О возможном отрицательном влиянии катионных полимеров на стабильность ствола скважины в глинистых породах

Ульянова З. В.¹

¹ Пермский национальный исследовательский политехнический университет, г. Пермь, Россия

e-mail: z.v.uljanova@pstu.ru

Реферат

Введение. В настоящее время в буровой практике все чаще стали применяться катионные полимеры. Такая тенденция напрямую связана с исключительностью свойств этой группы полимеров, вполне обоснованно приписываемой им специалистами в области бурения и буровых растворов. Однако в ходе одной из процедур оценки эксплуатационных характеристик модельного катионного полимера был обнаружен нежелательный эффект его влияния на модельный образец глинистой породы.

Целью работ явилось первичное изучение обнаруженного эффекта в контексте имеющихся научно-технических данных, а также оценка его возможного влияния на технико-экономические показатели бурения.

Методология исследования включала проведение ряда контрольных экспериментов по сравнительной оценке скорости капиллярной пропитки модельных образцов глинистой породы в разных средах, в том числе содержащих модельный катионный полимер, а также анализ и сопоставление полученных результатов с имеющимися научно-техническими данными.

Полученные результаты. Описан эффект негативного влияния катионного полимера на модель глинистой породы, сделано предположение о его причинах и механизме. Приведен возможный сценарий реализации описанного негативного эффекта во время бурения, а также его последствия.

Выводы. Установлено, что основными значимыми аспектами, обуславливающими наблюдаемый эффект, являются катионная природа полимера и специфика его адсорбционного взаимодействия с поверхностью глинистых минералов.

Ключевые слова: буровой раствор; глинистые породы; катионные полимеры; стабильность ствола скважины; осыпание.

Введение. Начиная с 1990-х гг. в буровой практике для решения проблем дестабилизации ствола скважины в интервале залегания глинистых минералов начали активно использоваться катионные полимерные реагенты. На сегодняшний момент их включение в состав буровых промывочных жидкостей является уже довольно распространенным явлением, в том числе и в России [1–7].

Аргументация инженеров-исследователей в пользу применения катионных полимеров в неустойчивых терригенных разрезах выглядит следующим образом. Известно, что одна из основных причин дестабилизации глинистых пород заключается в их гидратации при контакте с водной средой бурового раствора. Этому способствует высокая гидрофильность поверхности алюмосиликатов. Также известно, что преобладающим зарядом на поверхности глинистых пород является отрицательный заряд. Катионные полимеры, имеющие в составе своей молекулы большое количество катионных групп, способны посредством электростатических взаимодействий прикрепляться к отрицательно заряженной поверхности глинистой породы сразу во многих точках. И хотя при образовании ионных пар электростатическая энергия связи между противоположными зарядами невелика, полимерная молекула остается прочно связанной с поверхностью вследствие кооперативного эффекта большого числа ионных пар. Таким образом, прочно ад-

сорбирующий на глинистой породе катионный полимер надежно удерживается на ее поверхности, защищая горную породу от контакта с молекулами воды, оказывая положительное действие на стабильность ствола скважины [8–10]. Такое стабилизирующее действие рядом авторов связывается и с нейтрализацией полимером заряда глинистой породы [11].

Однако при проведении работ по изучению эксплуатационных характеристик одного из коммерчески доступных катионных полимеров – поли-N, N-диметил-N-проп-2-енил-проп-2-ен-1-аминийхлорида (далее – КП) – автором статьи был обнаружен негативный эффект от присутствия тестируемого полимера в среде, имитирующей промывочную жидкость, на модельный образец глинистой породы. В связи с этим целью работы явилось первичное изучение обнаруженного эффекта в контексте имеющихся научно-технических данных, а также оценка его влияния на технико-экономические показатели бурения.

Таблица 1. Результаты сравнительной оценки скорости капиллярной пропитки модельных образцов глинистой породы в разных средах
Table 1. Comparative evaluation results of model clay rock samples capillary impregnation rate in different media

Характер глинопорошка для изготовления модельного образца глинистой породы	Марка ПБН (образец № 1)				Марка ПБН (образец № 2)			
	исходный		дегидратированный		исходный		дегидратированный	
Присутствие КП (5 г/л) в среде 100 г/л NaCl	–	+	–	+	–	+	–	+
Время полной пропитки*, мин	4,5–5	10,5–11	4,5–5	3,5–4	3–3,5	9,5–10	3–3,5	1,5–2

* Непогруженной в среду части образца.

