

Министерство образования и науки Российской Федерации
федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
**«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

Инженерная школа природных ресурсов
Направление подготовки: 21.04.01 «Нефтегазовое дело»
Профиль подготовки: «Строительство глубоких нефтяных и газовых скважин в сложных горно-геологических условиях»
Отделение нефтегазового дела

МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ

Тема работы
Исследование понизителей вязкости в современных системах буровых растворов УДК 622.24.063.2.532.135

Студент

Группа	ФИО	Подпись	Дата
2БМ6Д	Шапура Никита Сергеевич		

Руководитель

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент	Минаев Константин Мадестович	к.х.н.		

КОНСУЛЬТАНТЫ:

По разделу «Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение»

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Ассистент	Жаворонок Анастасия Валерьевна	-		

По разделу «Социальная ответственность»

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Ст. преподаватель	Задорожная Татьяна Анатольевна	к.т.н.		

ДОПУСТИТЬ К ЗАЩИТЕ:

Руководитель ООП	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент	Ковалев Артем Владимирович	к.т.н.		

Планируемые результаты обучения по ООП

Код результата	Результат обучения (выпускник должен быть готов)
P1	Применять естественнонаучные, математические, гуманитарные, экономические, инженерные, технические и глубокие профессиональные знания в области современных нефтегазовых технологий для решения <i>прикладных междисциплинарных задач и инженерных проблем</i> , соответствующих профилю подготовки (в нефтегазовом секторе экономики).
P2	Планировать и проводить аналитические и экспериментальные <i>исследования</i> с использованием новейших достижений науки и техники, уметь критически оценивать результаты и делать выводы, полученные в <i>сложных и неопределённых условиях</i> ; использовать <i>принципы изобретательства, правовые основы в области интеллектуальной собственности</i> .
P3	Проявлять профессиональную <i>осведомленность о передовых знаниях и открытиях</i> в области нефтегазовых технологий с учетом <i>передового отечественного и зарубежного опыта</i> ; использовать <i>инновационный подход</i> при разработке новых идей и методов <i>проектирования</i> объектов нефтегазового комплекса для <i>решения инженерных задач развития</i> нефтегазовых технологий, <i>модернизации и усовершенствования</i> нефтегазового производства.
P4	<i>Внедрять, эксплуатировать и обслуживать современные машины и механизмы</i> для реализации технологических процессов нефтегазовой области, обеспечивать их <i>высокую эффективность</i> , соблюдать правила <i>охраны здоровья и безопасности труда</i> , выполнять требования по <i>защите окружающей среды</i> .
P5	Быстро ориентироваться и выбирать <i>оптимальные решения в многофакторных ситуациях</i> , владеть методами и средствами <i>математического моделирования</i> технологических процессов и объектов.
P6	Эффективно использовать любой имеющийся арсенал технических средств для максимального приближения к поставленным производственным целям при <i>разработке и реализации проектов</i> , проводить <i>экономический анализ затрат, маркетинговые исследования</i> , <i>рассчитывать экономическую эффективность</i> .
P7	Эффективно работать <i>индивидуально</i> , в качестве <i>члена и руководителя команды</i> , умение формировать задания и <i>оперативные планы</i> всех видов деятельности, распределять обязанности членов команды, готовность нести <i>ответственность за результаты работы</i> .
P8	Самостоятельно учиться и непрерывно <i>повышать квалификацию</i> в течение всего периода профессиональной деятельности; активно <i>владеть иностранным языком</i> на уровне, позволяющем работать в интернациональной среде, разрабатывать документацию и защищать результаты инженерной деятельности.

Министерство образования и науки Российской Федерации
 федеральное государственное автономное образовательное учреждение
 высшего образования
**«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
 ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

Инженерная школа природных ресурсов
 Направление подготовки: «Нефтегазовое дело»
 Профиль подготовки: «Строительство глубоких нефтяных и газовых скважин в сложных горно-геологических условиях»
 Отделение нефтегазового дела

УТВЕРЖДАЮ:
 Руководитель ООП
 _____ Ковалев А.В.
 (Подпись) (Дата) (Ф.И.О.)

ЗАДАНИЕ
на выполнение выпускной квалификационной работы
 в форме магистерской диссертации

Студенту:

Группа	Фамилия Имя Отчество
2БМ6Д	Шапура Никите Сергеевичу

Тема работы:

Исследование понизителей вязкости в современных системах буровых растворов
Утверждена приказом директора

Срок сдачи студентом выполненной работы:	
--	--

ТЕХНИЧЕСКОЕ ЗАДАНИЕ:

<p>Исходные данные к работе <i>(наименование объекта исследования или проектирования; производительность или нагрузка; режим работы (непрерывный, периодический, циклический и т. д.); вид сырья или материал изделия; требования к продукту, изделию или процессу; особые требования к особенностям функционирования (эксплуатации) объекта или изделия в плане безопасности эксплуатации, влияния на окружающую среду, энергозатратам; экономический анализ и т. д.).</i></p>	<p><u>Проблема:</u> необходимость в эффективном и экономически выгодном реагенте понизителе-вязкости.</p> <p><u>Объект исследования:</u> современные системы глинистых буровых растворов, содержащих реагенты-понижители вязкости.</p> <p><u>Предмет исследования:</u> реологические свойства буровых растворов с понизителями вязкости, устойчивость данных буровых растворов к воздействию солей и температур.</p> <p><u>Методы и средства исследования:</u> аналитические и инструментальные (методы определения параметров буровых растворов по ГОСТ 33213-2014 и РД 39-00147001-773-2004)</p>
<p>Перечень подлежащих исследованию, проектированию и разработке вопросов <i>(аналитический обзор по литературным источникам с целью выяснения достижений мировой науки техники в рассматриваемой области; постановка задачи исследования, проектирования,</i></p>	<p><u>Цель диссертации:</u> изучение влияния понизителей вязкости на реологические параметры глинистых буровых растворов. Изучение реологических параметров растворов на основе бентонита, определение фильтрационных и ингибирующих свойств, для повышения эффективности применения глинистых буровых растворов при бурении скважин.</p>

конструирования; процедуры проектирования, конструирования; результатов работы; дополнительных подлежащих заключению по работе).	содержание исследования, обсуждение выполненной работы; наименование разделов, разработке;	<u>Задачи диссертации:</u> 1. Провести обзор российской и зарубежной литературы по теме научного исследования. 2. Проведение экспериментальных исследований в лабораторных условиях. 3. Сравнение реагентов-понижителей вязкости
Перечень графического материала (с точным указанием обязательных чертежей)	Необходимость в графических материалах отсутствует	
Консультанты по разделам выпускной квалификационной работы (с указанием разделов)		
Раздел	Консультант	
Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение	Жаворонок Анастасия Валерьевна, ассистент отделения социально-гуманитарных наук	
Социальная ответственность	Задорожная Татьяна Анатольевна, к.т.н., ассистент отделения контроля и диагностики	
Раздел, выполненный на иностранном языке	Стрельникова Анна Борисовна, к.ф.н., доцент отделения иностранных языков	
Названия разделов, которые должны быть написаны на иностранном языке:		
1. Выводы и рекомендации		

Дата выдачи задания на выполнение магистерской диссертации по линейному графику	
--	--

Задание выдал руководитель:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент	Минаев Константин Мадестович	к.х.н.		

Задание принял к исполнению студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
2БМ6Д	Шапура Никита Сергеевич		

**ЗАДАНИЕ ДЛЯ РАЗДЕЛА
«ФИНАНСОВЫЙ МЕНЕДЖМЕНТ, РЕСУРСОЭФФЕКТИВНОСТЬ И
РЕСУРСОСБЕРЕЖЕНИЕ»**

Студенту:

Группа	ФИО
2БМ6Д	Шапура Никите Сергеевичу

Инженерная школа	ИШПР	Отделение	Нефтегазовое дело
Уровень образования	магистр	Направление/специальность	Строительство глубоких нефтяных и газовых скважин в сложных горно-геологических условиях

Исходные данные к разделу «Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение»:

1. <i>Стоимость ресурсов научного исследования (НИ): материально-технических, энергетических, финансовых, информационных и человеческих</i>	<i>Работа с информацией, представленной в российских и иностранных научных публикациях, аналитических материалах, статистических бюллетенях и изданиях, нормативно-правовых документах</i>
2. <i>Нормы и нормативы расходования ресурсов</i>	
3. <i>Используемая система налогообложения, ставки налогов, отчислений, дисконтирования и кредитования</i>	

Перечень вопросов, подлежащих исследованию, проектированию и разработке:

1. <i>Оценка коммерческого потенциала, перспективности и альтернатив проведения НИ с позиции ресурсоэффективности и ресурсосбережения</i>	<i>SWOT-анализ проекта</i>
2. <i>Планирование и формирование графика научных исследований</i>	<i>Линейный график выполнения работ</i>
3. <i>Планирование и формирование бюджета научных исследований</i>	<i>Расчет затрат на проведение работ</i>

Перечень графического материала:

<ol style="list-style-type: none"> 1. <i>«Портрет» потребителя результатов НИИ и сегментирование рынка</i> 2. <i>Матрица SWOT</i> 3. <i>Линейный календарный график выполнения работ</i> 4. <i>Оценочная карта для сравнения конкурентных технических разработок</i> 5. <i>Рассчитанные материальные затраты</i>

Дата выдачи задания для раздела по линейному графику	
---	--

Задание выдал консультант:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Ассистент	Жаворонок Анастасия Валерьевна	-		

Задание принял к исполнению студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
2БМ6Д	Шапура Никита Сергеевич		

ЗАДАНИЕ ДЛЯ РАЗДЕЛА «СОЦИАЛЬНАЯ ОТВЕТСТВЕННОСТЬ»

Студенту:

Группа	ФИО
2БМ6Д	Шапура Никите Сергеевичу

Инженерная школа	ИШПР	Отделение	Нефтегазового дела
Уровень образования	магистратура	Направление	«Нефтегазовое дело»

Исходные данные к разделу «Социальная ответственность»:

<p>1. Характеристика объекта исследования (вещество, материал, прибор, алгоритм, методика, рабочая зона) и области его применения</p>	<p>Объект исследования – системы полимер-глинистых, минерализованных полимер-глинистых и биополимерных буровых растворов, содержащих понизители фильтрации на основе карбоксиметилированной целлюлозы и крахмала. Предмет исследования: фильтрационные и реологические свойства бурового раствора. Методы и средства исследования: аналитические и экспериментальные (лабораторные) Область применения: бурение скважин. Рабочая зона – лаборатория буровых растворов.</p>
<p>Перечень вопросов, подлежащих исследованию, проектированию и разработке:</p>	
<p>1. Производственная безопасность 1.1. Анализ выявленных вредных и опасных факторов, которые может создать объект исследования. 1.2. Анализ выявленных вредных и опасных факторов, которые могут возникнуть в лаборатории при проведении исследований. 1.3. Обоснование мероприятий по защите исследователя от действия вредных и опасных факторов.</p>	<p>1.1 Факторы, создаваемые объектом исследования в производственных условиях. 1.2 Вредные и опасные факторы, возникающие в лабораторном помещении при проведении исследований: – отклонение показателей микроклимата в лаборатории от нормы; – недостаточная освещенность рабочей зоны; – электрический ток; – движущейся машины и механизмы производственного оборудования; Рассмотреть источники опасностей, воздействие на человека, нормирование, мероприятия по защите от данных факторов.</p>
<p>2. Экологическая безопасность 2.1. Анализ влияния объекта исследования на окружающую среду. 2.2. Анализ влияния процесса исследования на окружающую среду. 2.3. Обоснование мероприятий по защите окружающей среды.</p>	<p>1. Проанализировать воздействия объекта исследования на геологическую среду, гидро- и литосферу и предложить возможные мероприятия и средства защиты. 2. Методы утилизации буровых отходов.</p>
<p>3. Безопасность в чрезвычайных ситуациях 3.1 Анализ вероятных ЧС, которые может инициировать объект исследования. 3.2 Анализ вероятных ЧС, которые могут возникнуть в лаборатории при проведении исследований. 3.3 Обоснование мероприятий по предотвращению ЧС и разработка порядка действий в случае возникновения ЧС.</p>	<p>В качестве наиболее распространенной ЧС в лаборатории рассмотрен пожар. Необходимо описать возможные причины данной ЧС, рассмотреть мероприятия по предотвращению ЧС и составить план действий на случай, если ЧС уже произошла.</p>

<p>4. Правовые и организационные вопросы обеспечения безопасности</p> <p>4.1 Специальные (характерные для рабочей зоны исследователя) правовые нормы трудового законодательства.</p> <p>4.2 Организационные мероприятия при компоновке рабочей зоны исследователей</p>	<p>Рассмотреть нормы правовые нормы трудового законодательства для работника лаборатории, а также нормы по компоновке рабочего места в лаборатории.</p>
---	---

Дата выдачи задания для раздела по линейному графику	
--	--

Задание выдал консультант:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Ст. преподаватель	Задорожная Татьяна Анатольевна	к.т.н.		

Задание принял к исполнению студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
2БМ6Д	Шапура Никита Сергеевич		

Министерство образования и науки Российской Федерации
федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
**«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

Инженерная школа природных ресурсов
Направление подготовки: «Нефтегазовое дело»
Профиль подготовки: «Строительство глубоких нефтяных и газовых скважин в сложных горно-геологических условиях»
Отделение нефтегазового дела
Уровень образования: Магистратура
Период выполнения: весенний семестр 2017/2018 учебного года

Форма представления работы:

МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ

**КАЛЕНДАРНЫЙ РЕЙТИНГ-ПЛАН
выполнения магистерской диссертации**

Срок сдачи студентом выполненной работы:	
--	--

Дата контроля	Название раздела (модуля) / вид работы (исследования)	Максимальный балл раздела (модуля)
1 марта 2018 года	1. Проведение литературного обзора	50
15 мая 2018 года	2. Проведение экспериментальных исследований в лабораторных условиях и анализа полученных результатов	40
20 мая 2018 года	3. Формулирование выводов и рекомендаций	5
19 ноября 2018 года	4. Предварительная защита диссертации	5

Составил преподаватель:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент	Минаев Константин Мадестович	к.х.н		

СОГЛАСОВАНО:

Руководитель ООП	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент	Ковалев Артем Владимирович	к.т.н.		

РЕФЕРАТ

Выпускная квалификационная работа содержит 115 страниц, 11 рисунков, 28 таблиц, 153 источника, 1 приложение.

Ключевые слова: буровые растворы, реологические параметры, понизители вязкости, лигносульфанаты, промывочные жидкости

Объектом исследования являются: современные системы глинистых буровых растворов, содержащих реагенты-понизители вязкости.

Целью работы является изучение влияния понизителей вязкости на реологические параметры глинистых буровых растворов. Изучение реологических параметров растворов на основе бентонита, определение фильтрационных и ингибирующих свойств, для повышения эффективности применения глинистых буровых растворов при бурении скважин.

Теоретическая значимость: в ходе исследовательской деятельности было проведено сравнение и оценка влияния понизителей вязкости на буровой раствор. В целях приближения экспериментальной модели к условиям действительности использовалось термостарение с последующим измерением и оценкой изменения реологических параметров промывочной жидкости. В процессе исследования проводились измерения вязкости буровых растворов на вискозиметре Брукфильда, фильтрационные и ингибирующие свойства определялись с помощью фильтр-пресса с модулем давления и прибор для определения набухаемости глинистых сланцев компании OFITE.

Исследованы реологические свойства глинистых растворов, на основе промышленно выпускаемого бентопорошка. Получены новые модифицированный реагент на основе дуба, исследована вязкость при различной температуре приготовления раствора.

Область применения: глинистые буровые растворы используются преимущественно при бурении скважин в песчано-глинистых отложениях, известняках, сланцах, гипсах, ангидритах и других аналогичных и слаботрещиноватых горных

Экономическая эффективность/значимость работы: правильный подбор понизителя вязкости бурового раствора позволяет предотвратить траты по износу инструмента, снизить вероятность осложнения и аварийного состояния.

Оглавление

ВВЕДЕНИЕ	12
1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	13
1.1 Функции и классификации буровых растворов	13
1.1.1 Функции бурового раствора.....	13
1.1.2 Состав бурового раствора	14
1.2 Особенности составов и свойств промывочных жидкостей, применяемых при бурении	16
1.3 Особенности состава и свойств реагентов – понизителей вязкости	23
1.4 Физико-химические основы и технологические способы получения лигносульфонатных реагентов	27
1.5 Развитие систем промывочных жидкостей	31
1.6 Развитие компонентов буровых растворов на водной основе	40
2 МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ	52
2.1 Методика измерения реологических параметров буровых растворов	52
2.2 Оборудование для исследования реологических свойств буровых растворов.....	53
2.2.1 Определение условной вязкости с помощью воронки ВБР-2.....	53
2.2.2 Весы электронные Massa-K ВК-600.1	53
2.2.3 Вискозиметр OFITE 800.....	54
2.2.4 Верхнеприводная мешалка электронная Heidolph RZR 2051	56
2.2.5 Оборудование для определения фильтрации бурового раствора.....	56
3 РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ.....	58
4 Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение.....	61
4.1 Сегментирование рынка и «портрет» потребителя результатов научно-технического исследования	61
4.2 SWOT-анализ.....	61
4.3 Анализ конкурентных технических решений с позиции ресурсоэффективности и ресурсосбережения.....	68
4.4 Планирование научно-исследовательских работ.....	68
4.4.1 Структура работ в рамках научного исследования.....	68
4.4.2 Определение трудоемкости выполнения работ.....	69
4.4.3 Разработка графика проведения научного исследования.....	70
4.4.4 Расчет материальных затрат научно-исследовательского проекта	73

4.4.5 Расчет затрат на специальные оборудования и компоненты для проведения научных исследования и экспериментальных работ.....	74
4.4.6 Затраты по основной заработной плате.....	74
4.4.7 Отчисления в государственные внебюджетные фонды	76
4.4.8 Накладные расходы	77
4.4.9 Формирование бюджета научно-исследовательского проекта.....	77
5 СОЦИАЛЬНАЯ ОТВЕТСТВЕННОСТЬ.....	79
5.1 Анализ вредных и опасных факторов, создаваемых объектом исследования в производственных условиях.....	79
5.2 Вредные и опасные факторы, возникающие в лабораторном помещении при проведении исследований.....	79
5.2.1 Анализ вредных производственных факторов и обоснование мероприятий по их устранению	80
5.2.2 Анализ опасных производственных факторов и обоснование мероприятий по их устранению	84
5.3 Экологическая безопасность.....	85
5.3.1 Анализ влияния объекта исследования на окружающую среду	85
5.3.2 Анализ влияния процесса исследования на окружающую среду.....	86
5.3.3 Обоснование мероприятий по защите окружающей среды	87
5.4 Безопасность в чрезвычайных ситуациях.....	88
5.4.1 Анализ вероятных ЧС, инициируемых объектом исследования	88
5.4.2 Анализ вероятных ЧС, возникающих в лаборатории при проведении исследований и обоснование мероприятий по их предотвращению	88
5.5 Правовые и организационные вопросы обеспечения безопасности	90
5.5.1 Специальные правовые нормы трудового законодательства, характерные для рабочей зоны исследователя	90
5.5.2 Организационные мероприятия при компоновке рабочей зоны исследователя	92
Список литературы	94
Приложение (А).....	103
Clay Stabilization	104

ВВЕДЕНИЕ

Успешное заканчивание нефтяной или газовой скважины и ее стоимость в значительной степени зависят от свойств бурового раствора. Стоимость самого бурового раствора относительно невелика, однако выбор соответствующего условиям бурения раствора и поддержание его регламентированных параметров сильно влияют на общую стоимость скважины. Например, количество дней, необходимое для бурения скважины, зависит от механической скорости проходки долота и предотвращения осложнений, вызванных заклиниванием бурового инструмента, потерей циркуляции и т. д., на которые оказывает непосредственное влияние буровой раствор и его свойства.

