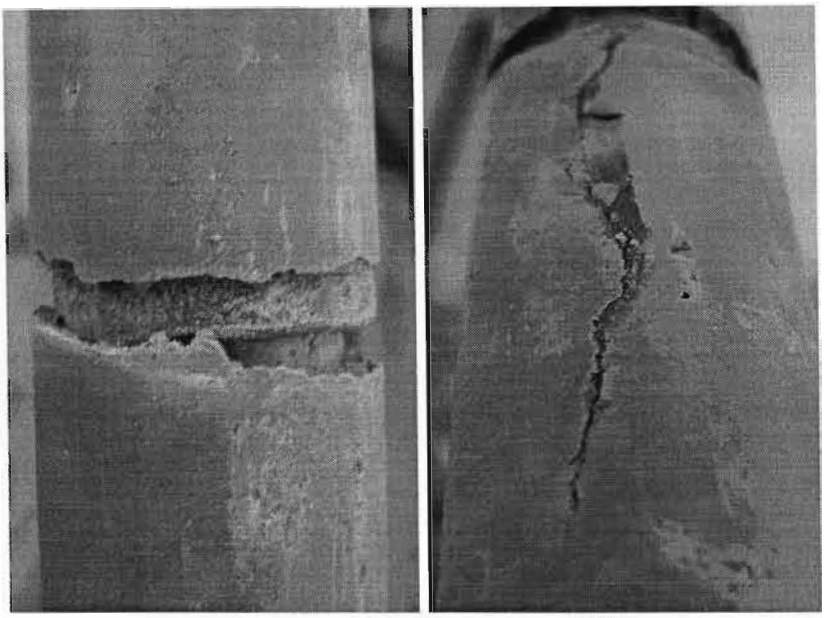


Рис. 15. Седиментационный канал и трещина в цементном стакане на модели №2.

Наличие седиментационных каналов можно объяснить недостаточной седиментационной устойчивостью портландцементного раствора. Образование же трещин – за счёт недостатка воды на последней стадии твердения цементного камня, когда происходит гидратация алюмосиликатов.

По результатам цементирования моделей 1 и 2 можно сделать вывод о том, что использование портландцемента не гарантирует качественное разобщение пластов. Цементный раствор на его основе седиментационно не устойчив, цементный камень подвержен растрескиванию.

Модель №3

Цементирование третьей модели осуществлялось под давлением 0,2МПа. Для проведения эксперимента была собрана установка, показанная

на рис. 16. Стальная колонна (труба) с кольцами погружалась в пеноцемент «Карбон Био» (пенообразователь – неонол, 5,5% масс.) в наклонную скважину с углом 30^0. Гарантированное время компрессии составляло порядка 6 час. По завершении рабочего дня давление поддерживалось за счёт рабочего баллона компрессора (при выключенном агрегате).