Методология и результаты. Эксперимент, в ходе которого эффект был обнаружен, проводился следующим образом. Предварительно из двух разновидностей глинопорошка марки ПБН разных месторождений (образец № 1 и образец № 2) методом прессования изготавливались образцы, имитирующие фрагмент глинистой горной породы. Причем часть образцов изготавливалась из исходной товарной формы глинопорошка, а часть – из предварительно высушенного до постоянной массы. Далее образцы на подвесе погружались до середины в исследуемую среду, имитирующую промывочную жидкость, и измерялось время, за которое верхняя непогруженная в испытываемую среду часть образца полностью ею пропитается. Для каждого варианта образцов было предусмотрено два варианта среды, один из которых содержал, а другой не содержал в своем составе КП. Результаты сравнительной оценки скорости капиллярной пропитки модельных образцов глинистой породы в разных средах представлены в табл. 1.

Как видно из данных табл. 1, скорость капиллярной пропитки высушенных образцов определенно увеличивается, если в среде присутствует катионный полимер, что носит негативный характер. Полученные результаты воспроизвелись также и на других партиях КП, в постановке других исполнителей.

Таким образом, выявленный эффект обнаруживает противоречие с прогнозируемым положительным влиянием катионных полимеров на стабильность ствола скважины, предотвращение его осыпания. Наблюдаемый эффект не согласуется также с общеизвестными закономерностями, описывающими капиллярные явле-

ния. Так, повышенная вязкость раствора КП в рассоле NaCl в сравнении с чистым рассолом NaCl должна, напротив, оказывать замедляющий эффект на капиллярную пропитку глинистого образца. Поверхностное натяжение также не может объяснить увеличения скорости пропитки глинистого образца, поскольку известно, что поли-N, N-диметил-N-проп-2-енил-проп-2-ен-1-аминийхлорид является поверхностно неактивным соединением, а поверхностное натяжение его растворов соответствует динамическому поверхностному натяжению воды (*Теоретические и экспериментальные исследования биохимических свойств БКС: отчет о НИР. М.: МГАВМиБ, 2010. 126 с.*). Это, в свою очередь, указывает на то, что причина наблюдаемого эффекта связана с особенностями самого КП.

Таблица 2. Результаты сравнительной оценки скорости капиллярной пропитки образцов дегидратированной глины в средах с катионным полимером (КП) и полианионной целлюлозой (ПАЦ)

Table 2. Comparative evaluation results of dehydrated clay samples capillary impregnation rate in media, containing cationic polymer (CP) and polyanionic cellulose (PAC)

	Состав среды				
	100 г/л KCl	100 г/л KCl + КП (обр. № 1)	100 г/л KCl + КП (обр. № 2)	100 г/л KCl + ПАЦ (обр. № 1)	100 г/л KCl + ПАЦ (обр. № 2)
Время полной пропитки*, мин	5,5–6	3,5–4	3,5–4	8,5–9	7–7,5

* Непогруженной в среду части образца.

Безусловно, необходимо принять в расчет и тот факт, что наблюдаемый эффект имеет место только для дегидратированных образцов глины. Их отличие от образцов, изготовленных из товарной формы глинопорошка, заключается в отсутствии на поверхности глинистых частиц пленочной воды, которая, как известно, прочно связана с поверхностью твердой фазы и может замедлять адсорбционные взаимодействия. Поэтому той особенностью КП, которая обуславливает протекание наблюдаемого эффекта, вероятней всего, является специфика его адсорбции на поверхности глины.

Для прояснения вопроса о том, значима ли в обсуждаемом эффекте именно катионная природа полимера, был проведен дополнительный эксперимент, в ходе которого оценивали время капиллярной пропитки дегидратированных образцов глины в среде КП в сравнении со средой, содержащей противоположный по знаку заряда полимер – карбоксиметилцеллюлозу с высокой степенью замещения (ПАЦ). Выбор полимеров, кроме противоположных знаков заряда, обусловлен также и относительной схожестью их молекул (молекулы линейные, жесткоцепные, с равномерно и часто расположенными по их длине заряженными группами). Кроме того, для корректного сопоставления скоростей капиллярной пропитки растворы полимеров выравняли по параметру вязкости (вязкость контролировали двумя средствами: на ротационном вискозиметре OFITE (модель 800) при скорости вращения 600 об/мин и на вискозиметре Брукфильда (код шпинделя 61) при скорости вращения 100 об/мин). Полученные результаты представлены в табл. 2.