Кроме того, буровой раствор влияет на оценку пласта и последующую производительность скважины. В некоторых случаях, когда параметры буровой промывочной жидкости не входят в рамки регламентированных значений, возможен необоснованный отказ от дальнейшей эксплуатации скважины в силу того, что не удастся компетентно оценить реальное содержание флюида в пласте. Соответствие свойств промывочной жидкости параметрам бурения, а также стабильность этих свойств в реальных условиях определяют ее качество.

Повышение вязкости бурового раствора заметно понижает качество совершаемого процесса бурения, увеличивает затраты энергии, а так же сокращает срок службы технологического оборудования. Повышение вязкости связано с увеличением объема твердой фазы во время бурения и дальнейшим ее диспергированием, коагулирующим действием электролитов, влиянием высоких температур на забое. Помимо этого, на технологические свойства промывочной жидкости оказывает отрицательное влияние попадание в нее частиц цементного камня и цементного раствора, что является следствием разбуривания цементного стакана.

В связи с этим, довольно актуально использование эффективных реагентов понизителей вязкости, применяя которые возможно регулировать и стабилизировать технологические свойства бурового раствора.

В наше время реагенты, содержащие в своем составе лигносульфонаты, предлагаемые как российскими, так и зарубежными фирмами в качестве понизителей вязкости, являются широко востребованными и применяемыми.

В то же время эффективность вышеупомянутых лигносульфонатных реагентов значительно снижается в связи с влиянием высоких забойных температур, что существенно ухудшает параметры буровых растворов.

Благодаря применению в буровых растворах высокоэффективных реагентов – понизителей вязкости комплексного действия возможно решить данные задачи.

1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

Решение сложных технико-технологических задач при строительстве нефтяных и газовых скважин, а также успешность выполнения цели по созданию долговременного объекта для извлечения углеводородов из недр обеспечивается применением буровых промывочных жидкостей [1].

В мировой практике на текущий момент прослеживаются тренды усложнения профиля скважин и увеличения глубины бурения, помимо этого предъявляются требования все более и более эффективной и полной эксплуатации продуктивных пластов. И как следствие всего этого возрастает вероятность возникновения разного рода осложнений.

Состав и свойства бурового раствора, согласно предъявляемым к ней требованиям, должны не оказывать негативного воздействия на коллекторские свойства продуктивного пласта, а так же обеспечивать возможность профилактики большинства из вероятных осложнений [2, 3, 1].

Промывочная жидкость должна быть стабильной в условиях различной по степени и составу минерализации, а так же при воздействии высоких забойных температур. Кроме того она должна быть безопасна для обслуживающего, рабочего персонала, не опасной в пожарном отношении и не представлять угрозы для окружающей среды.

1.1 Функции и классификации буровых растворов

1.1.1 Функции бурового раствора

К буровому раствору предъявляется множество требований. Исторически главной функцией бурового раствора было удаление шлама или выбуренной породы, образующихся в процессе углубления скважины. На сегодняшний день число функций бурового раствора значительно возросло. Связано это с пропорциональным увеличением количества операций, производимых в бурении. При роторном бурении основными функциями, выполняемыми буровым раствором, являются:

1. Вынос шлама на поверхность в процессе бурения по кольцевому пространству.
2. Очистка долота и охлаждение.
3. Снижение трения между бурильным инструментом и стенками скважины.
4. Поддержание стабильности стенок скважины.

5. Предотвращение притока жидкостей - нефти, газа или воды - из проницаемых пород в скважину.

6. Создание тонкой, непроницаемой корки на стенках скважины.

7. Содействие в сборе и интерпретации информации, получаемой при изучении шлама и керна.

В сочетании с вышеуказанными функциями существуют определенные ограничения, накладываемые на буровые растворы. Буровой раствор должен:

1. Не наносить вреда буровому персоналу и окружающей среде.

2. Не требовать дорогостоящих методов заканчивания скважины.

3. Не нарушать коллекторские свойства продуктивного пласта.

4. Не подвергаться коррозии и не вызывать чрезмерный износ бурового оборудования.

1.1.2 Состав бурового раствора

Существуют различные классификации буровых растворов, однако наиболее распространенная – классификация в зависимости от дисперсионной среды или так называемой основы промывочной жидкости:

- *Буровые растворы на водной основе.* Твердые частицы дисперсной фазы распределены в воде или рассоле. Масло также может быть эмульгировано в воде, которая является дисперсионной средой.
- *Буровые растворы на углеводородной основе.* Твердые частицы распределены в масле. Вода или рассол могут быть эмульгированы в масле, то есть масло является непрерывной дисперсионной средой.
- *Пенные системы и газы.* Буровой шлам выносятся на поверхность высокоскоростным потоком воздуха или природного газа. Для выноса воды в систему добавляются вспенивающие агенты.

Частицы твердой фазы, так или иначе попадающие в буровой раствор, могут быть глинистыми коллоидными частицами, которые намеренно вводятся в систему для обеспечения необходимых реологических и фильтрационных свойств раствора; тяжелыми минералами (обычно барита, добавляемого для увеличения плотности бурового раствора) и горной породой, «нарабатываемой» в процессе углубления скважины. Водная фаза бурового раствора может содержать растворенные соли как введенные с определенной целью, так и нежелательно попавшие из пласта. Твердые частицы могут быть разделены на три группы в зависимости от размера: (1) коллоидные частицы размером от 0,005 до 1 мкм (1 мкм = 0,001 мм), которые придают вязкие и фильтрационные свойства буровому раствору; (2) ил и барит (иногда называемые «инертной

твердой фазой»), 1-50 мкм, которые обеспечивают необходимую плотность; и (3) песок, 50-420 мкм, который, помимо коагуляции некоторых высокопористых коллекторов, может проявлять абразивные свойства и изнашивать буровое оборудование. В связи с этим обычно содержание песка в буровом растворе строго ограничивается, особенно при бурении интервала под эксплуатационную колонну.

Активность коллоидной фазы в основном обусловлена небольшим размером частицы (и, следовательно, высокой удельной поверхностью) относительно ее массы. Из-за этой высокой удельной поверхности поведение частиц определяется главным образом электростатическими зарядами на их поверхности, которые приводят либо к притяжению, либо к отталкиванию частиц. Глинистые минералы являются особенно активными коллоидными частицами, отчасти из-за крошечных размеров пластинок или так называемых «глинистых пакетов», а частично из-за их молекулярной структуры. В совокупности эти факторы приводят к образованию отрицательных зарядов на базальных поверхностях частиц и положительных зарядов на их торцевых гранях. Взаимодействие между этими противоположными зарядами оказывает значительное влияние на вязкость глинистых буровых растворов при малых скоростях сдвига и отвечает за образование обратимой структуры в те моменты, когда буровой раствор находится в состоянии покоя и не происходит его циркуляции. Другими словами, наличие глинистых коллоидных частиц в буровом растворе обуславливает его тиксотропические свойства.

Глины – это горные породы, которые состоят из монтмориллонита, каолинита и иллита, из которых монтмориллонит является самым активным минералом. Другие минералы, такие как кварц, полевой шпат, кальцит и т. д., также могут присутствовать как в виде коллоидных частиц, так и в виде частиц более крупного размера. Когда глина смешивается с водой, вязкость полученного раствора зависит от тех минералов, которые входят в ее состав. Коммерческие глины, используемые в буровых растворах, оцениваются по их «выходу», который определяется как объем бурового раствора с кажущейся вязкостью 15 сантипуаз, полученные из 1 тонны глины. Бентонит Вайоминга, который содержит около 85% монтмориллонита, на сегодняшний день обладает самым большим выходом. Аналогичным образом, в скважине увеличение вязкости бурового раствора значительно выше при бурении «молодых» пород, нежели при проходке пород «старых», не проявляющих физико-химическую активность. В первом случае регламентируемая вязкость должна поддерживаться путем химической обработки, разбавления или механического отделения твердых частиц на

поверхности. Во втором – порода должна быть удалена механическим путем, а необходимые реологические и фильтрационные свойства могут быть поддержаны путем введения коммерческого бентонита или полимеров.

Если существует технологическая необходимость, коллоидные глинистые частицы иногда дополняются или даже полностью заменяются органическими компонентами. Крахмал или целлюлозные полимеры могут быть введены в раствор, если глины начинают флокулировать при загрязнении раствора солями или цементом. Целлюлозные, полиакриловые и природные полимеры также используются в буровых растворах с низким содержанием твердой фазы, что помогает поддерживать стабильность стенок скважины и минимизировать диспергирование бурового шлама в растворе. Эти полимеры состоят из длинных цепей мономеров, которые адсорбируются на поверхности частиц выбуренной породы и предотвращают её измельчение. Вязкие свойства этих полимеров обусловлены главным образом адсорбцией воды их функциональными группами. Они не способны образовывать тиксотропную структуру (за исключением одного полимера, о котором речь пойдет чуть дальше).

Коллоидная фаза бурового раствора на нефтяной основе может быть представлена окисленным асфальтом или битумом. Необходимые реологические и фильтрационные свойства достигаются в результате эмульгирования воды в углеводородной фазе раствора (известном как инвертная эмульсия). Тиксотропные свойства данной системы могут быть получены путем добавления глин, обработанных поверхностно-активными веществами. Данная обработка делает глину диспергируемой в масле, т.е. олеофильной. Аналогично обработанный лигнит может быть добавлен в раствор для получения улучшенных фильтрующих свойств, если существует технологическая необходимость.

1.2 Особенности составов и свойств промывочных жидкостей, применяемых при бурении

В наше время для ликвидации и профилактики возникающих в процессе бурения осложнений разработано огромное количество промывочных жидкостей с применением разного рода химических реагентов.

Огромный вклад в изучение роли промывочных жидкостей в профилактике и предотвращении осложнений, разработку их технологии приготовления и применения внесли работы Э.Г. Кистера, Р.И. Шищенко, К.А. Царевича, Б.Б. Бакланова, В.Д. Городнова, Э.Г. Агабальянца, О.К. Ангелопуло, Г.А. Бабаляна, В.И. Рябченко, А.И. Булатова, Дж.Р. Грей, П.А.

Ребиндера, Б.В. Дерягина, Р.Г. Ахмадеева, Н.И. Шацова, С.Ю. Жуховицкого, О.С. Загармистр, Г.В. Конесева, Н.И. Крысина, А.А. Линевского, С.Н. Ятрова, М.Р. Мавлютова, А.И. Пенькова, Н.М. Шерстнева и многих других исследователей.

В области изучения структурно-механических свойств растворов и теории их стабилизации были проведены исследования при участии К.Ф. Жигача и Л.А. Шрейнера. А теоретические основы коллоидных и дисперсных систем рассматриваются в трудах академика П.А. Ребиндера.

Работы М. Вильяме, В.С. Баранова, З.П. Букса, и Г. Кеннона рассматривают вопросы определения качества промывочных жидкостей.

Использование солестойкой глины было предложено такими учеными как М. Кросс и Р. Кросс [4, 5, 1].

Возможность применения щелочных гуматов, лигносульфонатов и природных таннидов (квебрахо) в качестве новых способов химической обработки была проанализирована в трудах Г. Латона, Г. Грея и В.С. Баранова.

Использование реагентов дало возможность создать специализированные буровые растворы для различного рода геолого-технических обстановок, а так же преодолеть температурную агрессию. Во многих случаях получилось добиться результатов и расширить возможности бурения и это во многом определило технический процесс разработки месторождения.

Одним из таких достижений является применение гипсовых, хлоркальциевых и известковых растворов, общее название для всех них – ингибированные. Они продолжительное время сохраняют в норме свои реологические свойства, имеют высокую глиноемкость и помимо этого облегчают проходку неустойчивых пород [6].

Во время бурения твердых, пород с механической скоростью, не более восьми - девяти метров в час, применяются, занимающие промежуточное положение между водой и обычными глинистыми растворами, малоглинистые растворы. Низкая концентрация твердой фазы, которая обеспечивает многие преимущества перед глинистыми растворами с классической концентрацией глины: уменьшение вероятности сальникообразования и прихватов, увеличение механической скорости бурения, понижение гидравлического сопротивления и вместе с этим поддержание той же удерживающей и глинизирующей способностей обуславливает эффективность применения малоглинистых растворов.

Но наличие в разрезе, загущающих раствор, пластичных глин и коллоидальных глин, не подвергающихся флокуляции, а так же невысокая

плотность накладывают ограничения на применение малоглинистых растворов [7, 3, 8].

В настоящее время для предотвращения осыпания и гидратации сланцевых глин при сооружении скважин, с глубиной не превышающей 3000 м, для промывки применяют, приводящие к флокуляции выбуренной породы недиспергирующие растворы с малым содержанием твердой фазы. Это достигается путем добавления реагентов – флокулянтов без воздействия на структурирующий компонент бурового раствора – бентонитовую глину.

Полимерглинистые растворы обладают низкими параметрами фильтрации, имеют пониженные гидравлические сопротивления, низкое поверхностное натяжение фильтрата (до $2,4 \cdot 10^{-2}$ Н/м), характеризуются хорошими смазочными свойствами, что благоприятно сказывается на буримости горных пород. Однако, эффективность реагентов-флокулянтов ограничена в условиях минеральной (не более 2000-3000 мг·экв/л хлорида натрия, 280 мг·экв/л хлорида кальция) и температурной агрессии (не более 100-120 °С), а также исключается возможность совместного применения химических разжижителей [9, 10, 11, 6, 12,13].

Для получения растворов небольшой плотности, характеризующихся хорошими реологическими и фильтрационными свойствами, обладающих высоким ингибирующим эффектом и селективным действием, в глинистые полимерные растворы вводят добавки солей Na, Mg, Al, Fe, а также их комбинаций [14, 15, 10].

Ингибированные глинистые растворы применяются при бурении неустойчивых, самодиспергирующихся пород. Эффект ингибирования заключается в физико-химическом взаимодействии глины и электролита, что приводит к подавлению набухания глинистых пород. При этом уровень гидрофильности глины должен обеспечивать агрегативную и кинетическую устойчивость системы бурового раствора, а достигнутая степень коагуляции снижает чувствительность глинистых дисперсий к воздействию электролитов, пластовых вод, твердой фазы. Повышается глиноемкость системы, а адсорбция на глинах ионов Ca^{+2} , K^{+} , Ba^{+2} способствует снижению набухания глин, повышает устойчивость к увлажнению [4, 10, 11, 16, 17, 18].

В настоящее время известно и широко используется большое количество разновидностей ингибирующих буровых растворов: хоркальциевых, калиевых, известковых, гипсовых, алюминатных, силикатных, растворов с регулируемой осмотической активностью и др. [4, 10, 14, 19, 20, 21].

Однако, несмотря на высокий ингибирующий эффект, в глинах при промывке скважин хлоркальциевыми растворами необходимо жестко контролировать параметр фильтрации, увеличение которого приводит к появлению в скважине обвалов и осыпей в глинистых сланцах вследствие объемного увлажнения массива пород. Для стабилизации системы применяют защитные реагенты как: КССБ, КМЦ, крахмал, а также реагенты - понизители вязкости. Применение термостойких реagensов (КССБ, ФХЛС) устраняет основной недостаток хлоркальциевых растворов, связанный с низкой термостойкостью не более 125 °С.

Калиевые растворы являются наиболее перспективными для бурения в неустойчивых глинах. Однако, при поступлении частичек выбуренной породы они сильно загустевают, вследствие чего для эффективного регулирования реологических свойств вводят водный раствор лигносульфонатов (ССБ, КССБ, ФХЛС) [10, 22, 23].

В состав известковых растворов, наиболее эффективных при бурении в глинистых легко переходящих в раствор породах, кроме глины, воды и извести, входят каустическая сода и реагенты - понизители вязкости и фильтрации. При введении в глинистый раствор извести кальций двумя свободными валентностями присоединяется к одной или к двум частицам глины, образуя длинные цепочки, способствующие повышению вязкости раствора. Однако, при перемешивании происходит разрыв цепи с образованием агрегатов частиц, более крупных по сравнению с частицами до введения извести. Для предотвращения возникновения цепочек в глинистый раствор вводят лигносульфонатные реагенты, устойчивые к действию кальция [4, 10, 11, 16, 18, 24].

Гипсовые растворы применяются в условиях проявления минерализованных пластовых вод как сульфатного, так и кальциевого типа, они более устойчивые, по сравнению с известковыми и хлоркальциевыми, к действию полиэлектролитов и высокой температуры. Сульфат ионы, входящие в состав пластовых вод и вводимые вместе с кальцием, обладают более высоким коагулирующим действием, чем гидрат-ионы. В связи с этим, для защиты глинистых частиц от коагуляции при ингибировании гипсом требуются химические реагенты, обладающие способностью эффективно регулировать реологические свойства раствора, обладать стабилизирующими свойствами, а также содержать в своем составе сульфогруппы и не выпадать в осадок при взаимодействии с кальцием. Всем этим критериям отвечают реагенты на основе лигносульфоната (ФХЛС, ХЛС, КССБ) [4, 25, 26].