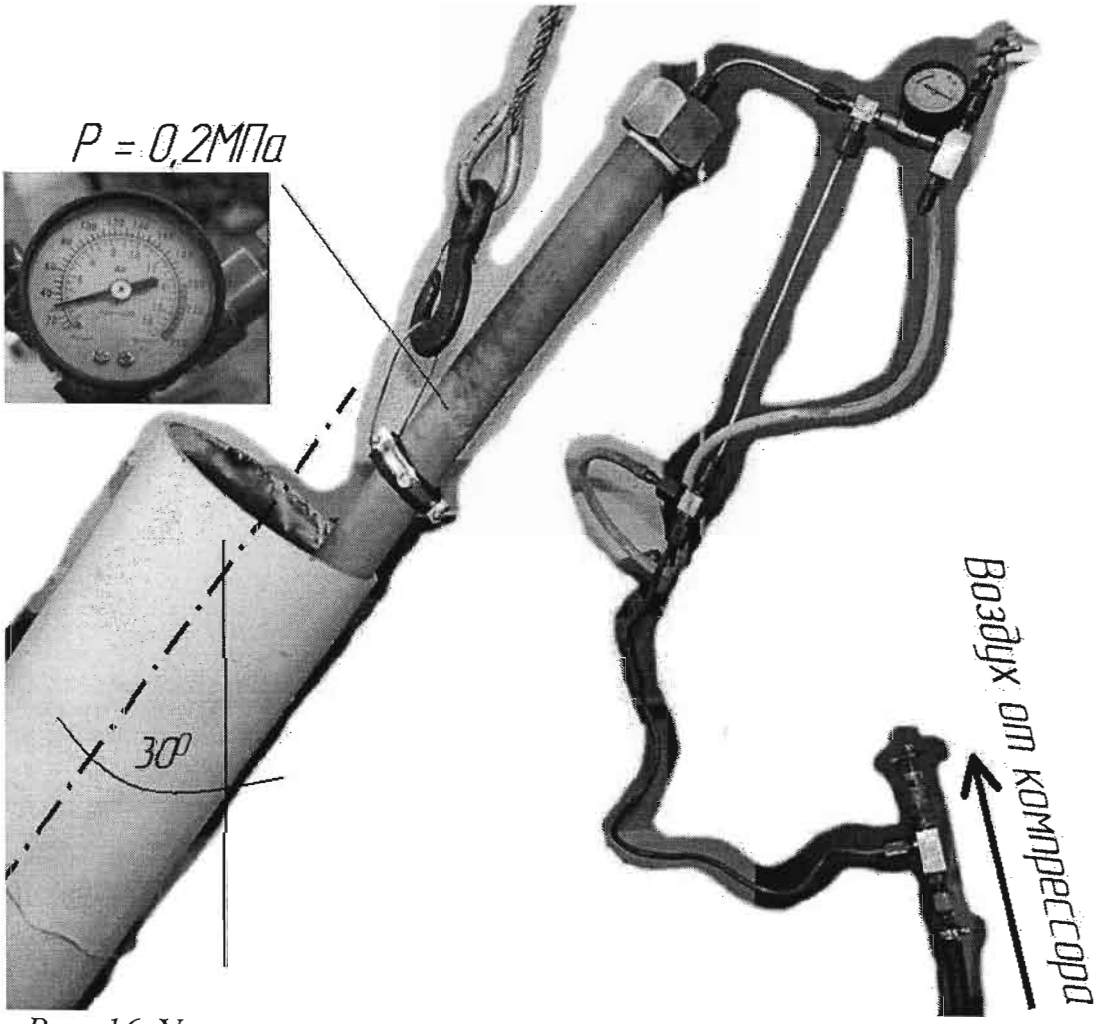


Рис. 16. Установка для моделирования процесса цементирования под давлением до 0,5 МПа.

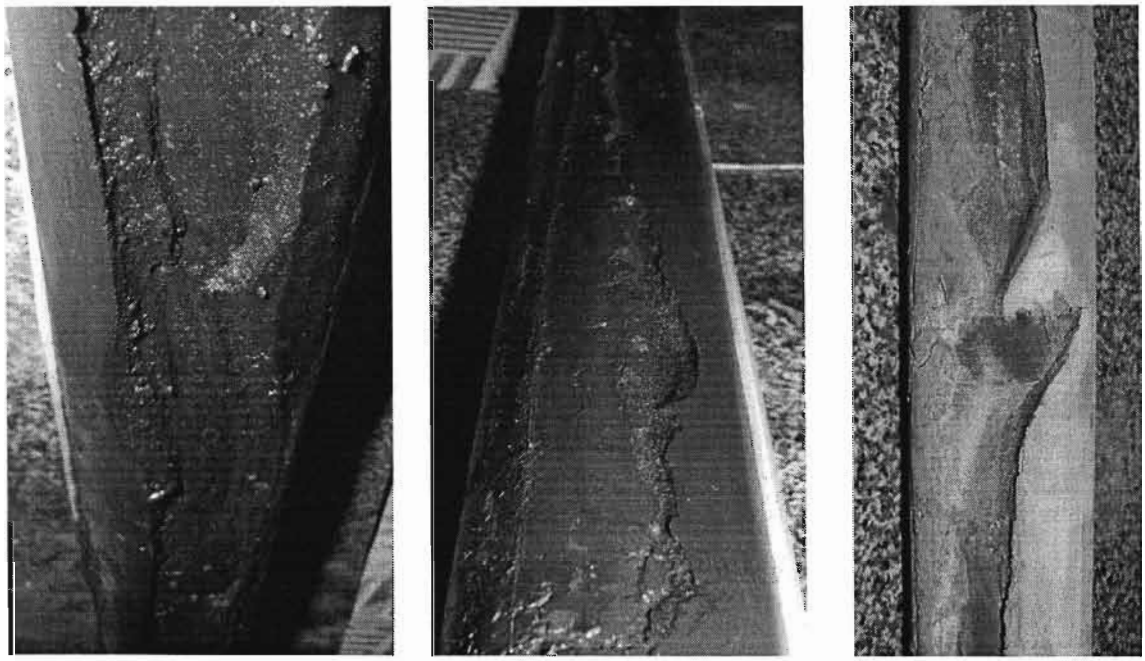
Цементная смесь «Карбон-Био» содержит, помимо основы – портландцемента ПЦ 400-Д0, следующие добавки:

1) мел – 7%,
2) сажа – 1%,
3) графит – 1%,
4) TiO_2 – 0,2%,
5) $Al_2(SO_4)_3$ – 1%.