Как видно из полученных результатов, время пропитки образцов в среде с ПАЦ в сравнении с вариантом, не содержащим никакой полимерной добавки, заметно больше, что вполне логично и ожидаемо, учитывая замедляющее влияние вязкости. В вариантах, содержащих КП, напротив, время пропитки существенно сокращается. Таким образом, с большой долей уверенности можно сказать, что

в механизме наблюдаемого негативного эффекта значима именно катионная природа полимера.

Анализ научно-технической литературы позволил обнаружить интересные результаты исследований процесса адсорбции полимера поли-N, N-диметил-N-проп-2-енил-проп-2-ен-1-аминийхлорид [12]. Упомянутые исследования адсорбции проводились в отношении поверхности кварцевых капилляров радиусом 5–7 мкм, поверхность которых в среде водных растворов электролитов заряжена отрицательно. Авторами исследования было показано, что в течение первых нескольких минут происходит перезарядка поверхности кварцевого капилляра. При этом дзета-потенциал поверхности менял свои значения в среднем с $-100 \dots -120$ мВ до $+50 \dots +110$ мВ. Такой эффект обусловлен тем, что молекула полимера адсорбируется плоско на поверхности субстрата не на всем своем протяжении и только часть ее сегментов связана с поверхностью. Большая же часть цепи в виде хвостов и петель выступает над поверхностью. Такое поведение молекулы при адсорбции также подтверждено соответствующими результатами [12].

Описанные в упомянутом исследовании особенности адсорбционного взаимодействия КП можно рассматривать как одну из возможных причин выявленного негативного эффекта, что позволяет сделать предположение о проявлении отрицательного влияния КП на стабильность глинистых пород во время бурения по следующему сценарию.

Поскольку из-за высокой адсорбционной активности катионный полимер не способен проникать с фильтратом бурового раствора на большую глубину, то при фильтрации промывочной жидкости сквозь стенку скважины его молекулы сосредотачиваются в микротрещинах, микроканалах, капиллярах в приконтактном с буровым раствором слое горной породы, приводя к перезарядке ее поверхности. В результате этого создается ситуация, когда по длине микротрещины/микроканала/капилляра в околоствольной зоне горной породы в радиальном направлении в непосредственной близости друг от друга соседствуют участки, имеющие противоположные по знаку значения дзета-потенциала поверхности. Это, в свою очередь, будет обуславливать протекание в системе электрокапиллярных и электрокинетических эффектов, способствующих продвижению фронта фильтрата бурового раствора в глубь горной породы по микроскопическим трещинам и каналам, создавая благоприятные условия для расширения микротрещин с продвигающимся фронтом фильтрата, что открывает возможность для проникновения в них молекул полимера, находящихся в объеме фильтрата, и еще свободных от адсорбционных взаимодействий с поверхностью породы на еще большую глубину Δl . Таким образом, локальная картина описанных явлений также переместится на величину Δl в радиальном направлении от центра скважины.

Выводы. Разумеется, установление точного механизма процесса требует более детальных исследований. Тем не менее на примере, рассмотренном в статье, можно определенно заключить, что присутствие в составе промывочной жидкости КП может приводить в ряде случаев к некоторым негативным эффектам. Так, в дегидратированных глинистых породах, склонных к осыпанию (глинистые сланцы), может наблюдаться более интенсивное продвижение фильтрата в глубь стенки скважины и расклинивающее действие такого проникновения. Это, в свою очередь, может послужить причиной осыпей и обвалов (если рассматривать протекание процесса в массиве породы), а также спровоцировать диспергирование шлама (если рассматривать протекание процесса в выбуренных частицах этой породы). А кроме того (и это будет справедливо в отношении любых разновидностей глинистых пород), образование катионным полимером объемных адсорбционных слоев может способствовать повышению агрегативной устойчивости

мелкодисперсных частиц шлама посредством образования на их поверхности мощных гидратных оболочек, окружающих адсорбировавшиеся молекулы катионного полимера. Это будет способствовать наработке мелкодисперсной твердой фазы в объеме циркулирующего раствора в процессе бурения и росту его плотности и вязкости.