Алюминатные растворы применяются при разбурировании аргиллитов и малоувлажненных (до 10% влаги) высококоллоидальных глин. Положительный эффект применения основан на том, что образующийся в растворе гидроксид алюминия, адсорбируясь на выбуренной породе, препятствует ее переходу в раствор, закупоривает трещины и поры, тем самым, снижая обводнение пластов, и укрепляет стенки скважины. Однако, избирательность применения объясняется созданием гидратной оболочки вокруг гидроксида при его образовании, которая снижает силу положительного заряда. Отрицательно заряженные глинистые частицы, вследствие этого, лишены возможности притягивать гидратированный положительно заряженный гидроксид алюминия и поэтому они не дегидратируются и не коагулируют.

Для решения этой проблемы в алюминатные растворы вводят реагенты на основе лигносульфонатов, которые хорошо сочетаются с гидроксидом алюминия и способствуют предотвращению гидратации и диспергирования глин [4, 10].

Для повышения устойчивости ствола скважины при разбурировании осыпавшихся пород применяются силикатные растворы, действие которых обусловлено обменом катионов натрия жидкого стекла с катионами кальция глинистых пород. Освободившиеся катионы кальция взаимодействуют с анионами силиката жидкого стекла с образованием нерастворимого соединения силиката кальция, проявляющего цементирующие свойства. Однако, силикатные растворы не нашли широкого применения в связи с тем, что свойства растворов плохо регулируются, обладают низкой термостойкостью и снижают проходку на долото, вследствие загустевания при обогащении выбуренной глинистой породой. Применение силикатных растворов высокой концентрации вызывает высокие материальные затраты [4, 10, 11, 16, 18, 19, 20, 23, 27, 28].

Сульфит-солевые растворы, содержащие до 40% лигносульфонатов и до 25% поваренной соли, являются одной из разновидностей ингибированных систем. Сульфит-солевые растворы обеспечивают необходимую вязкость и фильтрацию за счет лигносульфонатов, образующих коллоидно-дисперсные растворы. Для улучшения структурно-механических свойств в растворы вводят до 6% бентонитового глинопорошка. Ограничение в применении сульфит-солевых растворов в практике промывки скважин объясняется тем, что сульфит-солевые растворы не обеспечивают устойчивости стенок скважин, сложенных глинистыми породами [4, 10, 13, 20, 25].

Эмульсионные глинистые растворы применяются при бурении глинистых и глинисто-карбонатных пород, склонных к набуханию, образованию сальников на бурильных трубах, затяжкам и прихватам инструментов и т.д. Положительный технологический эффект применения эмульсионных растворов основан на образовании тонкой пленки на поверхности разбуриваемой породы, породоразрушающего инструмента и бурильных труб, что приводит к повышению эффективности бурения, увеличению долговечности времени эксплуатации инструмента, уменьшению трения труб о стенки скважины, что способствует выполнению важной функции эмульсионных растворов - профилактике затяжек и прихватов [1, 3, 4, 10, 14, 16, 20, 26, 28, 29].

Глинистый компонент в данной системе выступает не только в качестве эмульгатора, но и в присутствии нефтяной фазы образует сопряженные суспензионно-эмульсионные структуры. Высокодисперсные глинистые частицы образуют на поверхностях раздела структурированные адсорбционные слои, обладающие большой прочностью, покрывая и тем самым, предохраняя глобулы от агрегирования, которые соединяются в структурные цепи, способствующие образованию жесткой и прочной структуры каркаса. Рассмотренный механизм объясняет структурно-механические свойства эмульсионных растворов с малым содержанием твердой фазы, однако такое структурообразование снижает глиноемкость растворов и приводит к загущению. Для эффективного устранения загущения применяются реагенты - понизители вязкости. Эмульсионные растворы приобретают стабильность, так как вводимые химические реагенты (лигносульфонаты, УЦР, КМЦ и др.) усиливают роль глины как эмульгатора.

На основании проведенного обзора видов и свойств промывочных жидкостей можно отметить, что буровые промывочные жидкости прошли долгий и сложный путь развития от простых до многокомпонентных дисперсных систем, стабильных и способных противостоять агрессии различных по составу и степени минерализации солей, высоких и низких температур и загущающей способности разбуриваемых горных пород [1, 4, 30, 31].

Глинистые растворы являются наиболее простыми и экономичными, однако в качестве промывочной жидкости имеют существенные недостатки: неустойчивы при разбуривании водорастворимых пород и минерализованных пластовых вод, что может выражаться различно: повышением вязкости и предельного напряжения сдвига, образование рыхлой, толстой и липкой фильтрационной корки, вследствие, чего

глинистая систем расслаивается и происходит ее коагуляционное разжижение или гидрофобная коагуляция. Перечисленные изменения свойств глинистого раствора являются причиной осложнений при бурении скважин и могут привести к значительному снижению скоростей бурения [4, 13, 19, 22, 32].

В связи с этим, последующие работы в области совершенствования и разработки систем глинистых растворов и химических реагентов, способствующих предупреждению различных осложнений, были направлены на повышение их эффективности в условиях высоких температур и минерализации среды [27, 33].

В середине 40-х годов возрос интерес к промывочным жидкостям после того, как многими специалистами была установлена зависимость начальной продуктивности вскрываемых нефтяных пластов от качества применяемых глинистых растворов.

На сегодняшний день наиболее перспективными являются растворы с малым содержанием твердой фазы. Возросла роль растворов на нефтяной основе и особенно инвертных эмульсий, аэрированных растворов [10, 26, 29, 31, 34].

Достижением последних лет ряда зарубежных и отечественных компаний, ученых коллективов НИИ и вузов, занимающихся исследованиями систем буровых промывочных жидкостей, является использование безглинистых полимерных и биополимерных растворов, которые способствуют максимальному сохранению первоначальной продуктивности коллекторов. Основу этих композиций составляют полимеры растительного происхождения, продукты направленного синтеза и биополимеры [1, 12, 16].

Однако, среди них, видимо еще длительное время основное место будут занимать буровые растворы на глинистой основе, что объясняется возможностью приготовления широкого спектра различных видов промывочных жидкостей, используемых в частности, при бурении в сложных геолого-физических условиях и при создании термостойких буровых сред.

Практически во всех видах промывочных буровых растворов на глинистой основе, для регулирования технологических параметров, применяются реагенты - понизители вязкости, особенно лигносульфонатные, в связи с этим интерес представляет сохранение выпуска реагентов на основе лигносульфоната, в том числе и реагентов - понизителей вязкости.

Для расширения области применения силикатных и сульфит-солевых растворов, имеющих ряд существенных недостатков, представляет интерес рассмотреть возможность совместного применения силиката натрия и лигносульфонатных реагентов с целью получения промывочной жидкости, обеспечивающей устойчивость стенок скважины, обладающей высокими реологическими свойствами и устойчивой к воздействию температуры, и минерализации.

1.3 Особенности состава и свойств реагентов – понизителей

вязкости

Реагенты - понизители вязкости способны регулировать свойства глинистых растворов без разбавления водой и без осаждения веществ, обуславливающих загустевание, а также понижать вязкость и статическое напряжение сдвига.

Известно, что свойства и диапазоны действия применяемых реагентов зависят от их химического строения, т.е. от наличия тех или иных функциональных групп.

Одним из основных признаков, характеризующих реагенты - понизители вязкости и предельного напряжения сдвига промывочных жидкостей является наличие в составе их молекул ионогенных групп (карбоксилы, фенольных гидроксилы, сульфоновых и др.) и структурных единиц, склонных к координационным связям (спиртового гидроксила, карбонильных, тиоэфирных, аминовых групп) [30, 33, 35].

Реагенты - понизители вязкости, сочетаясь с атомами кристаллической решетки глины, сохраняют свободные функциональные группы (-ОН, -СООН, -COONa, -SO₃Na), за счет которых и соответствующих элементов молекулы (-СО, -NH, -NH₂) связывается определенное количество воды из жидкой фазы бурового раствора. Гидратные оболочки, образующиеся вокруг глинистых частиц, препятствуют сцеплению кристалликов друг с другом, тем самым снижая трение между ними.

Разжижающее действие зависит не только от наличия и благоприятного расположения функциональных групп и структурных элементов в молекуле, но и от размера (от 3 000 а.е.м до 50 000 а.е.м и более) и конфигурации последней.

Пространственные ограничения в строении молекул препятствуют полной гидратации полярных групп некоторых веществ, например, у соединений ароматического ряда, в основном содержащих фенольные гидроксилы [4, 5, 10, 11, 13, 20, 31, 36].

Эффективными реагентами - понизителями вязкости являются лишь сравнительно немногие химические соединения. К ним относятся растительные танины, молекулярно обезвоженные фосфаты и полифосфаты, бурый уголь (гуматы) и лигносульфонаты [37].

Таннины являются оксibenзойными производными из ряда пирокатехина (с двумя оксигруппами в орто-положении) и пирогаллола (с тремя окси-группами) с молекулярной массой в диапазоне 300-1000 а.е.м., образуются во многих растениях и экстрагируются из коры, древесины или плодов. Полифенольные реагенты являются типичными коллоидными электролитами. В водных растворах образуют мицеллы, объединяющие до 10-20 молекул, скрепляющиеся, главным образом, водородными связями между фенольными гидроксилами [4, 10, 20].

Промышленное получение танина ограничено содержанием танина в сырье и возможностями его заготовки. В настоящее время единственным таниновым материалом, используемым в значительных количествах в качестве понизителя вязкости, является экстракт квебрахо.

Недостатками применения танинов являются: отсутствие способности растворяться в воде без введения каустической соды, высокая себестоимость и ограничение применения неглубокими скважинами и буровыми растворами на пресной воде.

Фосфаты широко применяются как понизители вязкости буровых растворов и являются эффективными пептизаторами глин в пресной воде. Структурной единицей фосфатов является анион PO_4^{3-} , скрепляемый через кислород с другими мономерными единицами. Цикличность или линейное строение зависит от наличия мономеров, образующих концевые группы и от природы катиона. Более конденсированные продукты имеют линейные и разветвленные макромолекулы. Промышленные полифосфаты, как правило, являются смесями продуктов в различной степени конденсации. Благодаря данной структуре, полифосфаты, способны с одной стороны эффективно пептизировать в водной среде глинистые агрегаты, а с другой стороны - стабилизировать их, препятствуя обратимому агрегированию и структурообразованию. В соответствии с этим, полифосфаты, снижая предельное статическое напряжение сдвига, активно разжижают глинистые суспензии. Однако фосфатные реагенты имеют существенные недостатки ограничивающие их применение: температурная и ферментативная неустойчивость, определенный уровень рН среды. Фосфатная обработка не применяется в условиях кальциевой агрессии, а также в ингибированных известковых, хлоркальциевых гипсовых растворах и в присутствии соли, от коагуляционного действия которой фосфаты глинистую фазу не защищают.

По современным представлениям, гуминовые вещества являются полимерами с широким диапазоном молекулярных масс, образованных конденсированными ядрами (бензол, пиридин, пиррол, нафталин, антрацен и т.д.) и боковыми цепями, содержащими функциональные группы (-COOH, -CO, -OCH₃, фенольные гидроксилы). Молекулярная масса гуминовых кислот колеблется от 300 до 4 000 а.е.м. По схеме С.С. Драгунова макромолекулы гуматов линейны, но коэффициенты диффузии, вискозиметрические и электронномикроскопические измерения свидетельствуют об их сферической форме и склонности к агрегированию в цепочки. Состав и свойства гуминовых кислот способствует получению реагентов, являющихся интенсивными пептизаторами твердой фазы, особенно глинистой, эффективным понизителем фильтрации и вязкости, эмульгатором и реагентом - регулятором рН. Однако область применения гуматных реагентов ограничена минерализацией и высокими температурами, высоким содержанием нерастворимых веществ в своем составе и высокой пенообразующей способностью [25, 26, 27, 48, 28, 14, 61, 17].

Перечисленные понизители вязкости имеют большое значение главным образом для глинистых растворов на пресной воде, так как при воздействии минеральной и температурной агрессии они коагулируют в связи с отсутствием стабилизирующего эффекта.

Опыт применения реагентов - понизителей вязкости показал, что некоторые из реагентов, помимо основных функций, способны выполнять и другие не менее важные, а в некоторых случаях и значительно более важные функции: снижать фильтрацию и толщину фильтрационной корки, противодействовать влиянию солей, уменьшать влияние воды на вскрытый скважиной пласт, эмульгировать углеводородную фазу в воде, стабилизировать свойства бурового раствора в условиях температурной агрессии [28].

К числу широко применяемых реагентов - понизителей вязкости относятся реагенты на основе природных высокомолекулярных органических соединений - лигносульфонатов.

Большой успех химической обработки был достигнут в результате применения хром- и феррохромлигносульфонатных реагентов. Применение окисленно-замещенных лигносульфонатов обеспечили внедрение гипсовых растворов, а в дальнейшем зарекомендовали себя как эффективные понизители вязкости улучшающие качество промывочных растворов в широком диапазоне забойных температур [29, 18, 19, 37, 47].

Понижение вязкости глинистых буровых растворов, по мнению ряда исследователей, происходит в основном благодаря адсорбции отрицательно заряженных мицелл лигносульфоната на ребрах глинистых частиц.

Адсорбция лигносульфонатов на поверхности глинистых частиц уменьшает набухание и расслоение глин, обеспечивая тем самым стабилизацию ствола скважины и получение недиспергированного бурового шлама. По мнению Браунинга и Перрикоуна, «многослойная адсорбционная пленка лигносульфонатов вокруг глинистых частиц образует полупроницаемую мембрану, которая замедляет проникновение жидкости и тем самым сводит к минимуму разрушение частиц глины при разбураивании «мягких диспергируемых пород» [16, 54, 65].

В пресных буровых растворах, обработанных лигносульфонатами, преобладает ингибирующий эффект и вследствие этого наблюдается увеличение фильтрации. Параллельно усиливается и стабилизационное разжижение. В соленых средах лигносульфонаты являются и понизителями фильтрации. Это связано с высаливанием лигносульфонатов, начинающих играть роль новой коллоидальной фазы. Безглинистые солевые, концентрированные растворы лигносульфонатов, обладают большой вязкостью, тиксотропией и малой фильтрацией. С этим связана популярность, которую приобрели в свое время так называемые сульфит-солевые растворы.

Устойчивость к минерализации и температурной агрессии, по-видимому, объясняется наличием в составе лигносульфонатов олигомерных и полимерных соединений различной молекулярной массы от 1 000 до 20 000 а.е.м. и более, большого количества различных по химической природе функциональных групп и особенностью макромолекулярной структуры вещества [26, 30, 18, 44, 31].

Поверхностная активность лигносульфонатов является важным фактором их стабилизирующего действия. Наряду с этим, она имеет и отрицательную сторону, обуславливая пенообразование.

Лигносульфонаты производятся в процессе сульфитного способа варки древесины на целлюлознобумажных комбинатах (ЦБК), в процессе которого обеспечивается перевод природного лигнина в водорастворимый лигносульфонат с образованием огромного количества сульфитных щелоков - отходов этого производства [29, 50, 17].

Сырье, из которого образуется отработанный сульфитный щелок, серьезно влияет на свойства лигносульфоната. Например, лигносульфонаты из твердой (береза, осина) и мягкой (хвойные) древесины отличаются по средней молекулярной массе, вследствие этого наблюдаются различия в

эффективности воздействия на буровой раствор и хромлигносульфонатов, полученных из них [33].

Таким образом, качество реагентов на основе лигносульфоната, как наиболее востребованных реагентов - понизителей вязкости, обладающих широким диапазоном применения, напрямую зависит от способа получения технических лигносульфонатов и сырья используемого в производстве. В связи с этим необходимо более детально рассмотреть способы получения технических лигносульфонатов и зависимость компонентного и функционального состава от использованного сырья.

1.4 Физико-химические основы и технологические способы получения лигносульфонатных реагентов

В ходе промышленной делигнификации древесины, лигнин сульфатируется и переходит в варочный раствор в виде лигносульфонатов солей.

Лигнин, в отличие от целлюлозы и других полисахаридов, выделенных из древесины, представляет собой смесь ароматических полимеров родственного строения и не является индивидуальным веществом [4, 18, 20, 21, 37, 60, 61].

Лигнин, представляющий собой полимер, состоит из фенилпропановых структурных единиц (мономерных составляющих звеньев) - ФПЕ, обозначаемых сокращенно С6-С3, или единицы С9.

Лигнин хвойных пород, состоит в основном из ФПЕ одного типа - гваяцилпропановых структурных единиц (I), а в состав лигнина лиственных пород, кроме гваяцилпропановых единиц, входят сирингилпропановые единицы (II).

Гваяцилпропановые единицы (G-единицы) являются производными пирокатехина, а сирингилпропановые единицы (S-единицы) - производными пирогаллола. Кроме гваяцилпропановых единиц в состав хвойных и лиственных лигнинов входят - п-гидроксифенилпропановые единицы (III) (рисунок 1) [4, 18, 38, 59, 64].

Лигнин является органическим гетероцепным кислородосодержащим полимером, у которого наряду с углерод-кислородными (простым эфирными) связями С-О-С присутствуют и углерод-углеродные связи С-С между мономерными звеньями

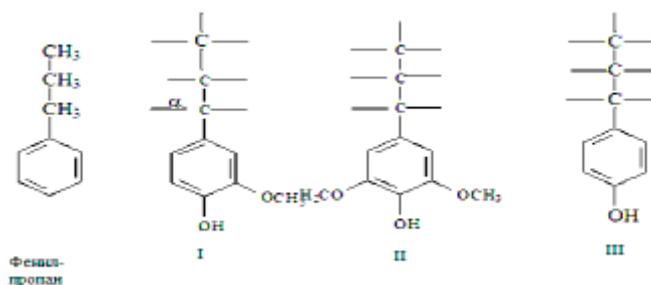


Рисунок 1 - Структурные единицы лигнина и родственные им низкомолекулярные ароматические соединения

Лигнин является полярным полимером и проявляет полиэлектролитные свойства благодаря наличию в структурных единицах лигнина различных полярных групп: способных к ионизации (кислых) фенольных гидроксидов и в небольшом числе карбоксильных группы, что способствует значительному развитию водородных связей (внутри- и межмолекулярных).

Лигнин - аморфный полимер и из-за высокой степени разветвленности макромолекулы лигнинов имеют глобулярную форму.

Как и любой полимер, лигнин в химическом отношении является весьма реакционноспособным к реакциям функциональных групп (ароматическое кольцо, гидроксильные и карбонильные группы), внутримолекулярным перегруппировкам и к макромолекулярным реакциям.