При вскрытии из верхней части пластиковой трубы вылилась жидкость: суспензия тёмного цвета с запахом неонола (предположительно, седиментационная вода и неонол с сажей и графитом в виде суспензии). Часть жидкости собрана.

Осмотр цементного стакана показал, что цемент осел на 35 см (отсчёт по боковой образующей). Обнаружен седиментационный канал на верхней образующей, длина которого 105 см. Таким образом, по внешним признакам некачественно зацементировано 140 см модели. Дефектов, трещин или полостей в нижней части модели не обнаружено (рис. 18).

Вблизи стальных колец, даже в зоне седиментационного канала (см. рис. 17) видно, что цемент имеет хорошую адгезию к металлу.



А Б В

Рис. 17. Седиментационный канал в модели №3:
А – общий вид сразу после вскрытия пластиковой трубы; Б – затягивание канала в средней части модели, В – сгущения цемента (затягивание канала) вблизи стальных колец.

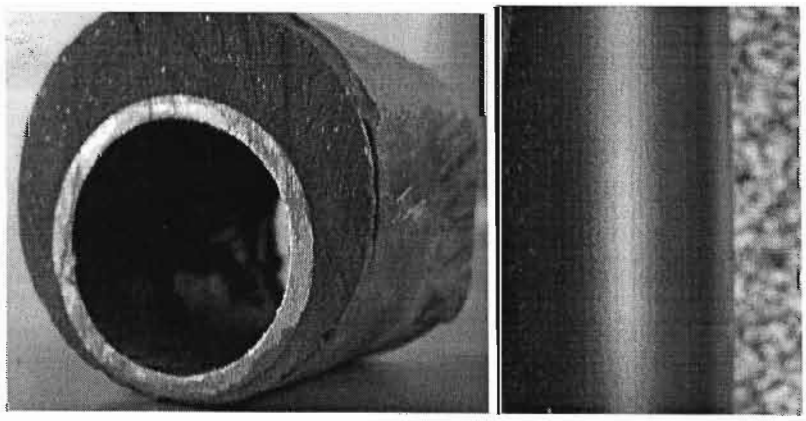


Рис. 18. Эксцентричное положение трубы в наклонной скважине и сплошная структура камня из пеноцемента.

На сколах цементного камня видно, что камень имеет сплошную и равномерную структуру. Даже с учётом того, что труба лежала на нижней образующей скважины, седиментационный канал на верхней образующей не образовался (рис. 18).

Результаты измерения плотности цементного камня

Для оценки роли давления при моделировании процесса цементирования была измерена плотность цементного камня по описанной выше методике в 11 точках. Как видно из графика на рис. 19, экспериментальные точки имеют некоторый разброс относительно линии тренда, имеющей положительный угол наклона к оси абсцисс. Наклон невелик, поскольку длина модели ограничена.

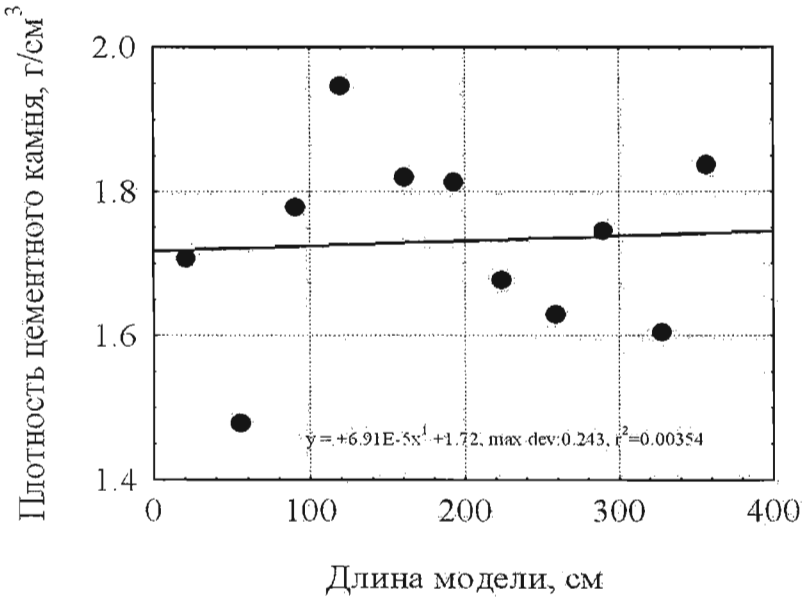


Рис. 19. Распределение плотности цементного камня по длине модели №3.