Поэтому при проектировании составов технологических жидкостей всегда следует учитывать эти возможности и оценивать выраженность подобных эффектов в каждом конкретном случае.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Baroid Drilling Fluids Water Base Mud & Completion Fluids Seminar. Baroid Drilling Fluids, Inc. / Career Development Center. 1991. 93 p.
2. Drilling Fluids New Developments Seminar. Baroid Drilling Fluids, Inc. / Career Development Center. 1993. 68 p.
3. Способ бурения неустойчивых глинистых отложений разреза скважины: пат. 2148702 Рос. Федерация. № 96110865/03; заявл. 28.05.1996; опубл. 10.05.2000. 4 с.
4. Хуббатов А. А., Гайдаров А. М., Норов А. Д., Гайдаров М. М.-Р. Ингибирующие буровые растворы и устойчивость глинистых пород // Нефтяное хозяйство. 2015. № 5. С. 64–67.
5. Гайдаров А. М., Хуббатов А. А., Норов А. Д., Гайдаров М. М.-Р. Опыт применения утяжеленных катионных буровых растворов // Нефтяное хозяйство. 2016. № 9. С. 44–48.
6. Катионный буровой раствор для бурения неустойчивых глинистых пород: пат. 2651652 Рос. Федерация. № 2017113043; заявл. 17.04.2017; опубл. 23.04.2018. Бюл. № 12. 6 с.
7. Катионный буровой раствор: пат. 2655267 Рос. Федерация. № 2017129671; заявл. 21.08.2017; опубл. 24.05.2018. Бюл. № 15. 6 с.
8. Гайдаров А. М., Хуббатов А. А., Храбров Д. В., Жирнов Р. А., Сутырин А. В., Гайдаров М. М.-Р. Поликатионные системы Катбурр – новое направление в области буровых растворов // Строительство нефтяных и газовых скважин на суше и на море. 2017. № 7. С. 36–49.
9. Zhang L. M. Preparation and anti-clay-swelling ability of new water-soluble cellulose derivatives containing quaternary ammonium groups // Journal of Applied Polymer Science. 2001. 79. 1416–1422.
10. Zhang L. M. Modification of sodium carboxymethyl cellulose by grafting of diallyldimethylammonium chloride // Macromolecular Materials and Engineering. 2000. 280(281). 66–70.
11. Гайдаров М. М.-Р., Киршин В. И., Кулигин А. В., Хуббатов А. А., Гайдаров А. М., Норов А. Д. Катионные буровые растворы для бурения глинистых отложений // Газовая промышленность. 2014. № 9(711). С. 114–119.
12. Сергеева И. П., Ермакова Т. Б., Семенов Д. А., Соболев В. Д., Киселева О. А., Чураев Н. В. Послойная адсорбция разнозаряженных полиэлектролитов. Влияние молекулярной массы. 1. Формирование первого слоя // Коллоидный журнал. 2008. Т. 70. № 5. С. 656–662.

Поступила в редакцию 22 апреля 2020 года

Сведения об авторах:

Ульянова Зоя Валерьевна – аспирант кафедры нефтегазового инжиниринга Пермского национального исследовательского политехнического университета. E-mail: z.v.uljanova@pstu.ru

DOI: 10.21440/0536-1028-2020-8-35-40

Possible negative influence of cationic polymers on borehole stability in clay rocks

Zoia V. Ulianova¹

¹ Perm National Research Polytechnic University, Perm, Russia.

Abstract

Introduction. At present, cationic polymers are increasingly used in drilling practice. This trend is directly related to the exceptional properties, which are quite reasonably attributed to these polymers by specialists in the field of drilling and drilling fluids. However, during when evaluating the model cationic polymer performance, an undesirable effect of its influence on a model clay sample was discovered.

In this regard, **the purpose of the work** was the case study of discovered effect in the context of available scientific and technical data, as well as an assessment of its possible impact on the technical and economic indicators of drilling.

Methodology and results. The research methodology includes experiments on comparative evaluation of capillary impregnation rate of clay rock samples in various media including the ones with the model cationic polymer, as well as analyzing and comparing the results with the available scientific and technical data. The cationic polymer negative influence effect on the model clay rock is described and an assumption about its causes and mechanism is made. A possible scenario of negative effect implementing during drilling, as well as its consequences, is given.