Особенно ярко у лигнина проявляется характерное свойство полимеров - одновременное протекание реакций нескольких типов [20, 23, 37, 52, 53, 60, 61].

В химическом отношении лигносульфонаты представляют собой сложное соединение производных фенилпропана, с эфирными, ацетальными и углерод-углеродными связями, являясь, таким образом, модифицированным лигнином.

Качественный и количественный состав лигносульфонатов, получаемых при проведении процесса делигнификации древесины, зависит от протекания основных химических процессов при различных способах варки, от свойств компонентов древесины, с которыми реагируют варочные растворы, а также от состава варочных растворов и условий варки [11, 87].

Известны и применяются три основных способа сульфитной делигнификации древесины: кислая сульфитная варка при pH 1,5...3; бисульфитная при pH 4...5; нейтрально-сульфитная варка при pH 6...9.

В зависимости от существующей на предприятии - производителе лигносульфонатов технологической схемы варки древесины и очистки сульфитных щелоков находится качество и компонентный состав исходного

сырья для производства лигносульфонатных реагентов для бурения скважин и, в конечном итоге, их эффективность, термостойкость и возможная сфера использования.

Регулирование условий делигнификации древесины при сульфитных варках позволяет управлять макромолекулярной структурой лигнина, получая низкомолекулярные линейные, редко сшитые сфероколлоиды или трехмерные высокомолекулярные глобулы. Широкий возможный диапазон рН (от сильнокислого до щелочного), температур и времени процесса делигнификации создает возможность управления функциональным составом лигносульфонатов, обеспечивая тем самым способность технических лигносульфонатов к дальнейшим модификациям путем поликонденсации, комплексообразования, биохимической очистки с целью получения полианионных лигносульфонатов - перспективного сырья для производства химических реагентов для бурения скважин [11, 36, 37].

При сульфитной варке древесины в процессе сульфирования около 90% масс лигнина становится водорастворимым. При нейтрально-сульфитной варке только 20...30% масс лигнина становится растворимым даже при продолжительной варке (до 20 ч).

В кислой среде (при сульфитной варке) сольволитическая деструкция сетчатой структуры лигнина осуществляется преимущественно в результате расщепления связей бензилового эфира в фенольных и нефенольных единицах, а так же происходит расщепление химической связи лигнина с углеводами. Все это обеспечивает достаточную степень делигнификации.

В нейтральной и щелочной средах (при нейтрально-сульфитной варке) сольволитическая деструкция идет только в фенольных единицах.

С реакциями сульфирования и деструкции, конкурируют реакции конденсации. Сульфитные методы варки по усилению реакций конденсации можно расположить в следующий ряд: нейтрально-сульфитная < бисульфитная < кислая сульфитная.

Степень конденсации зависит от способа варки и состава сырья (хвойная или лиственная древесина) и характеризует нестабильное молекулярно-массовое распределение фракций лигносульфонатов. Повышенная дисперсность имеет место у лигносульфонатов сульфитных варок целлюлозы высокого выхода из древесины ели. Почти нацело отсутствует высокомолекулярная фракция, независимо от варианта сульфитных варок, у лигносульфонатов образовавшихся из древесины лиственных пород. Это особенно проявляется у лигносульфонатов нейтрально-сульфитных варок, состоящих главным образом из олигомеров

с молекулярной массой от 800 а.е.м до 1700 а.е.м, т. е. это частицы, содержащие всего от 4 до 8 фенилпропановых единиц [11, 21, 22, 23, 26, 37, 38, 52, 65, 66]. В процессе сульфитной варки происходит гидролиз гемицеллюлоз с получением моносахаридов (манноза, ксилоза, арабиноза, галактозы и т.д).

В процессе варки одновременно с лигнином сульфируются и углеводы с образованием прочных углеводсульфоновых кислот, которые обычно относят к прочносвязанной сере, т.е. к лигносульфоновым кислотам, так как разделить их очень трудно. При нейтрально-сульфитной варке гидролиз полисахаридов протекает менее интенсивно, вследствие этого в отработанном растворе присутствуют полисахариды гемицеллюлоз в полимерной форме, а простые сахара практически не обнаружены [18, 22, 31, 40, 43, 46, 48].

При изучении отработанного раствора, полученного нейтрально-сульфитным способом, обнаружены молочная, гликоновая и муравьиная кислоты. Установлено образование углеводов-сульфоновых кислот.

Вследствие небольшого содержания омыленных продуктов, гемицеллюлоз и экстрактивных веществ, нейтрально-сульфитный щелок пенится слабо.

Отсутствие в составе нейтрально-сульфитного лигносульфоната фурфурола и оксиметилфурфурола является его положительной особенностью [11, 20, 31, 30, 32, 51].

На сегодняшний день практически все производимые в мире лигносульфонатные реагенты для бурения получают на основе сульфитных лигносульфонатов, образующихся при варке древесины хвойных пород [26].

Основные зарубежные производители лигносульфонатных реагентов в США, Норвегии, Финляндии, Великобритании, Германии, Канаде, Франции до недавнего времени производили разнообразные модификации лигнополимерных разжижителей (диспергаторов, дефлокулянтов) буровых растворов: хроматов, феррохромовых и бесхромовых. Большинство производителей использовали лигносульфонатное сырье высшей степени очистки. Очистка лигносульфонатов происходит в процессе освобождения сульфитных щелоков от гексоз (глюкозы, 30 маннозы) с повышением доли лигносульфонатов до 70% масс, на второй стадии за счет удаления пентоз (ксилозы, арабинозы) и альдоновых кислот происходит дальнейшее увеличение доли лигносульфонатов до 88% масс и более [15, 25, 26, 48, 50, 51].

Процесс получения сульфитных щелоков, до сегодняшнего дня, являлся преобладающим и отвечал всем необходимым требованиям: дешевые исходные химикаты, довольно высокий выход из древесины, возможность простого получения из отходов ценных побочных продуктов при ненарушении требований охраны окружающей среды.

Однако, в настоящее время нормативы на содержание загрязнений в сточных водах и газовых выбросах ужесточаются, наблюдается снижение сырья для проведения сульфитного способа варки, вследствие этого целлюлозно-бумажные комбинаты переходят на переработку низкосортного сырья нейтрально-сульфитным способом, отвечающему требованиям экологической безопасности и способствующему получению технических лигносульфонатов отличающихся пониженным содержанием основного компонента - лигносульфоната (не более 49% масс, в отличие от сульфитного 60% масс), состоящего преимущественно из низкомолекулярных фракций (до 7 500 а.е.м в отличие от сульфитного до 20 000 а.е.м), и наличием в составе нерастворимых веществ, что не позволяет получить реагенты соответствующего качества.

Происходящие изменения, связанные с качеством и объемами выпуска лигносульфоната привели к тому, что ряд зарубежных производителей (например, «M-I SWACO», Финляндия) посчитали нерентабельным дальнейший выпуск модифицированных лигносульфонатов и свернули производство.

В России для производства лигносульфонатных реагентов, на протяжении последних десятилетий использовался неочищенный сульфитный лигносульфонат, а в дальнейшем, для сохранения выпуска лигносульфонатных реагентов, предполагается использовать нейтрально-сульфитный.

1.5 Развитие систем промывочных жидкостей

Минерализованные буровые растворы

Основываясь на раннем полевом опыте и лабораторном опыте было установлено, что бентонит является наиболее практичным материалом для улучшения реологических и фильтрационных свойств пресных буровых растворов. Однако, поскольку содержание растворенной соли в растворах увеличивалось, бентонит постепенно перестал отвечать необходимым технологическим требованиям. В рассолах бентонит не гидратировал и мало способствовал уменьшению фильтрации. Для сгущения соленых буровых растворов бентонит предварительно гидратировали в пресной воде и полученную густую суспензию добавляли в емкость с рассолом. Однако

через короткое время минерализованный буровой раствор вновь становился недостаточно вязким и требовалась дополнительная обработка.

Керн, добытый на юго-западе Джорджии и в северо-западной Флориде, состоящий в основном из глинистого аттапульгита (пальгорскита), можно использовать для сгущения раствора на основе рассола, независимо от концентрации соли [65]. Несмотря на то, что эта глина значительно улучшила совместимость дисперсной фазы и дисперсионной среды бурового раствора, его способность сохранять устойчивость стенок скважины оставляла желать лучшего. Как результат, не заставили себя ждать всевозможные осложнения в процессе бурения, наиболее характерные из которых: дифференциальный прихват в результате образования толстой, рыхлой, проницаемой фильтрационной корки и кавернообразование. Бурению в Западном Техасе сопровождалось образованием соляных подушек или так называемых дюн. Купольная соль побережья Мексиканского залива также создавала немало проблем для данной системы бурового раствора.

Лабораторные исследования фильтрационных свойств минерализованного бурового раствора впоследствии привели к полевым испытаниям желатинизированного крахмала в 1939 году [66]. Опыт работы «в поле» подтвердил результаты лабораторных испытаний, которые показали значительное снижение толщины фильтрационной корки. Основные проблемы, связанные с толстыми фильтрационными корками (прихват бурильного инструмента и невозможность спуска колонны), как правило, устранялись.

В Соединенных Штатах доступность и низкая стоимость крахмала позволили этому реагенту вытеснить импортные смолы, а соль-крахмальный раствор был признан экономичным решением проблем, возникавших в процессе бурения. Применение крахмала в качестве реагента по контролю фильтрации минерализованных и пресных растворов быстро распространилось [67].

Растворы с высоким значением рН

Одним из самых популярных разжижителей буровых растворов в 1930-е годы был экстракт квебрахо. Этот танин, полученный из южноамериканского лиственного дерева, обладает глубоким красным цветом при растворении с каустической содой. Высокие концентрации каустической соды и квебрахо стали отправной точкой для бурового раствора с высоким значением рН. Раствор этот имел определенные

преимущества при бурении сланцевых пород: в частности, низкие значения статического напряжения сдвига и устойчивость к глинистой коллоидной твердой фазе [68]. Из «красного бурового раствора» с высоким уровнем pH впоследствии образовался «красный известковый буровой раствор», который был самым популярным раствором в Мексиканском заливе с 1943 по 1957 год. Модифицированные рецептуры данной системы применяется и по сегодняшний день.

Происхождение известкового бурового раствора остается не до конца ясным. Как обособленная система известковый раствор, похоже, эволюционировал из «красных растворов» после того как был отмечен факт улучшения свойств данной системы при бурении цемента или ангидрита. Хотя [69] приписывает вероятные корни известкового бурового раствора к ангидритовому бурению в Восточном Техасе в 1943 году, [70] производил целенаправленное введение цемента к красному буровому раствору в прибрежной Луизиане в 1938 году. Каким бы ни было происхождение известковой системы, её использование привело к разработке специфических методов контроля свойств бурового раствора путем регулирования концентраций извести, каустической соды, дефлокулянтов и агентов по контролю фильтрации [71]. Со временем лигносульфонат кальция [72] и лигнит (бурый уголь) в значительной мере заменили квебрахо в качестве дефлокулянтов глинистых буровых растворов.

Растворы для бурения глубоких скважин

Обработанные известью буровые растворы имели определенные преимущества перед более ранними рецептурами растворов на водной основе. Они были менее дорогими, обеспечивали поддержание стенок скважины при бурении массивных глинистых интервалов и были менее подвержены воздействию типичных загрязнителей: солей, ангидрита и цемента. Эти преимущества были связаны с переходом натриевой глины в кальциевую при взаимодействии с гидроксидом кальция (известью). С увеличением глубины возникла серьезная проблема в глубоких высокотемпературных скважинах, особенно в тех случаях, когда существовала технологическая необходимость поддерживать плотность раствора на достаточно высоком уровне. Буровой раствор на большой глубине становился чрезмерно вязким, особенно в те моменты, когда не останавливалась циркуляция. При продолжительном простое происходило фактическое затвердевание промывочной жидкости. Исследования показали, что это затвердевание является результатом реакции извести с

активными компонентами раствора [73]. Чтобы свести к минимуму проблемы, связанные с воздействием высоких температур на сильнощелочной известковый раствор, были предложены композиции, которые являлись не настолько щелочными и, следовательно, были менее подвержены воздействию высоких температур.

Буровой раствор для контроля сланцевых пород был внедрен «ТЕХАСО» примерно в 1956 году. Целью введения данной системы было достижение стабилизации сланцевых отложений за счет поддержания высокой концентрации ионов кальция и контролируемой щелочности в буровом растворе. Рецепт, состоящая из хлорида кальция, извести и лигносульфоната кальция, обеспечивала требуемую химическую среду.

Другой подход к стабилизации сланцевых пород был разработан исследователями из компании «Mobil». Кальциевый буровой раствор был разработан с целью преодоления температурных ограничений, обработанных известью буровых растворов, и для сведения к минимуму набухания глины путем адсорбции неионогенного поверхностно-активного вещества (30-мольного этиленоксидного продукта фенола). Агрегация глины поверхностно-активным веществом дополнялась введением гипса в систему. Фильтрация контролировалась при помощи карбоксиметилцеллюлозы (КМЦ). Если температура становилась настолько высокой, что делала применение КМЦ неэкономичным, концентрация ионов кальция снижалась, и вводилась моновалентная соль. В результате введения соли натрия система из кальциевой переходила уже в натриевую, а для контроля фильтрации использовались полиакрилаты.

В то время как известковые буровые растворы широко применялись при бурении массивных сланцевых интервалов и высоконапорных пластов, в Западной Канаде в качестве раствора для бурения ангидрита была введена гипсовая система [74]. Этот гипсовый раствор готовили с помощью добавления сульфата кальция к бентониту, диспергированному в пресной воде. Для снижения скорости фильтрации добавлялись крахмал или КМЦ. На свойства гипсового раствора незначительно влияли разбурываемые ангидриты или солевые интервалы ввиду схожести состава разбурываемых пород и самого раствора, но из-за значительно прогрессирующего статического напряжения сдвига система не была пригодна для сланцевого бурения или для бурения с поддержанием высоких плотностей. Единственным методом снижения вязкости гипсового раствора было разбавление водой. Лигносульфонат кальция и танины, в свою очередь требующие высоких значений pH, переводили гипсовую систему в известковую.

Проблема избыточной вязкости гипсовой системы была решена [75], который разработал методы получения феррохром лигносульфонатов из отработанного сульфитного раствора. Феррохром лигносульфонат обладал необычным свойством разжижать гипсовые и минерализованные буровые растворы. В июне 1956 года первый гипс - феррохром лигносульфонатный раствор был успешно применен в штате Луизиана. Отличительные преимущества, демонстрируемые данным раствором, привели к быстрой замене известковых буровых растворов на гипс - феррохром лигносульфонатный раствор в регионе Мексиканского залива. В морском бурении «морская вода - хром лигносульфонатные растворы» нашли применение не только потому, что морская вода была легко доступна, но также потому, что морская вода содержит соли кальция и магния, которые способствуют стабилизации сланцев.

Исследования показали, что хром лигносульфонат является эффективным дефлокулянт; он обеспечивал приемлемый контроль фильтрации и дополнял электролиты в ингибировании набухания глинистых сланцев [76]. Улучшение стабильности стенок скважины и уменьшение диспергирования глин в сланцевом бурении объяснялись уплотняющим действием лигносульфоната. Образование на глинистой поверхности многослойной лигносульфонатной адсорбционной пленки замедляло проникновение воды, тем самым противодействуя неустойчивости ствола скважины и сланцевых пород.

Растворимый в щелочных растворах лигнит и хромат натрия объединили в одном реагенте для получения продукта, который бы уменьшал фильтрацию и развитие структуры при температурах, встречающихся в глубоких скважинах в районе побережья Мексиканского залива [77]. Хром лигнит (CL) наряду с хром лигносульфонатом (CLS) формировали относительно простую химическую систему, которая была достаточно широко применима. Система CL-CLS обеспечивала контроль как фильтрации, так и реологических свойств раствора в широком диапазоне значений pH, минерализации и содержания твердой фазы. Переобработка данными реагентами обычно не сказывалась негативно на свойствах раствора. Эти особенности сделали обработку CL-CLS реагентами крайне популярной, в том числе и в России.

Растворы с низким содержанием твердой фазы

Термин «буровой раствор с низким содержанием твердой фазы» не относится к какой-либо конкретной рецептуре; скорее, он был применен к

ряду композиций, в которых используются химические и механические методы поддержания минимально возможного содержания твердой фазы в растворе. Многочисленные полевые испытания, особенно в регионах, чьи разрезы представлены очень твердыми породами, показали снижение скорости бурения в случае, когда вода заменялась на буровой раствор в качестве промывочной жидкости. Снижение скорости было отмечено и по мере увеличения плотности раствора. Несмотря на то, что полевые испытания не различали плотность и эффект от содержания твердой фазы, [78] пришел к выводу, что с ростом концентрации твердой фазы снизилась механическая скорость бурения. Тот же вывод был сделан в результате исследования в штате Техас, который показал, что при использовании бурового раствора, содержание твердой фазы в котором составляло 13 %, время, затрачиваемое на бурение интервала от 5000 футов до 8000 футов (1500-2000 м) сократилось на треть, нежели при бурении раствором с содержанием твердой фазы равным 18% [79].

Использование флокулянтов для удаления частиц твердой фазы из раствора изучалось Pan American Petroleum Corporation как в лабораторных, так и в полевых условиях [80]. В бурении на территории Западного Техаса 1% - ный раствор сополимера акриламида и карбоновой кислоты добавляли к выходящему из скважины буровому раствору после прохождения через вибросита. Во время бурения проницаемых пород раствор полимера впрыскивался при всасывании насоса, чтобы уменьшить потерю воды. Скорость бурения и срок службы долота существенно увеличивались с использованием такой композиции полимеров.

Наряду с прогрессом в минимизации содержания твердой фазы в буровом растворе посредством химической модификации его состава, столь же плодотворное развитие претерпело механическое удаление частиц твердой фазы из бурового раствора. Первое вибросито было введено в Калифорнии в 1929 году и вскоре стало общепринятым элементом буровой установки. Пескоотделитель, появившийся в нефтяной промышленности в начале 1930-х годов, не вызывал большого внимания в течение многих лет. Центрифуга также не сразу стала неотъемлемой частью системы очистки и ограничено использовалась на буровых установках побережья Мексиканского залива. При более глубоком бурении потребность в длительном использовании буровых растворов с высокой плотностью и чрезмерная стоимость разбавления как метода контроля твердой фазы стимулировали интерес к механическим методам удаления шлама.