Это обстоятельство свидетельствует о том, что для оценки тех или иных параметров качества цементирования на моделях условия проведения эксперимента (в данном случае, давление) необходимо создавать как можно к реальным условиям.

Модель №4

Длина модели 4000 мм, установлены стальные кольца. Расстояния между кольцами 30 см. Тампонирующий материал – цементная смесь «Карбон-Био» (В/Ц=0,5; плотность 1,88 г/см^3). Цементирование производили по описанной выше методике под давлением 0,2 МПа.

После вскрытия пластикового кожуха обнаружили наличие наклонных седиментационных каналов под каждым кольцом (рис. 20). Каналы имеют небольшой размер и не доходят до соседнего кольца, расположенного ниже. То есть, отсутствуют сквозные каналы. Над кольцами находятся участки гарантированного сцепления цементного камня с колонной (трубой). То, что цементный камень над кольцами имеет более плотную структуру заметно даже по окраске: камень имеет более тёмную окраску над кольцом, нежели под кольцом.

Таким образом, цементирование с использованием смеси «Карбон-Био» позволяет обеспечить наибольшее качество цементирования из рассмотренных вариантов.

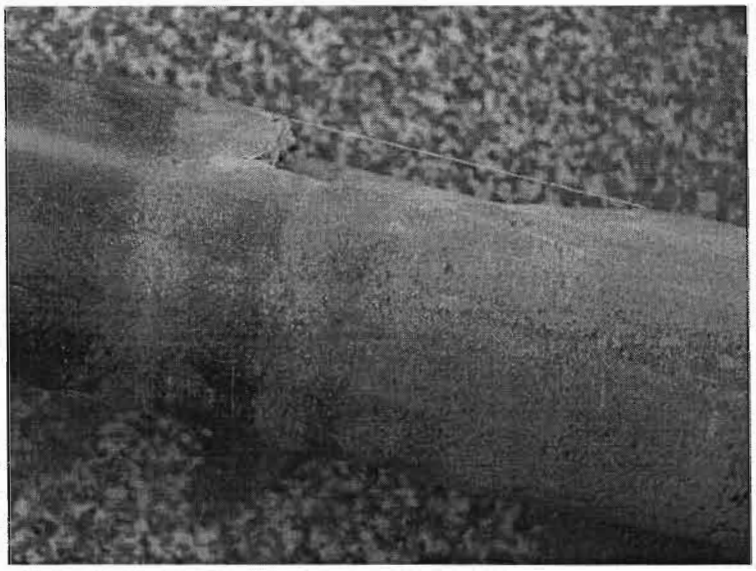


Рис. 20. Седиментационный канал на верхней образующей скважины в модели №4.