Summary. The results obtained made it possible to establish that the main significant aspects which determine the observed effect are the cationic nature of the polymer and the specificity of its adsorption on the surface of clay minerals.

Key words: drilling mud; clay rocks; cationic polymers; wellbore stability; sloughing.

REFERENCES

1. Baroid Drilling Fluids Water Base Mud & Completion Fluids Seminar. Baroid Drilling Fluids, Inc. Career Development Center. 1991. 93 p.
2. Drilling Fluids New Developments Seminar. Baroid Drilling Fluids, Inc. Career Development Center. 1993. 68 p.
3. Mavliutov M. R., Khakimov F. M., Kateeva R. I., Sharafutdinov Z. Z., Giliazetdinov Z. F., Saitgaraev R. Z. *Method for drilling unstable clayey depositions in bore-hole*. Patent RF no. 96110865/03; 2000. (In Russ.)
4. Khubbatov A. A., Gaidarov A. M., Norov A. D., Gaidarov M. M.-R. The inhibiting drilling muds and stability of clay rocks. *Neftianoe khoziaistvo = Oil Industry*. 2015; 5: 64–67. (In Russ.)
5. Gaidarov A. M., Khubbatov A. A., Norov A. D., Gaidarov M. M.-R. The experience of the application of weighted cationic drilling muds. *Neftianoe khoziaistvo = Oil Industry*. 2016; 9: 44–48. (In Russ.)
6. Gaidarov M. M.-R., Norov A. D., Gaidarov A. M., Khubbatov A. A., Khrabrov D. V., Sutyryn A. V., Zhirnov R. A. Cation drilling mud for unstable clay rocks drilling. Patent RF no. 2017113043; 2018. (In Russ.)
7. Gaidarov A. M., Khubbatov A. A., Gaidarov M. M.-R., Khrabrov D. V., Zhirnov R. A., Petrosian F. R., Solnyshkin G. D., Egorcheva I. V. Cation drilling mud. Patent RF no. 2017129671; 2018. (In Russ.)
8. Gaidarov A. M., Khubbatov A. A., Khrabrov D. V., Zhirnov R. A., Sutyryn A. V., Gaidarov M. M.-R. "Catburr" polycation systems is a new development in the field of drill muds. *Stroitelstvo nefiannykh i gazovykh skvazhin na sushe i na more = Construction of Oil and Gas Wells on Land and Sea*. 2017; 7: 36–49. (In Russ.)
9. Zhang L. M. Preparation and anti-clay-swelling ability of new water-soluble cellulose derivatives containing quaternary ammonium groups. *Journal of Applied Polymer Science*. 2001; 79: 1416–1422.
10. Zhang L. M. Modification of sodium carboxymethylcellulose by grafting of diallyldimethylammonium chloride. *Macromolecular Materials and Engineering*. 2000; 280(281): 66–70.
11. Gaidarov M. M.-R., Kirshin V. I., Kuligin A. V., Khubbatov A. A., Gaidarov A. M., Norov A. D. Cationic drilling muds for shall deposits drilling. *Gazovaya promyshlennost' = Gas Industry of Russia*. 2014; 9(711): 114–119.
12. Sergeeva I. P., Ermakova T. B., Semenov D. A., Sobolev V. D., Kiseleva O. A., Churaev N. V. Layer-to-layer adsorption of oppositely charged polyelectrolytes: the effect of molecular mass: 1. formation of the first layer. *Kolloidnyi zhurnal = Colloid Journal*. 2008; 70 (5): 656–662. (In Russ.)

Received 22 April 2020

Information about authors:

Zoia V. Ulianova – PhD student, Department of Oil and Gas Engineering, Perm National Research Polytechnic University. E-mail: z.v.uljanova@pstu.ru

Для цитирования: Ульянова З. В. О возможном отрицательном влиянии катионных полимеров на стабильность ствола скважины в глинистых породах // Известия вузов. Горный журнал. 2020. № 8. С. 35–40. DOI: 10.21440/0536-1028-2020-8-35-40

For citation: Ulianova Z. V. Possible negative influence of cationic polymers on borehole stability in clay rocks. *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedenii. Gornyi zhurnal = News of the Higher Institutions. Mining Journal*. 2020; 8: 35–40 (In Russ.). DOI: 10.21440/0536-1028-2020-8-35-40