Декантерная центрифуга была испытана в полевых условиях в 1953 году [81] и была принята не только как средство регенерации барита, но

также для увеличения скорости бурения и поддержания удовлетворительных свойств раствора. Дальнейший прогресс в удалении частиц твердой фазы был достигнут путем пропускания раствора через гидроциклоны меньшего типоразмера, названные впоследствии илоотделителями. Удаление иловой фракции шлама из бурового раствора производилось для снижения вероятности прихвата, более высокой скоростью проходки, меньшего абразивного износа циркуляционного оборудования и уменьшения стоимости обслуживания бурового раствора.

Общее признание важности контроля твердой фазы как показателя экономичного бурения привело к разработке более эффективных ситовых панелей, таких как натяжные сетки, концентрический цилиндр «сепаратор бурового раствора» и «очиститель бурового раствора». Важность тщательного дизайна многоступенчатой системы был подчеркнут [82]. Международная ассоциация подрядчиков по бурению нефтяных скважин готовит серию справочников, посвященных механической обработке бурового раствора на поверхности: от первоначального приготовления до окончательной ликвидации.

Ингибированные буровые растворы

Термин “ингибированный буровой раствор” первоначально применялся к системам (или фильтратам), которые подавляли набухание глины. В исследовании влияния фильтратов на проницаемость ярусов песчаника в Калифорнии обнаружили, что относительная степень проницаемости для чувствительных к воде пород может быть предсказана путем погружения определенного объема Вайомингского Бентонита в раствор на протяжении 24 часов. Основываясь на этом простом испытании, [83] предложил использовать раствор, содержащий 10% по весу хлорида калия и около 0,5% лигносульфоната кальция. Для контроля фильтрации предлагалось добавлять крахмал. Техническое обслуживание было аналогичным обслуживанию обычных минерализованных растворов. Этот ингибированный раствор использовался в неглубоких скважинах в Южном Техасе и в Вайоминге. Крайне небольшой выход шлама из скважины, пробуренной в интервале от 6 000 до 10000 футов (1800-3000 м), был отмечен в скважине в округе Керн, штата Калифорния, при бурении которой использовался раствор хлорида калия.

В 1960 году при бурении сланцевых отложений в Венесуэле [84] была отмечена заметно улучшенная стабильность ствола скважины, когда в растворе ионы калия заменили обычно используемые ионы натрия или кальция для ингибирования набухания глины. В дополнение к своим

смазочным свойствам «Концентрат 111», который состоял из калийного мыла и сульфированных кислот, также служил «эмульгатором углеводородной фазы и ингибитором набухания глины». Увеличение ствола скважины в глинистом интервале было значительно снижено, что объясняется ингибирующими свойствами ионов калия. Данная система раствора приведена в патентной заявке, поданной в сентябре 1963 г. [85].

Другое возможное объяснение превосходных ингибирующих свойств соединений калия было предложено [86], который указал, что калий имеет ионный диаметр и активность, которые благоприятствовали бы его катионному обмену на глинистых поверхностях. Лабораторные исследования влияния ингибирующих буровых растворов на прочность глинистых образцов показали, что 2% раствор хлорида калия является более эффективным стабилизатором глинистых пород, чем 10% хлорид натрия.

В 1969 г. в западной части Канады была внедрена так называемая инкапсулирующая система бурового раствора [87]. Чувствительные к воде глинистые сланцы были успешно пробурены композициями хлоридно-полимерного калия в этом регионе. Выбранный полимер представлял собой 30% - ный гидролизированный полиакриламид, имеющий молекулярную массу около 3000000. Впоследствии, «хлорид калия – полиакриламидные» системы были успешно использованы во многих других регионах, где встречались нестабильные сланцы. Результаты обширных лабораторных анализов на дисперсионные, адсорбционные и гидрационные характеристики исследованных сланцев были описаны [88]. Они пришли к выводу, что хлорид калия является предпочтительным электролитом для ингибирования сланцев, а ксантановая смола – наиболее эффективным полимером – структурообразователем.

Биополимерные буровые растворы

Измельчение глинистых частиц в процессе бурения вызывало флокуляцию частиц глины и увеличение давления в скважине. С целью достижения более высоких скоростей бурения и снижения дифференциального давления была предложена замена бентонита на органический высокомолекулярный полимер. Дополнительным преимуществом полимеров является образование защитной пленки на поверхности глинистых частиц и ствола скважины. В нескольких публикациях были рассмотрены общие черты замены бентонита на высокомолекулярный полимер, в частности связанные с этим факторы очистки скважины и свойства бурового раствора [89], были упомянуты полевые испытания [90]. Вывод заключался в том, что при использовании

недиспергируемых полимерных растворов достигается очевидная экономия в строительстве скважины.

Стоит отметить, что помимо содержания твердых частиц как такового, важным фактором, влияющим на скорость бурения, является кинематическая вязкость (вязкость, деленная на плотность), измеренная при скорости сдвига близкой к той, что наблюдается при выходе бурового раствора из насадок долота. Псевдопластические характеристики некоторых полимеров обеспечивали преимущества как в скорости бурения, так и одновременно обеспечивали адекватное качество стенок скважины.

Введение ХС-полимера [91] стало переломным в продвижении растворов с низким содержанием твердой фазы. ХС-полимер или ксантановая камедь - образуется в результате жизнедеятельности микроорганизма *Xanthomonas campestris* в соответствующий среде. ХС-полимер является эффективным структурообразующим агентом в пресном или минерализованном растворах. При низких скоростях сдвига полимер ХС обладает исключительной способностью удерживать твердые частицы [92], но его вязкость заметно уменьшается с увеличением скорости сдвига. Совместимость с солями сделала ХС-полимер также приемлемым компонентом полимер-минерализованных буровых растворов.

Для систем, включающих в себя ХС – полимер в качестве основного структурообразователя, характерно такое понятие как хрупкое статическое напряжение сдвига (СНС). Хрупкое СНС - это структура, которая может быть легко разрушена под действием напряжения сдвига. Однако характерной особенностью раствора, обладающего хрупким СНС является быстрое образование структуры в моменты отсутствия циркуляции. Хрупкие СНС мгновенно разрушаются, когда подвергаются сдвиговому воздействию, обращаясь из твердого тела обратно в жидкость с минимальными потерями давления. Стоит также отметить исключительные свойства ХС – полимера по очистке ствола скважины, особенно при горизонтальном бурении без вращения бурильной колонны.

Сшитые фосфатные эфиры с поперечными связями, как и ХС – полимеры, создают хрупкую прогрессивную структуру для различных буровых растворов на нефтяной основе, как при нейтральном, так и при кислом рН.

Количество сложного эфира и сшивающего агента, используемого в буровом растворе, зависит от типа основы раствора и желаемой вязкости системы. Зачастую, однако, эфиры применяются скорее для улучшения реологического профиля раствора, нежели для создания хрупкого СНС. Таким образом, композиции с поперечно сшитыми фосфатными сложными

эффирами повышают вязкость текучей среды для более эффективного выноса выбуренных частиц [93].

1.6 Развитие компонентов буровых растворов на водной основе

В Таблице 1 представлены основные реагенты, используемые для буровых растворов в соответствии с их специальными функциями. Подчеркнем, что некоторые из описанных здесь компонентов не используются исключительно для применения в буровых растворах. Например, агент, контролирующий потери фильтрата раствора, имеет важное значение при цементировании. Напротив, применение долотной смазки имеет смысл только для систем, в которых это долото используется.

Таблица 1 – Функции компонентов бурового раствора

1	Контроль вязкости
2	Реагент, влияющий на плотность
3	Ингибитор коррозии
4	Бактерицид
5	Ингибитор глин
6	Материал по борьбе с поглощениями
7	Лубрикант
8	Эмульгатор
9	Пеногаситель

Реагенты, повышающие и понижающие на плотность

На сегодняшний день существует множество утяжелителей, в том числе барит и оксиды железа. Используются они, как несложно догадаться, для увеличения плотности бурового раствора. И наоборот, удельный вес раствора можно уменьшить путем вспенивания или добавлением полых реагентов, например, органического стекла.

Барит используется в качестве утяжелителя в буровых растворах с 1920-х годов. Он предпочтительнее других материалов из-за его высокой плотности, низких производственных затрат, низкой абразивности и простоты в обращении. Другие утяжелители также используются, но являются куда более дорогими и сложными в эксплуатации. Производители барита иногда смешивают руды из разных источников, чтобы получить требуемую среднюю плотность для соответствия спецификациям Американского Нефтяного Института (АНИ).

Некоторые баритовые руды содержат щелочнорастворимые карбонатные минералы, такие как карбонат железа (сидерит), карбонат свинца (церуссит) и карбонат цинка (смитсонит) [94], которые могут нанести ущерб буровому раствору. Барит может быть модифицирован, чтобы стать олеофильным. Для извлечения барита из буровых растворов была описана прямая флотация без предварительного обезвоживания и промывки буровых растворов [95]. В качестве собирающего и вспенивающего реагента барита используют алкилфосфат.

Экологические аспекты предполагают замену барита ильменитом. Однако использование ильменита в качестве утяжеляющего материала может привести к серьезным проблемам, связанным с эрозией. Использование ильменита с узким распределением частиц по размерам может, однако, уменьшить эрозию до уровня, характерного для барита [96].

Если в данных условиях бурения не требуется высокая степень утяжеления буровых растворов, логично заменить утяжелитель на основе барита и железа карбонатом (CaCO_3). Помимо того, что мраморная крошка дешевле барита, карбонатный материал менее абразивный, что особенно важно при вскрытии продуктивных пластов. Также карбонат кальция легко растворим в соляной кислоте. Основные недостатки карбонатных реагентов обусловлены крупным фракционным составом и некарбонатными примесями [97].

Двуокись марганца, Mn_3O_4 , относительно недавно начала использоваться в качестве утяжеляющего материала для буровых растворов на водной основе. Mn_3O_4 имеет удельный вес $4,8 \text{ г/см}^3$ и используется в буровых растворах для бурения глубоких газовых скважин. Фильтрационная корка, образованная этим раствором, также содержит Mn_3O_4 [98].

Несколько статей, посвященных использованию тетроксид марганца совокупно с другими реагентами в составах буровых растворов, свидетельствуют о негативном влиянии на производительность пласта. Проницаемость пласта уменьшается, когда он взаимодействует с такими буровыми растворами. Было доказано, что необходимы специальные и дорогие методы интенсификации притока. В то же время, существуют исследования, напротив свидетельствующие о том, что состав бурового раствора, содержащий тетраоксид марганца, практически не уменьшает проницаемость продуктивного пласта [99].

В отличие от CaCO_3 , Mn_3O_4 является сильным окислителем [100]. В связи с этим использование HCl не рекомендуется для удаления фильтрационной корки, образованной данным реагентом. Различные

органические кислоты, хелатирующие агенты и ферменты были испытаны при температурах близких к забойным, до 150 °С.

Эти растворы особенно полезны в скважинах, в которых достаточно трудно интенсифицировать приток. Обратная проницаемость в районе 90% достигается без необходимости обработки кислотой. Для достижения этих уровней производительности раствор должен обладать определенными реологическими свойствами, плотностью, температурой и фильтрацией. «По сравнению с синтетическим раствором на основе щелочных солей муравьиной кислоты, где обратная проницаемость составляет 66% от начального объема вводимого материала, проницаемость при использовании раствора с тетраоксидом составляет 93%» [101].

Первоначально стеклянные микросферы использовались в 1970-х годах для предотвращения катастрофических поглощений бурового раствора на Уральских месторождениях. Эта технология также нашла применение и в других нефтедобывающих регионах [102]. Полые стеклянные микросферы уменьшают плотность бурового раствора и могут использоваться для бурения пластов с аномально низким пластовым давлением.

Лубриканты

Во время бурения бурильная колонна подвергается трению о стенки скважины в результате эксцентриситета. Как итог, может возникнуть прихват инструмента. Когда такие осложнения происходят, бурильная колонна не может быть поднята, опущена или повернута. Основными факторами, приводящими к этой проблеме, являются:

- Скопление выбуренной породы в кольцевом пространстве скважины.
- Образование рыхлой фильтрационной корки либо отсутствие оной в силу слишком больших механических скоростей бурения.
- Неожиданное изменение дифференциального давления в скважине в результате разбуривания определенной толщи пород.

Дифференциальный прихват происходит тогда, когда бурильная колонна «прилипает» к фильтрационной корке, сформированной на проницаемом пласте.

Разница между гидростатическим давлением и давлением пласта может прижать бурильную колонну таким образом, что произойдет прихват. Дифференциальный прихват может быть предотвращен, и застрявшая бурильная колонна будет освобождена, если использовать раствор на углеводородной основе либо водную композицию поверхностно-

активных веществ. Такая композиция уменьшает трение, пропитывает фильтрационную корку бурового раствора, разрушая её, и снижает дифференциальное давление. К сожалению, многие такие композиции токсичны и их применение лимитировано в некоторых нефтедобывающих регионах.

Поляризованный графит – классический лубрикант, применяемый в буровых растворах [103]. Из-за проблем с окружающей средой были разработаны композиции твердых смазочных материалов с целью замены дисульфида молибдена. Эти композиции состояли из графита, молибдата натрия и фосфата натрия [104]. Позднее такие составы стали называть поляризованным графитом. Поляризованный графит может использоваться в качестве смазывающей добавки для бурения различных горных пород. В отличие от графита, поляризованный графит является уникальным материалом, обладающим чрезвычайно хорошей выносящей способностью и противозносными свойствами.

Графит состоит из слоистого углерода, а отсутствие полярности препятствует образованию графитового порошка и прилипанию к металлическим поверхностям. Поляризация графита приводит к тому, что материал начинает обладать адгезией по отношению к металлу и образует смазочную пленку, которая может выдерживать чрезвычайно высокие нагрузки. Обычный графит имеет ламинарную гексагональную кристаллическую решетку, а замкнутые кольца атомов углерода обычно не имеют никакой электрической полярности. Следовательно, графит обладает хорошей смазывающей способностью, которая заключается в том, что его слои легко подвергаются сдвигу и снижают трение.

Графит можно обрабатывать щелочными молибдатами или вольфраматами, чтобы сделать поверхность графита поляризованной. На поверхности образуются чередующиеся положительные и отрицательные заряды. Обработанный графит демонстрирует чрезвычайно хорошую выносящую способность и противозносные характеристики, несколько сходные с дисульфидом молибдена. Поляризованный графит обладает хорошей адгезией частиц на металлических поверхностях и хорошими пленкообразующими свойствами [105].

Адгезионные свойства поляризованного графита позволяют ему прилипать к металлическим поверхностям и образовывать пленку, которая служит физическим барьером между смежными поверхностями. Поляризованный графит, в отличие от графита неполяризованного, способствует улучшению адгезии и таким образом, состав смазки может

выдерживать гораздо более тяжелые нагрузки с меньшим коэффициентом трения [106].

Ингибиторы набухания глинистых отложений

Крайне важно поддерживать стабильность ствола скважины во время бурения, особенно в чувствительных к воде сланцевых и глинистых отложениях. Породы в этих пластах поглощают жидкую фазу бурового раствора. Это поглощение вызывает набухание породы и может привести к обрушению ствола скважины. Набухание глины и проблемы, которые могут возникнуть в результате данного процесса, были рассмотрены [107].

Соли холина являются эффективными реагентами – ингибитором набухания глинистых отложений для бурения «на депрессии», т.е. когда пластовое давление превышает давление, создаваемое раствором [108]. Холин рассматривается как соль четвертичного аммония, содержащая катион N, N, N - триметилэтаноламмония. Примером соли холингалогенида является холинхлорид.

Была описана кватернизация полимера из диметиламиноэтилметакрилата. К водному раствору мономера диметиламиноэтилметакрилата добавляют гидрохлорид натрия для доведения pH до 8 - 9. Затем снова добавляется некоторое количество воды и гексадецилбромид в качестве алкилирующего агента и дополнительно вводится бензилметенилдиметиламмонийбромид в качестве эмульгатора. Затем эту смесь нагревают при перемешивании до 60 °C в течение 24 часов [109].

Асфальт представляет собой твердую фракцию из черного битума, которая размягчается при нагревании и вновь твердеет при охлаждении. Асфальт не является водорастворимым и трудно диспергируется или эмульгируется в воде. Сульфированный асфальт может быть получен путем взаимодействия асфальта с серной кислотой и триоксидом серы. При нейтрализации щелочными гидроксидами, такими как NaOH или NH₃, образуются сульфонатные соли. Лишь ограниченную часть сульфированного продукта можно экстрагировать горячей водой. Однако полученная таким образом водорастворимая фракция имеет решающее значение для качества данного реагента.

Сульфированный асфальт преимущественно используется для буровых растворов на водной основе, однако может быть использован и в растворах на углеводородной основе [110]. Помимо уменьшения значений фильтрации и улучшенных свойств фильтрационной корки, сульфированный асфальт также обеспечивает хорошую смазку долота и

снижает ущерб, наносимый разбуриваемому продуктивному пласту [111]. При использовании буровых растворов с сульфированным асфальтом также улучшается ингибирование глинистых отложений.

Механизм действия сульфированного асфальта в качестве ингибитора набухания глины в буровом растворе объясняется тем, что электроотрицательные сульфонируемые макромолекулы адсорбируются на положительно заряженных гранях глинистых пластинок. Тем самым создается нейтрализующий барьер, который подавляет поглощение глиной воды. Кроме того, поскольку сульфированный асфальт частично липофильный и, следовательно, водоотталкивающий, приток воды в глину также ограничивается. Как уже упоминалось, растворимость в воде сульфированного асфальта имеет решающее значение для его надлежащего применения. При введении водорастворимого и анионного полимерного реагента доля нерастворимого асфальта может быть заметно уменьшена. Особенно для этих целей подходят лигносульфонаты, а также фенольные, кетоновые, нафталиновые, ацетоновые и аминопластифицирующие сульфированные смолы [112].

Понижители вязкости

В сфере буровых промывочных жидкостей полимеры преимущественно используются для контроля фильтрации и реологических параметров. В зависимости от присущих полимеру свойств, функциональных групп, молекулярной массы и плотности заряда полимер может действовать как флокулянт, диспергатор, дефлокулянт или реагент для контроля фильтрации [113].

Применение полимеров для достижения желаемой функции в значительной степени зависит от типа, электрохимической активности и количества твердой фазы в буровом растворе.