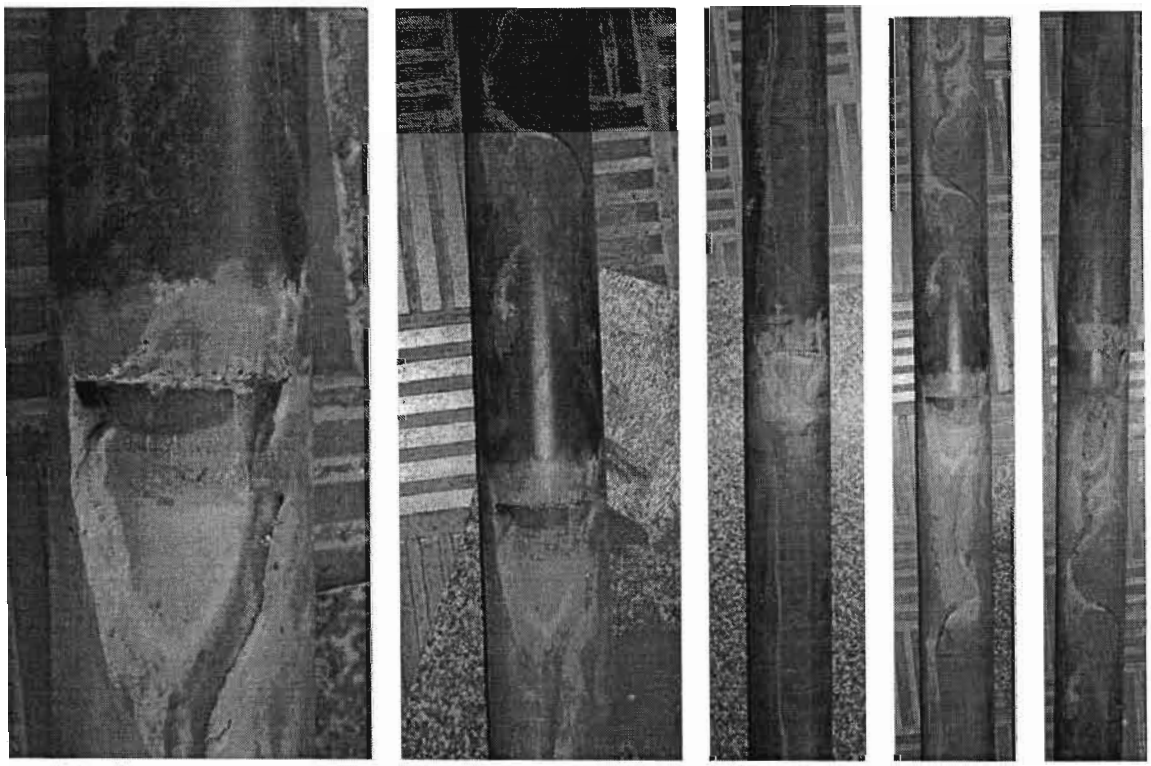


Рис. 21. Седиментационные каналы и участки гарантированного сцепления цементного камня с колонной на примере модели №4.

Модель №5

Цементирование модели №5 производилось пеноцементом «Карбон-Био» + неонол 3,5% масс. при атмосферном давлении. Цель данного эксперимента заключалась в оценке влияния давления на стойкость пеноцементной системы. Результаты цементирования сравнивали с моделью

№3. Выявили, что без подачи давления процесс седиментации происходит медленнее, процесс схватывания и твердения опережает его. Это видно по наличию седиментационных каналов под каждым кольцом, в отличие от одного большого канала в модели №3. Каналы сообщаются между собой только в верней части модели. В нижней части, как и в модели №4 наблюдаются участки гарантированного сцепления колонна – цементный камень – стенка скважины.

По верней образующей модели цементный камень имеет более рыхлую структуру, чем по нижней.

Особенно плотный контакт цемента обнаружен в местах установки алюминиевых колец.

Свойства тампонажных растворов

В ходе экспериментов с моделями скважин были оценены основные технологические и физико-химические параметры цементных растворов. Данные о параметрах, не вошедших в табл. 1, можно уточнить в отчётах Волковой В.В.

Таблица 1.

Свойство / Раствор	№ модели	ρ, г/см^3	η, мПа·с	$\eta_{эф}$, мПа·с	τ_0, дПа	θ_1, дПа	θ_{10}, дПа	А, кг/м^2
ПЦ400–Д0	1, 2	1,86	58	80,5	135	48		12,4
Пеноцемент «Карбон–Био + неонол 5,5% масс.»	3	1,52	51	97,5	310	62	71	
«Карбон-Био»	4	1,88	41	88	141	93,6	99,6	15,53
Пеноцемент «Карбон-Био + неонол 3,5% масс.»	5	1,54	8	43,5	107	25,9	33,2	9,394

Требует пояснения величина пластической вязкости пеноцементного раствора в модели №5. Она в несколько раз меньше вязкости раствора в модели №3. Дело в том, что измерения производились при разном времени с момента затворения цемента: 1,5 часа для модели №3 и 40 минут для модели №5.

Выводы

Таким образом, в работе показана высокая эффективность использования биметаллических колец при цементировании скважин, как технологический приём, направленный на повышение качества разобщения пластов. Применение алюминиевых колец увеличивает вероятность прочного сцепления цементного камня с обсадной трубой.

Получено экспериментальное подтверждение превосходства всех технологических параметров цементной смеси «Карбон-Био» над стандартным портландцементом. Несмотря на наличие большого количества примесей, цементный раствор «Карбон-Био» имеет адгезию к металлу на 25% выше, чем портландцемент ПЦ 400-Д0. Это свидетельствует о том, что при использовании смеси «Карбон-Био» повышается прочность контакта цементного камня с колонной обсадных труб.

Отработана методика проведения экспериментов по моделированию процесса цементирования на натурных образцах.