Выбуренная порода, попадающая в буровой раствор в процессе углубления скважины, является самой распространенной примесью, избежать влияние которой не представляется возможным. В свою очередь, она может классифицироваться на инертную и активную. Инертная твердая фаза не вступает в физико-химическое взаимодействие с бентонитом системы, являющимся основным структурообразователем [114]. Активная выбуренная порода, в свою очередь, в это взаимодействие вступает благодаря катионно – обменной емкости (КОЕ). Это значит, что компенсирующие катионы, адсорбированные на поверхности глинистой частицы, могут быть замещены на другие катионы. КОЕ выражается в миллиэквивалентах на 100 г сухой глины (мэкв / 100 г).

Коллоидная твердая фаза оказывает сильное влияние на реологические и фильтрационные свойства бурового раствора. Когда коллоидная фракция достигает критической концентрации, происходит агрегация частиц и значительно ухудшаются свойства бурового раствора. В частности, возрастают реологические параметры, что в свою очередь приводит к росту сдвигающих нагрузок бурового раствора и возможному гидроразрыву пласта. Когда силы, притягивающие частицы, превышают силы отталкивания происходит агрегация твердой фазы.

Глинистые активные частицы, намеренно добавляемые в буровой раствор, а также выбуренная порода, которая встречается в процессе углубления скважины, постоянно подвергаются диспергации, разделению на более мелкие частицы с течением времени. Причины этого связаны с химическим взаимодействием, происходящем в системе. Натриевый монтмориллонит (бентонит) естественно гидратируется и диспергируется в пресной воде с формированием суспензии и обеспечивает возможность очистки ствола скважины благодаря своим реологическим свойствам. Дальнейшее измельчение глинистых частиц влечет за собой совокупный рост удельной поверхности системы, способной вступать во взаимодействие как с другими частицами, так и с водой. В результате электрические взаимодействия между частицами глины становятся чрезмерными. Чтобы нивелировать этот негативный эффект, применяются как органические, так и неорганические дефлокулянты. Дефлокулянты являются высокоанионными соединениями и адсорбируются на частицах активной твердой фазы в буровых растворах [115]. Адсорбированный полимер нейтрализует положительные заряды на агрегированных частицах, что приводит к взаимному отталкиванию и дефлокуляции (рисунок 2).

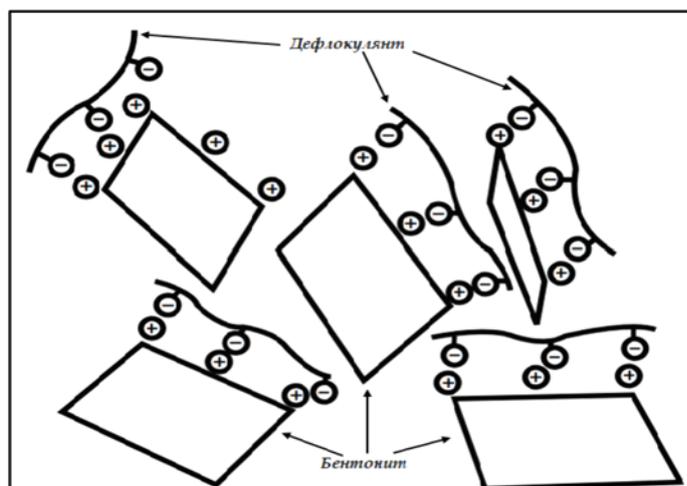


Рисунок 2 – Механизм действия дефлокулянта

Лучше всего для подобных целей подходят полимеры с короткой длиной цепочки. Такие полимеры создают максимальную адсорбцию на поверхностях частиц и устраняют эффект флокуляции, который возникает, когда один полимер одновременно адсорбируется на нескольких частицах. Для того, чтобы эти дефлокулянты эффективно функционировали и не подвергались термическому разложению, требуется высокощелочная среда ($pH > 9,5$). Однако эти высокие щелочности на самом деле способствуют дальнейшему диспергированию глинистых частиц. Растворение частиц бентонита возникает также, если концентрация гидроксильных ионов становится чрезмерной ($pH > 11$). Эта дисперсия и возможное растворение глин значительно влияют на операции, проводимые в бурении. В то же время, пагубные последствия могут возникнуть в результате взаимодействия частиц коллоидной фазы (< 2 мкм) с продуктивным пластом.

Лигносульфонаты на основе хрома начали использоваться в качестве дефлокулянтов в растворах на водной основе более 50 лет назад в самых разных условиях бурения и в широком температурном диапазоне. Использование хром - лигносульфоната в буровых растворах было прекращено в некоторых районах из-за возможного вреда для окружающей среды. Общеизвестным правилом для буровой промышленности является следующее: реагенты бурового раствора, содержащие шестивалентный хром, токсичны для окружающей среды. Стоит отметить, что предложенные в качестве альтернативы лигносульфонаты, не содержащие хрома, во многих случаях оказались не так эффективны, как хром – лигносульфонаты. В частности, растворы, обработанные такими лигносульфонатами, менее толерантны к высокой концентрации активной выбуренной породы. Кроме того, добавки, не содержащие хрома, демонстрировали низкую производительность при добавлении к растворам на основе минерализованной воды и другим ингибированным буровым растворам. Эти растворы также не демонстрировали необходимых значений статического напряжения сдвига и оказались чувствительны к изменению pH. Была также разработана модификация лигносульфоната на основе титана, однако широкого применения в бурении она не нашла.

Одним из основных критериев выбора подходящего дефлокулянта является его термостабильность. Высокая температура – одно из семи загрязнений бурового раствора [116]. Конечно, не стоит думать о высокой температуре как о загрязнителе, идентичном гипсу, цементу или соли, тем не менее она может крайне отрицательно влиять как на фильтрационные, так и на реологические свойства бурового раствора. Высокая температура

приводит к флокуляции частиц твердой фазы, так же, как это делает соль, но вызывает это косвенно путем деградации или десорбции реагентов-стабилизаторов реологических свойств. Однако, если соль поддается обработке в процессе бурения, то к воздействию высоких температур можно только приспособиться, подобрав соответствующие термостойкие реагенты.

Влияние возросших забойных температур стало совершенно очевидным уже очень давно, в конце 1930-х и начале 1940-х годов, когда дефлокулянты полифосфатного типа были стандартными разжижителями глинистых суспензий, в частности кислый пирофосфат натрия. Фосфатные разжижители подвергаются термическому разложению или возврату в ортоформу в температурном диапазоне от 65,5 до 93,3 °С [117] и, таким образом, становятся неэффективными для поддержания удовлетворительных реологических свойств раствора, поскольку зачастую температура в стволе скважины превышает этот диапазон.

Танниновые соединения, в первую очередь экстракты квебрахо, стали популярными дефлокулянтами для буровых растворов, применяемых для бурения более высокотемпературных скважин в 1940-х годах. Эти «красные буровые растворы», названные так из-за цвета, придаваемого им квебрахо, были более устойчивыми как к температуре, так и к механическим загрязнениям, но их диапазон эффективности также был превзойден, как только увеличились глубины бурения.

В начале и середине 1950-х годов стали широко использоваться буровые системы на основе извести, в состав которых входили либо квебрахо, либо лигносульфонат кальция. Эти системы, однако, проявили нестабильность к воздействию высоких температур, что приводило к сильному гелеобразованию или, так называемому, «скачку» вязкости. Этот эффект может быть описан как высокотемпературное затвердевание известковых буровых растворов [118]. Процесс затвердевания является результатом реакции извести и глины, катализированный высокой температурой [119]. В результате реакции образовывался тоберморит - минерал, обычно встречающийся в портландцементе. Проблема резкого скачка статического напряжения сдвига или гелеобразования может встречаться не только в известковых системах, но и, например, при разбурировании цементного стакана обычной глинистой суспензией.

Обработанный гипсом и феррохром - лигносульфонатом буровой раствор широко использовался в конце 1950-х годов в качестве альтернативы известковым системам, подверженным гелеобразованию. Хотя гипсовые системы показали лучшую термостабильность по сравнению

с известковыми растворами, они всё еще были подвержены проблеме «скачка» вязкости в высокотемпературных скважинах.

С начала 1960-х годов и по настоящее время основным буровым раствором для бурения высокотемпературных скважин является лигносульфонатная система. Её рецептура, очевидно, содержит другие компоненты, такие как бентонит, лигниты, регуляторы рН и т.д., однако ключевым компонентом поддержания реологической стабильности является лигносульфонат. Основная отличительная особенность данной системы заключается в том, что в качестве дисперсионной среды в ней выступает поливалентный рассол. Существуют многочисленные модификации лигносульфоната, но преобладающими являются феррохром и хром - лигносульфонаты. Модифицированные лигносульфонаты обладают значительно большей температурной стабильностью, чем полифосфаты, и намного эффективнее поддерживают требуемые свойства раствора при повышенных температурах, чем соединения танина. Однако, несмотря на эти преимущества, они не обладают достаточной стабильностью для беспроблемной работы в более высоких температурных диапазонах.

В общем случае к высокотемпературному дефлокулянту могут быть выдвинуты следующие требования: 1. высокотемпературный дефлокулянт должен быть термически устойчивым при температурах, встречающихся при бурении нефтяных и газовых скважин, 2. эффективен как дефлокулянт в заданном температурном диапазоне, 3. экономически эффективен, 4. безопасен и экологически приемлем. Имеются экспериментальные данные о том, что лигносульфонаты не могут оставаться в значительной степени адсорбированными на частицах твердой фазы в условиях высокой температуры. Например, степень флокуляции обработанного лигносульфонатом бурового раствора в условиях низких скоростей сдвига возрастала при нагревании до 160 °С [103]. При охлаждении лигносульфонат мог воспроизвести первоначальные реологические свойства бурового раствора, поэтому можно заключить, что флокуляция не была обусловлена термической дегградацией лигносульфоната. Эффект десорбции был еще более подробно объяснен работой, в которой отражено, что более высокие концентрации лигносульфоната могут приводить к достаточной адсорбции дефлокулянта даже при 160 °С. Эти результаты согласуются с общим правилом о том, что степень физической адсорбции уменьшается при увеличении температуры.

На практике нецелесообразно указывать конкретную забойную температуру, при которой тот или иной дефлокулянт – разжижитель становится неэффективными, так как температура эта зависит не только от

конкретной модификации лигносульфоната, но и от таких факторов, как плотность бурового раствора, концентрация твердой фазы низкой плотности, тип твердой фазы, а также выбуренная порода и возможные примеси. В одном случае лигносульфонатный раствор выдерживает температуры до 232 °С, тогда как в другом - деградирует уже при 121 °С. Было исследовано термическое разложение нескольких коммерческих лигносульфонатов и обнаружено, что при их испытании потеря стабильности началась при 165,6 °С и прогрессировала непрерывно до тех пор, пока не было отмечено серьезное разложение при 232 °С [97]. Опыт показал, что при превышении 177 °С имеет место быть увеличенное потребление лигносульфоната и затруднение в поддержании требуемых свойств раствора. Негативный эффект усугубляется, если требуемая плотность бурового раствора превышает 1797 кг/м³, и в случае, когда выбуренная порода содержит молодые глинистые породы. В связи с этим актуализируется подбор специфического дефлокулянта под конкретную систему бурового раствора.

Термическое старение оказывает серьезное влияние на свойства обработанного дефлокулянтами бурового раствора. Оно имеет решающее значение для бурения геотермальных скважин, в которых бентонитовые суспензии подвергаются гелеобразованию, а природные немодифицированные полимеры могут потерять свою устойчивость. Термическое старение сгущает образцы бурового раствора и создает более высокое напряжение сдвига, что фактически приводит к более высоким реологическим свойствам. Это можно объяснить тем, что повышение температуры способствует расслаиванию частиц бентонита, увеличивается площадь удельной поверхности и, следовательно, растет сопротивляемость потоку. Следует иметь в виду, что расслоение частиц представляет собой процесс, в котором размер частиц уменьшается, а удельная площадь поверхности увеличивается, соответственно при термическом воздействии возрастает в том числе и пластическая вязкость.

Сухие частицы дефлокулянта находятся в агрегированном состоянии. Когда частицы, например, лигносульфоната, поступают в воду, отдельные слои реагента адсорбируют её на своих поверхностях, что приводит к увеличению расстояния между слоями и, следовательно, набуханию. Набухание происходит в результате двух различных процессов, а именно, внутрекристаллической и осмотической гидратации. В случае внутрекристаллического набухания катионы, уравнивающие заряд, склонны гидратироваться при взаимодействии с водой, тем самым заставляя слои лигносульфоната раздвигаться. В случае осмотического набухания

процесс гидратации объясняется неограниченной адсорбцией воды из-за неуравновешенной концентрации ионов поровой воды и поверхностного слоя дефлокулянта [106]. В этом «расширенном» состоянии воздействие скоростью сдвига вызывает расслоение частиц, то есть дисперсию. В результате общий объем частиц, количество частиц и площадь поверхности становятся во много раз больше, чем у исходных сухих частиц. По этой причине увеличивается пластическая вязкость, во многом из-за большого количества присутствующих частиц твердой фазы в системе. В свою очередь, при низкой скорости сдвига динамическое напряжение сдвига, являющееся показателем притяжения отрицательно заряженных слоев глины и формирования флокулированной структуры, возрастает из-за увеличения площади поверхности. Следовательно, статическое напряжение сдвига, необходимое для инициирования потока жидкости, находившейся без движения на протяжении определенного периода времени, увеличивается [110].

Стоит заметить, что образование структуры происходит в результате работы двух механизмов: первый – это электростатическое притяжение между отрицательно заряженной поверхностью и положительно заряженным краем частицы [112], а второй – фронтальное и краевое взаимодействие при долговременном электростатическом двухслойном отталкивании [95].

Отметим, что эти два механизма могут работать вместе [119]. Когда сухие частицы бентонита добавляются в исследуемый раствор, пластинки быстро гидратируются и набухают. Следовательно, расслаивание частиц произойдет после приложения сдвиговых напряжений к системе. В этом состоянии добавленный дефлокулянт будет адсорбироваться на краях заряженных пластин монтмориллонита и нейтрализует их положительные заряды, подавляя способность слоев глины связываться вместе.

2 МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1 Методика измерения реологических параметров буровых растворов

Оборудование для исследований:

- весы электронные;
- вискозиметр ВБР – 2;
- вискозиметр OFITE 800;
- верхнеприводная мешалка электронная Heidolph RZR 2051;

Порядок работ:

1. При перемешивании в высокоскоростной мешалке (10000 об/мин) к (1000 ± 1) см³ воды в течение временного интервала 60 с прибавляют $(0,5 \pm 0,01)$ г щелочи, а также другие реагенты (глина, полимеры, соли). Полимер должен добавляться вдали от шпинделя крыльчатки для минимизации пылеобразования.

2. После перемешивания в течение $(5,0 \pm 0,5)$ мин. вынимают контейнер из мешалки и скоблят его стороны лопаточкой для удаления полимера, прилипшего к стенкам контейнера. Необходимо убедиться в том, что весь полимер, прилипший к лопаточке, добавлен в раствор.

3. Устанавливают контейнер в мешалке и продолжают операцию перемешивания. Может возникнуть необходимость в удалении контейнера из мешалки и очистке его стенок от реагента, прилипшего к ним, по завершении вторых 5 мин и спустя 10 мин. Полное время перемешивания должно составлять (20 ± 1) мин.

4. Выдерживают раствор в течение $(16 \pm 0,5)$ ч. в герметизированном или закрытом крышкой контейнере при комнатной температуре или в устройстве, поддерживающем постоянную температуру 20 °С - 25 °С.

5. После выдерживания перемешивают раствор в мешалке в течение $(5,0 \pm 0,1)$ мин.

6. Наливают раствор в чашку вискозиметра, поставляемую вместе с вискозиметром OFITE 800. Добавляют 2-3 капли пеногасителя «Пента 465» (если есть необходимость в удалении пены) и перемешивают лопаточкой, разбивая пену на поверхности. Показания на шкале вискозиметра должно считываться при скорости вращения ротора 600 об/мин. до достижения постоянного значения. Показания должны считываться при температуре испытуемого раствора, равной (25 ± 3) °С.

2.2 Оборудование для исследования реологических свойств буровых растворов

2.2.1 Определение условной вязкости с помощью воронки ВБР-2

Вискозиметр ВБР – 2, изображенный на рисунке 3, обладает следующими параметрами: постоянная вискозиметра (время истечения 500 см³ дистиллированной воды) при температуре (20±5) °С – 15 с. Абсолютная погрешность постоянной вискозиметра – с ± 0.5. Диаметр отверстия трубки вискозиметра – 5 мм. Длина трубки вискозиметра 100 мм. Вместимость при температуре 20 °С, воронки вискозиметра – 700 см³, кружки мерной – 500 см³.



Рисунок 3 – Воронка ВБР – 2

Методика определения условной вязкости:

- держа воронку в вертикальном положении, закрывают пальцем отверстие снаружи;
- наливают через сетку, в воронку перемешанную пробу раствора до уровня сетки;
- убирают палец от отверстия и замеряют время истечения 500 см³;
- значение условной вязкости рассчитывают как среднеарифметическое из трех последовательных измерений, отличие между которыми не должно быть более 2 секунд.

После каждого использования вискозиметр промывают водой.

Калибровку воронки ВБР – 2 осуществляют по времени истечения чистой пресной воды (15±0,5) с при 21 °С.

2.2.2 Весы электронные Massa-K ВК-600.1

Весы лабораторные для измерения массы предметов, материалов, сыпучих и жидких веществ (рисунок 4).



Рисунок 4 – электронные весы Massa-K BK-600.1

Общие характеристики:

- жидкокристаллический индикатор с подсветкой;
- работа от встроенного аккумулятора;
- подсчет суммарной массы товара;
- процентное взвешивание;
- счетный режим;
- интерфейс RS-232 для связи с PC;
- два вида калибровки: линейная и стандартная гирями класса F2.

Технические характеристики:

- НПВ (наибольший предел взвешивания) - 600 г.;
- дискретность – 0,02 г;
- калибровка – внешняя;
- размер (диаметр) платформы – 120.

2.2.3 Вискозиметр OFITE 800

Восьмискоростной электронный вискозиметр Модель 800 сконструирован компанией OFI Testing Equipment, Inc, обладающей исключительным правом на его изготовление. Прибор широко используется во всем мире, как в полевых, так и в лабораторных условиях для точного определения реологических свойств флюидов.

Вискозиметр OFITE Модель 800 позволяет определять характеристики течения нефтей и буровых растворов в единицах напряжения сдвига, скорости сдвига, а также времени и температуры при атмосферном давлении. Скорости легко изменяются при помощи специального переключателя, а величины напряжения сдвига отображаются на лимбе, подсвеченном и увеличенном для удобства считывания

показаний. Дополнительно, для нагрева исследуемого образца, может использоваться нагреватель стакана.

Для сохранения постоянной скорости сдвига в условиях перепада напряжения и изменяющегося потока бурового раствора частота вращения (RPM, об/мин) двигателя вискозиметра непрерывно контролируется и автоматически настраивается электронным импульсным регулятором скорости OFITE. Имеется возможность выбора более высокой скорости перемешивания, причем с помощью специального переключателя частоту вращения можно изменять не останавливая двигатель. Прибор снабжен электронным блоком управления механическим приводом, что предоставляет в распоряжение инженеров по буровым растворам очень точный и универсальный инструмент (рисунок 5).

Технические характеристики:

1. Геометрия инструмента: коаксильный цилиндр Куэтта.
2. Точность удерживания скорости : 0,001 об/мин.
3. Скорость вращения: 6 установленных скоростей (600, 300, 200, 100, 60, 30, 6, 3) об/мин.
4. Вывод данных: простая шкала.
5. Термостакан: нерж. сталь, 150 Ватт, максимально рекомендуемая температура 88°C.
6. Электропитание: 97-250 Вольт АС, 50/60 Гц.
7. Габаритные размеры (см) ДхВхШ: 56,0 x 36,0 x 25,4.
8. Вес нетто (кг): 12,5.



Рисунок 5 – вискозиметр OFITE 800

2.2.4 Верхнеприводная мешалка электронная Heidolph RZR 2051

Верхнеприводные мешалки предназначены для перемешивания, гомогенизации, приготовления взвесей, внедрения газов и рециркуляции веществ с высокой вязкостью. Большой выбор перемешивающих насадок позволяет применять мешалки для разных задач в любой лаборатории. На рисунке 6 показана мешалка, с закрепленным на нем контейнером.

Технические характеристики:

- Диапазон числа оборотов: 50 - 2000 об/мин
- Максимальные объем для перемешивания: 40 л
- Расширенная цифровая индикация числа оборотов и вращающего момента
- Диапазон вязкости: до 10.000 мПа-с



Рисунок 6 – Верхнеприводная мешалка электронная Heidolph RZR 2051

2.2.5 Оборудование для определения фильтрации бурового раствора

1. Средства измерения:

- фильтр-пресс OFITE низкого давления;
- секундомер;
- градуированный цилиндр, вместимостью, $(10,0 \pm 0,1) \text{ см}^3$.

2. Проведение испытания.

Ячейку фильтр-пресса берут вверх дном (широким открытым концом вверх) и заполняют ее перемешанным буровым раствором, не доходя до верхнего края 0,25 дюйма (0,6 см). Затем накрывают сухим бумажным фильтром и закрывают крышкой; переворачивают собранный прибор вертикально и укрепляют в держателе. Помещают чистый сухой градуированный цилиндр под выходное отверстие и открывают впускной

клапан. Создают в фильтрационной камере давление 100 фунтов/дюйм² (0,7 МПа) и фильтруют в течение 30 минут. Через 30 минут сбрасывают давление, закрывают впускной клапан и измеряют объем собранного фильтрата в мл.



Рисунок 7 - Фильтр-пресс настольный

Поглощение бурового раствора объемом 10-20 мл. за 30 минут в большинстве случаев считается допустимым. Настольный фильтр-пресс способствует изучению фильтрационных характеристик буровых растворов. Изучение толщины, химического состава и консистенции корки, образовавшейся за определенный период фильтрационного анализа бурового раствора, всегда было первоочередной задачей исследователей буровых растворов. Вышеперечисленные факторы, напрямую зависят от типа и количества твердых примесей и их физических и химических взаимодействий, на которые, в свою очередь, оказывают влияние перепады давления и температуры.

Конструкция фильтр-пресса низкого давления OFITE включает в себя корпус ячейки для бурового раствора, узла создания давления и основания с ситом и фильтровальной бумагой. Разработанные для полевого и лабораторного использования эти установки стали промышленным стандартом для фильтрования в условиях низкого давления, низкой температуры.

3 РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

В ходе проведенной работы был выполнен ряд экспериментов по измерению фильтрации, условной и пластической вязкости, динамического и статического напряжения сдвига для глинистых буровых растворов различной рецептуры. Результат измерений можно наблюдать в таблицах ниже.

Таблица 2 - Исходная бентонитовая суспензия 7% ПБМБ

№	Тип	КВ	ПВ	ДНС	СНС 10сек/10мин	Ф, мл	600	300	200	100	60	30	6
1	Глинистый	26	6	13	16/22	6,7/13	25	19	16	13	12	11	10
2	Глинистый (термообработка 90 градусов сутки)	-	20	30	23/29	8/16	70	50	43	33	28	25	19
3	Глинистый+ФХЛС 0,1%	23	7	7	7/15	6,5/13	21	14	12	9	7	6	4
4	Глинистый+ФХЛС 0,1% (термообработка 90 градусов сутки)	-	13	22	20/28	8,2/16	48	35	30	23	21	18	15
5	Глинистый+Desco 0,1%	22	6	6	4/12	6,4/12,8	18	12	9	6	5	3	2
6	Глинистый+Desco 0,1% (термообработка 90 градусов сутки)	-	15	18	13/19	7/14	48	33	27	19	15	12	9

Таблица 3 - Бентонитовая суспензия 7% ПБМБ + 2% NaCl

№	Тип	КВ	ПВ	ДНС	СНС 10сек/10мин	Ф, мл	600	300	200	100	60	30	6
1	2% NaCl	26	5	21	15/18	8/16	31	26	23	21	19	17	15
2	2% NaCl (термообработка 90 градусов сутки)	-	7	23	19/26	8/16	37	30	28	24	22	20	19
3	2% NaCl+ФХЛС 0,1%	24	5	13	12/16	7,2/14,5	23	18	16	13	12	11	10
4	2% NaCl+ФХЛС 0,1% (термообработка 90 градусов сутки)	-	6	17	14/19	7,5/15	29	23	21	18	16	14	12
5	2% NaCl+Desco 0,1%	20	5	3	4/9	6,8/13,5	13	8	7	5	4	3	2
6	2% NaCl+Desco 0,1% (термообработка 90 градусов сутки)	-	8	12	10/14	7/14	28	20	17	14	12	10	8

Таблица 4 - Бентонитовая суспензия 7% ПБМБ + 2% CaCl₂

№	Тип	КВ	ПВ	ДНС	СНС 10сек/10мин	Ф, мл	600	300	200	100	60	30	6
1	2% CaCl ₂	17	3	3	3/5	38/74	9	6	5	4	3	2	2
2	2% CaCl ₂ (термообработка 90 градусов сутки)	-	3	1	2/3	50/99	7	4	3	2	2	1	1
3	2% CaCl ₂ +ФХЛС 0,1%	16	4	0	2/4	37/74	8	4	3	2	2	1	1
4	2% CaCl ₂ +ФХЛС 0,1% (термообработка 90 градусов сутки)	-	2	2	2/2	61/114	6	4	3	2	1	1	1
5	2% CaCl ₂ +Desco 0,1%	17	3	2	2/3	38/73	8	5	4	3	2	2	1
6	2% CaCl ₂ +Desco 0,1% (термообработка 90 градусов сутки)	-	3	1	2/2	45/90	7	4	3	2	2	1	1

Таблица 5 - Бентонитовая суспензия 7% ПБМБ + 2% CaO

№	Тип	КВ	ПВ	ДНС	СНС 10сек/10мин	Ф, мл	600	300	200	100	60	30	6
1	2% CaO	23	6	12	5/7	46/92	22	18	16	13	12	11	9
2	2% Ca(OH) ₂ (термообработка 90 градусов сутки)	-	6	17	8/15	30/45	29	23	21	18	16	14	12
3	2% CaO+ФХЛС 0,1%	18	5	2	3/5	50/99	11	7	5	4	3	2	2
4	2% CaO+ФХЛС 0,1% (термообработка 90 градусов сутки)	-	4	7	5/9	50/75	15	11	8	5	4	2	1
5	2% CaO+Desco 0,1%	19	4	5	4/6	48/96	13	9	7	5	4	3	3
6	2% CaO+Desco 0,1% (термообработка 90 градусов сутки)	-	3	8	6/10	50/75	14	11	8	5	3	2	1

Для наглядности и более ясного понимания, по данным измерений реологических параметров, исходной бентонитовой суспензии без и с добавлением понизителей вязкости были построены графики представленные на рис.8 и рис. 9

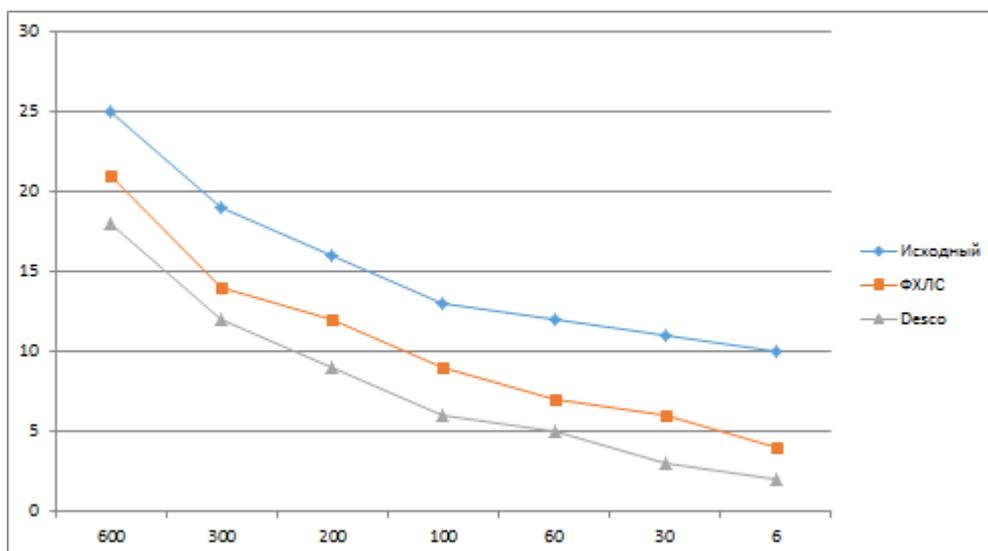


Рисунок 8 – сравнение динамики изменения показаний вискозиметра OFFITE 800 в зависимости от его числа оборотов до и после добавления понизителей вязкости к исходной, 7% бентонитовой суспензии

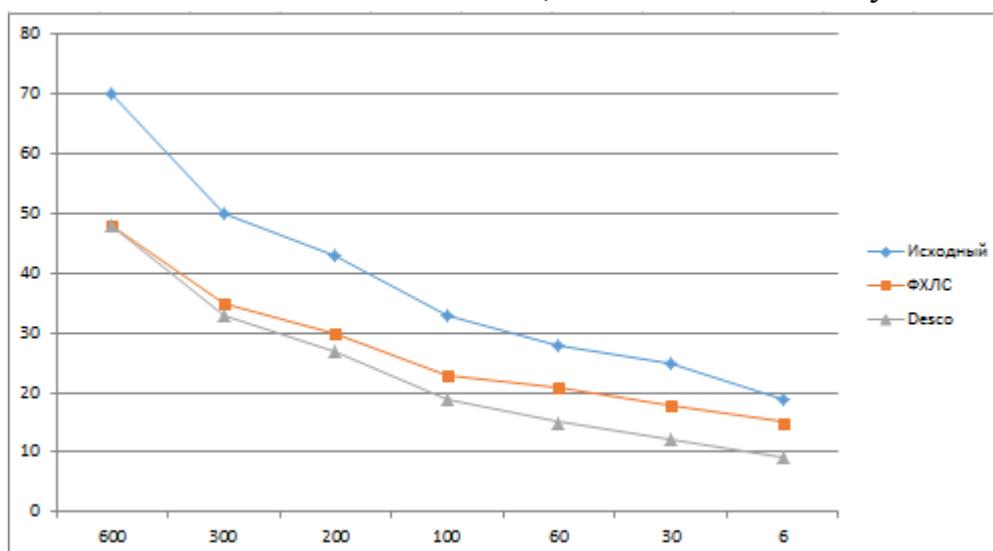


Рисунок 9 – сравнение динамики изменения показаний вискозиметра OFFITE 800 в зависимости от его числа оборотов, после проведенной термообработки

Результатом выполненной работы является экспериментально продемонстрированная эффективность применения реагентов-понижителей вязкости, а именно: ФХЛС И Desco. Все реологические параметры продемонстрировали тенденцию к уменьшению после применения вышеуказанных реагентов. Исключением является фильтрация промывочной жидкости, измеренные значения которой не говорят о каком-то влиянии добавления понизителей вязкости.

4 Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение

Целью магистерской диссертации является исследование возможности применения альтернативных понизителей вязкости в современных рецептурах буровых растворов, что потенциально снизит себестоимость реагентов. Для решения поставленной проблемы применяются аналитические методы и инструментальные средства исследования. Аналитические – проведение литературного обзора в рассматриваемой области, инструментальные – проведение экспериментальных исследований в лабораторных условиях. Исследования выполняются при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в целях реализации федеральной целевой программы «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014-2020 годы».

В данной главе проведено планирование научно-исследовательских работ и приведен SWOT-анализ для выявления возможностей и угроз при реализации проекта.

4.1 Сегментирование рынка и «портрет» потребителя результатов научно-технического исследования

Решение сложных технико-технологических задач при строительстве нефтяных и газовых скважин, а также успешность выполнения цели по созданию долговременного объекта для извлечения углеводородов из недр обеспечивается применением буровых промывочных жидкостей. Поэтому эффективные реагенты – понизители вязкости, влияющие на свойства бурового раствора всегда будут востребованы всеми предприятиями нефтегазового сектора, занимающимися освоением и разработкой нефтяных и газовых месторождений.

4.2 SWOT-анализ

Первым этапом SWOT-анализа является поиск сильных и слабых сторон научно-исследовательского проекта и выявление возможностей и угроз для его реализации, которые могут появиться или уже появились в его внешней среде.

Полученные результаты SWOT-анализа первого этапа представлены в таблице 6.

Таблица 6 – Матрица SWOT

	<p>Сильные стороны:</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. Финансирование из бюджета; 2. Не требуется закупка материалов и оборудования; 3. Применение специализированного оборудования (тестер проницаемости OFITE, ротационный вискозиметр OFITE-900, рычажные весы OFITE, фильтр-пресс OFITE), верхнеприводная мешалка ES-8300D, лабораторный pH-метр pH-150MI. 4. Применение высококачественных материалов и реагентов; 5. Персонал с высокой квалификацией. 	<p>Слабые стороны:</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. Использование полисахаридных реагентов одного производителя (по типу реагента); 2. Отсутствие возможности исследования КМК с высокой степенью замещения; 3. Возможные неточности вследствие многократного использования порций раствора.
<p>Возможности:</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. Использование инновационной инфраструктуры ТПУ; 2. Сотрудничество с предприятием-изготовителем реагентов для буровых растворов; 3. Возникновение дополнительного спроса на исследование; 4. Получение гранта для продолжения исследований; 5. Удорожание схожих конкурентных исследований. 		
<p>Угрозы:</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. Отсутствие интереса к результатам исследования; 2. Развитие конкуренции (создание новых реагентов и/или рецептур буровых растворов) 3. Снижение бюджета на исследование; 4. Неточность получаемых данных. 		

На втором этапе SWOT-анализа выявляется соответствие сильных и слабых сторон научно-исследовательского проекта внешним условиям окружающей среды. Это поможет выявить необходимость проведения стратегических изменений.

Составленные интерактивные матрицы проекта представлены в таблицах 7, 8, 9, 10.

Таблица 7 – Интерактивная матрица «возможности-сильные стороны»

		Сильные стороны научно-исследовательского проекта				
		1	2	3	4	5
Возможности	1	-	-	-	-	+
	2	-	-	+	+	+
	3	-	-	-	-	-
	4	-	-	+	+	+
	5	+	+	-	-	-

В результате анализа интерактивной таблицы «возможности-сильные стороны» выделяются коррелирующие позиции:

- Использование инновационной инфраструктуры ТПУ - персонал с высокой квалификацией,
- Сотрудничество с предприятием-изготовителем реагентов для буровых растворов - применение специализированного оборудования - применение высококачественных материалов и реагентов - персонал с высокой квалификацией,
- Возникновение дополнительного спроса на исследование - применение специализированного оборудования - применение высококачественных материалов и реагентов - персонал с высокой квалификацией,
- Получение гранта для продолжения исследований - применение специализированного оборудования - применение высококачественных материалов и реагентов - персонал с высокой квалификацией,
- Удорожание схожих конкурентных исследований - финансирование из бюджета - не требуется закупка материалов и оборудования

Таблица 8 – Интерактивная матрица «возможности-слабые стороны»

	Слабые стороны научно-исследовательского проекта			
		1	2	3
Возможности	1	-	-	-
	2	-	-	-
	3	+	+	-
	4	-	+	-
	5	-	-	-

Анализируя интерактивную таблицу «возможности-слабые стороны» выделяются следующие коррелирующие позиции научно-исследовательского проекта:

- Возникновение дополнительного спроса на исследование - отсутствие возможности исследования КМК с высокой степенью замещения
- Получение гранта для продолжения исследований - отсутствие возможности исследования КМК с высокой степенью замещения

Таблица 9 – Интерактивная матрица «угрозы-сильные стороны»

	Сильные стороны научно-исследовательского проекта					
		1	2	3	4	5
Угрозы	1	-	-	-	-	-
	2	-	-	-	-	-
	3	-	+	-	-	-
	4	-	-	+	-	-

Результатами анализа матрицы «угрозы-сильные стороны» является выделение следующих сильно коррелирующих угроз и сильных сторон:

- Развитие конкуренции (создание новых реагентов и/или рецептур буровых растворов) - персонал с высокой квалификацией.
- Снижение бюджета на исследование - не требуется закупка материалов и оборудования
- Неточность получаемых данных - применение специализированного оборудования

Таблица 10 – Интерактивная матрица «угрозы-слабые стороны»

		Слабые стороны научно-исследовательского проекта		
		1	2	3
Угрозы	1	+	+	-
	2	+	+	-
	3	-	-	-
	4	-	-	+

В результате анализа интерактивной таблицы «угрозы-слабые стороны» можно выделить следующие соответствия:

- Отсутствие интереса к результатам исследования - использование полисахаридных реагентов одного производителя (по типу реагента) - отсутствие возможности исследования КМК с высокой степенью замещения
- Развитие конкуренции (создание новых реагентов и/или рецептур буровых растворов) - использование полисахаридных реагентов одного производителя (по типу реагента) - отсутствие возможности исследования КМК с высокой степенью замещения
- Неточность получаемых данных - возможные неточности вследствие многократного использования порций раствора

На третьем этапе анализа составляется итоговая матрица SWOT-анализа (таблица 11)

Таблица 11 – SWOT-анализ

	<p>Сильные стороны:</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. Финансирование из бюджета; 2. Не требуется закупка материалов и оборудования; 3. Применение специализированного оборудования (тестер проницаемости OFITE, ротационный вискозиметр OFITE-900, рычажные весы OFITE, фильтр-пресс OFITE), верхнеприводная мешалка ES-8300D, лабораторный pH-метр pH-150МИ. 4. Применение высококачественных материалов и реагентов; 5. Персонал с высокой квалификацией. 	<p>Слабые стороны:</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. Использование полисахаридных реагентов одного производителя (по типу реагента); 2. Отсутствие возможности исследования КМК с высокой степенью замещения; 3. Возможные неточности вследствие многократного использования порций раствора.
<p>Возможности:</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. Использование инновационной инфраструктуры ТПУ; 2. Сотрудничество с предприятием-изготовителем реагентов для буровых растворов; 3. Возникновение дополнительного спроса на исследование; 4. Получение гранта для продолжения исследований; 5. Удорожание схожих конкурентных исследований. 	<p>Выявленные соответствия из интерактивной матрицы «возможности-сильные стороны»:</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. Для исследования проекта применяются лаборатории ТПУ, допуск к которым имеет квалифицированный персонал; 2. Исследования, проводимые квалифицированным персоналом с применением специализированного оборудования и высококачественных материалов и реагентов, возможно, будут востребованы предприятием-изготовителем реагентов. 3. Получение гранта связано с актуальностью решаемой проблемы при участии квалифицированного персонала, наличием оборудования и материалов для работы. 4. Удорожание исследований конкурентов, вследствие финансирования исследований из бюджета и отсутствия необходимости закупки материалов и оборудования. 	<p>Выявленные соответствия из интерактивной матрицы «возможности-слабые стороны»:</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. Возможно появление дополнительного спроса на исследование в случае возможности исследования КМК с высокой степенью замещения или использования реагентов различных производителей; 2. В случае возможности исследования КМК с высокой степенью замещения возможно получение гранта для дальнейшего развития проекта.

Продолжение таблицы 11

<p>Угрозы:</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. Отсутствие интереса к результатам исследования; 2. Развитие конкуренции (создание новых реагентов и/или рецептур буровых растворов) 3. Снижение бюджета на исследование; 4. Неточность получаемых данных. 	<p>Выявленные соответствия из интерактивной матрицы «угрозы-сильные стороны»:</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. При снижении бюджета на исследование возможно потребуется закупка материалов; 2. Возможны ошибки в получаемых данных из-за неисправности применяемого оборудования. 	<p>Выявленные соответствия из интерактивной матрицы «угрозы-слабые стороны»:</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. Возможно отсутствие спроса на данное исследование вследствие: отсутствия широкого исследования полисахаридных реагентов различных производителей; выявления малой области применения КМК со степенью замещения менее 30. 2. Возможно развитие конкурентных исследований вследствие использования полисахаридных реагентов различных производителей или КМК с высокой степенью замещения; 3. Возможно получение неточных данных вследствие многократного использования порций раствора.
---	---	--

4.3 Анализ конкурентных технических решений с позиции ресурсоэффективности и ресурсосбережения

Анализ конкурентных технических решений с позиции ресурсоэффективности и ресурсосбережения позволяет провести оценку сравнительной эффективности научной разработки и определить направления для ее будущего повышения.

Анализ конкурентных технических решений определяется по формуле:

$$K = \sum B_i \cdot B_i$$

Таким образом, конкурентоспособность разработки составила 4,46, в то время как двух других аналогов 3,38 и 3,75 соответственно. Результаты показывают, что данная научно-исследовательская разработка является конкурентоспособной и имеет преимущества по таким показателям, как удобство в эксплуатации, надежность, цена, предполагаемый срок эксплуатации.

4.4 Планирование научно-исследовательских работ

4.4.1 Структура работ в рамках научного исследования

Порядок планирования научно-исследовательских работ по исследованию понизителей фильтрации буровых растворов на основе карбоксиметильных эфиров крахмала и целлюлозы следующий:

- определение структуры работ в рамках научного исследования с установлением исполнителей каждого этапа проекта;
- расчет продолжительности каждого этапа работ;
- построение календарного план-графика научных исследований;
- формирование бюджета научно-исследовательского проекта.

Перечень этапов работ по исследовательскому проекту и распределение исполнителей по видам работ приведен в таблице 12.

Таблица 12 – Перечень этапов, работ и распределение исполнителей

Этапы работ	№ раб	Содержание работ	Исполнитель
Определение направления и целей исследования	1	Определение направления исследования	Руководитель
	2	Подбор литературных источников и их изучение	Магистрант
	3	Календарное планирование работ	Руководитель, Магистрант
Проведение теоретических и экспериментальных исследований	4	Составление литературного обзора	Магистрант
	5	Проведение экспериментальных исследований в лабораторных условиях	Магистрант, аспирант
Обобщение и оценка результатов	6	Оценка результатов исследования и формулировка выводов	Руководитель, магистрант, аспирант
Оформление отчета по исследовательской работе	7	Написание магистерской диссертации	Магистрант

4.4.2 Определение трудоемкости выполнения работ

Трудовые затраты, в основном, образуют большую часть стоимости проводимых исследований, поэтому определение трудоемкости работ каждого из участников является важным моментом.

Оценка трудоемкости проведения научных исследований производится экспертным путем в человеко-днях и носит вероятностный характер, вследствие зависимости от множества различных трудно учитываемых факторов. Для расчета ожидаемого (среднего) значения трудоемкости $t_{ожi}$ применяется следующая формула:

$$t_{ожi} = \frac{3t_{mini} + 2t_{maxi}}{5},$$

где $t_{ожi}$ – ожидаемая трудоемкость выполнения i -ой работы чел.-дн.;

t_{mini} – минимальная трудоемкость выполнения i -ой работы (оптимистическая оценка – предполагается наиболее благоприятное стечение обстоятельств), чел.-дн.;

t_{maxi} – максимальная трудоемкость выполнения i -ой работы (пессимистическая оценка – предполагается наиболее неблагоприятное стечение обстоятельств), чел.-дн.

Далее определяется продолжительность каждой работы, исчисляемая рабочими днями, T_p (исходя из ожидаемой трудоемкости работ), при этом учитывается параллельность выполнения работ несколькими

исполнителями. Определение рабочих дней необходимо для обоснованного расчета заработной платы, так как удельный вес зарплаты в общей сметной стоимости научных исследований составляет около 65 %.

$$T_{pi} = \frac{t_{ожi}}{Ч_i},$$

где T_{pi} – продолжительность работы одного вида, раб. дн.;

$t_{ожi}$ – ожидаемая трудоемкость работы одного вида, чел.-дн.;

$Ч_i$ – количество исполнителей, параллельно выполняющих работу одного вида, чел.

4.4.3 Разработка графика проведения научного исследования

Для построения графика проведения научного исследования применяется наиболее наглядный и удобный ленточный график – в форме диаграммы Ганта.

Данная диаграмма представляет собой горизонтальный ленточный график, где работы каждого этапа представлены протяженными во времени отрезками, которые характеризуются датами начала и окончания выполнения данных работ. Для построения графика длительность каждого из этапов работ из рабочих дней следует перевести в календарные. Для этого применяется следующая формула:

$$T_{ki} = T_{pi} * k_{кал},$$

где T_{ki} – продолжительность выполнения i -й работы в календарных днях;

T_{pi} – продолжительность выполнения i -й работы в рабочих днях;

$k_{кал}$ – коэфф. календарности.

Коэффициент календарности находится согласно формуле:

$$k_{кал} = \frac{T_{кал}}{T_{кал} - (T_{вых} + T_{пр})},$$

где $T_{кал} = 365$ – количество календарных дней в году;

$T_{вых} + T_{пр} = 118$ – количество выходных и праздничных дней в 2018 году.

$$k_{кал} = \frac{365}{365 - 118} = 1,48.$$

Полученные по результатам расчетов значения в календарных днях по каждой работе T_{ki} округляем до целого. Все полученные значения представлены в таблице 13.

Таблица 13 – Временные показатели проведения научного исследования

Виды работ	Трудоемкость работ			Исполнители	Продолжительность работ в раб. днях, T_{pi}	Продолжительность работ в календ. днях, T_{ki}
	t_{min} , чел-дни	t_{max} , чел-дни	$t_{ож}$, чел-дни			
Определение направления исследования	7	12	9	Руковод.	9,0	13
Подбор литературных источников и их изучение	8	16	11,2	магистр.	11,2	17
Календарное планирование работ	2	4	2,8	Руков., магистр.	1,4	2
Составление литературного обзора	14	22	17,2	магистр.	17,2	25
Проведение экспериментальных исследований в лабораторных условиях	32	46	37,6	Магистр., аспирант	18,8	28
Оценка результатов исследования и формулировка выводов	16	26	20	Руковод., аспирант, магистр.	6,7	10
Написание магистерской диссертации	11	14	12,2	Магистр.	12,2	18

На основании таблицы 13 строится календарный план график проведения научно-исследовательских работ (таблица 14)

Таблица 14 – Календарный план-график проведения научно-исследовательских работ по исследованию понизителей вязкости буровых растворов

№	Вид работ	Исполнит.	Т _к , кал. дни	Продолжительность выполнения работ			
				февраль	март	апрель	май
1	Определение направления исследования (02.02.18-14.02.18)	Руков.	13	[Black bar]			
2	Подбор литературных источников и их изучение (15.02.18-03.03.18)	Магистр.	17	[Yellow bar]			
3	Календарное планирование работ (04.03.18-05.03.18)	Руков., Магистр	2		[Yellow bar]		
4	Составление литературного обзора (06.03.18-30.03.18)	Магистр	25		[Yellow bar]		
5	Проведение экспериментальных исследований в лабораторных условиях (31.03.18-27.04.18)	Магистр., аспирант	28			[Yellow bar] [Blue bar]	
6	Оценка результатов исследования и формулировка выводов (28.04.18-7.05.18)	Руков., Магистр,	10			[Yellow bar]	[Blue bar] [Black bar]
7	Написание магистерской диссертации (8.05.18-25.05.18)	Магистр	18				[Yellow bar]

 – руководитель;  – магистрант;  – аспирант.

4.4.4 Расчет материальных затрат научно-исследовательского проекта

Величина расходов, затраченных на приобретение реагентов, используемых при исследовании фильтрационных свойств бурового раствора, рассчитывается по формуле:

$$Z_M = (1 + k_T) \cdot \sum_{i=1}^m C_i \cdot N_{\text{РАСХ}i},$$

где m – кол-во видов материальных ресурсов, применяемых в процессе выполнения научного исследования;

$N_{\text{РАСХ}i}$ – кол-во материальных ресурсов i -го вида, требуемых для выполнения научного исследования (шт.);

C_i – стоимость единицы i -го потребляемого материального ресурса (руб./шт.);

k_T – коэффициент для учёта транспортно-заготовительных расходов. Коэффициент k_T , описывающий транспортные расходы на доставку материалов принимается минимальным, равным 15% (т.е. $k_T = 0,15$) от самой стоимости этих материалов. Минимальный уровень стоимости доставки объясняется тем, что все составляющие бурового раствора поставляются местными компаниями и лицами.

Все рассчитанные материальные затраты, необходимые для исследования понизителей вязкости, представлены в таблице 15.

Таблица 15 – Рассчитанные материальные затраты

Наименование	Ед. изм.	Кол-во	Цена, руб.
Термрас	Кг	1	260
Поурас ELV	Кг	1	320
СМС LV	Кг	1	160
РАС LV	Кг	1	190
СМС	Кг	1	50
ПБМБ	Кг	5	100
NaCL	Кг	0,5	46
CaCL ₂	Кг	1	28
NaOH	Кг	0,2	56
Ксантановая смола	Кг	0,5	90
Мраморная крошка	Кг	2	10
Суммарная стоимость			1310
Итого, с учетом транспортных расходов (15% от суммарной стоимости материалов)			1506,5

Таким образом, стоимость приобретения реагентов для исследования фильтрационных свойств буровых растворов составила 1506,5 руб.

4.4.5 Расчет затрат на специальные оборудования и компоненты для проведения научных исследования и экспериментальных работ

Затраты на специальное оборудование не требуются, поскольку данное исследование проводится в испытательной научно-инновационной лаборатории «Буровые промывочные и тампонажные растворы» Томского политехнического университета.

4.4.6 Затраты по основной заработной плате

Время, отведенное на проведение научно-технического исследования, представлено в таблице 16. Руководитель оказывает информационную поддержку при проведении научных исследований каждый свой рабочий день, что следует учитывать при расчете заработной платы.

Таблица 16 – Продолжительность работ каждого исполнителя при проведении исследований

Показатели рабочего времени		Руководитель	Аспирант	Магистрант
Календарное количество дней	с 02.02 по 25.05 2018 г.	113		
Количество нерабочих дней – выходные + праздничные дни	с 02.02 по 25.05 2018 г.	20	25	
Продолжительность работ, выполняемых научно-техническим работником в период с 02.02.2018 по 25.05 2018 г., раб. дн.		93	38	88

Перед тем, как рассчитать основную заработную плату работников, задействованных в научно-техническом исследовании, требуется подсчитать их месячный должностной оклад. В данном проекте такими работниками являются руководитель, аспирант и дипломник.

Расчет месячного должностного оклада исполнителя производится по формуле:

$$Z_m = Z_{tc} \cdot (1 + k_{пр} + k_d) \cdot k_p,$$

где Z_{tc} – заработная плата согласно тарифной ставки, руб.;

$k_{пр}$ – премиальный коэфф., принимается 0,3;

k_d – коэфф. доплат и надбавок, принимается 0,2;

k_p – районный коэфф. к заработной плате, $k_p = 1,3$ (для г. Томска).

Таблица 17 – Рассчитанные должностные месячные оклады

Исполнители	З_{гс}, руб.	З_м, руб
Руководитель	15090	29425
Аспирант	11280	21996
Дипломник	0	0

Среднедневную заработную плату определяем по следующей формуле:

$$Z_{\text{дн}} = \frac{Z_{\text{м}} \cdot M}{F_{\text{д}}},$$

где $Z_{\text{м}}$ – месячный должностной оклад исполнителя, руб.;

M – количество месяцев работы без отпуска в течение года (при отпуске в 24 раб. дня $M = 11,2$ мес, 5-дн. раб. неделя; при отпуске в 48 раб. дней $M = 10,4$ мес, 6-дн. раб. неделя);

$F_{\text{д}}$ – действительный годовой фонд рабочего времени исполнителей, раб. дн. (таблица 14).

Годовой фонд рабочего времени научно-технического персонала представлен в таблице 18.

Таблица 18 – Годовой фонд рабочего времени научно-технического персонала в 2018 г.

Показатели рабочего времени	Руководитель	Аспирант	Магистрант
Календарное количество дней	365		
Количество нерабочих дней – выходные + праздничные дни	98	118	118
Потери рабочего времени, дни			
– отпуск	48	24	24
– невыходы по болезни	18	16	12
Действительный годовой фонд рабочего времени, дни	201	207	211

Произведя расчет по формуле 8 с учетом годового фонда рабочего времени, получим среднедневную заработную плату для каждого рабочего (таблица 19).

Таблица 19 – Среднедневная заработная плата исполнителей научно-исследовательского проекта

Исполнитель	Руководитель	Аспирант	Магистрант
Среднедневная ЗП, руб.	1522	1190	0

Расчет основной заработной платы выполняется по формуле:

$$З_{\text{осн}} = З_{\text{дн}} \cdot T_p,$$

где $З_{\text{осн}}$ – основная заработная плата одного работника;

T_p – продолжительность работ, выполняемых научно-техническим работником, раб. дн.;

$З_{\text{дн}}$ – среднедневная заработная плата работника, руб.

Произведя расчет по этой формуле с учетом продолжительности работ для каждого научно-технического работника, получим основную заработную плату работника за период с 02.02.2018 по 25.05.2018 г.

Таблица 20 – Основная заработная плата для научно-технического персонала за период с 02.02.2018 по 25.05.2018 г

Исполнитель	Руководитель	Аспирант	Магистрант
Основная ЗП, руб.	141546	45220	0

Общие затраты на основную заработную плату научно-технического персонала, непосредственно участвующего в проводимых работах, составляют 186766 руб. (сто восемьдесят шесть тысяч семьсот шестьдесят шесть рублей).

4.4.7 Отчисления в государственные внебюджетные фонды

Данная статья расходов отражает обязательные отчисления по установленным законодательством РФ нормам в Фонд социального страхования (ФСС), Пенсионный фонд России (ПФР) и Федеральный фонд обязательного медицинского страхования (ФФОМС) от затрат на оплату труда работников.

Величина отчислений во внебюджетные фонды определяется исходя из следующей формулы:

$$З_{\text{внеб}} = k_{\text{внеб}} \cdot (З_{\text{осн}} + З_{\text{доп}})$$

где $k_{\text{внеб}}$ – коэффициент отчислений на уплату во внебюджетные фонды (пенсионный фонд, фонд обязательного медицинского страхования и пр.).

На основании пункта 1.1. ст. 284 Налогового кодекса РФ для учреждений, осуществляющих образовательную и научную деятельность по хозяйственному договору, в 2017 году введена ставка – 30, 2% [120].

Таблица 21 – Размер обязательных отчислений страховых взносов

Вид затрат	Руководитель	Аспирант	Магистрант
Основная ЗП, руб.	141546	45220	0
Единоразовые выплаты, руб.	0	0	0
Размер страховых взносов, руб.	42746,9	13656,4	0
Суммарные страховые взносы для всего персонала составили			56403,3

4.4.8 Накладные расходы

Величина накладных затрат обуславливается расходами, не попавшими в предыдущие статьи расходов, такие как ксерокопирование и печать материалов исследований, оплата услуг связи, электроэнергии и т.д. Она рассчитывается согласно формуле:

$$Z_{\text{накл}} = k_{\text{пр}} \cdot \sum_5^1 Z_i$$

где $k_{\text{пр}}$ – коэфф., учитывающий накладные расходы.

Величина коэффициента накладных расходов принимается в размере 16% (т.е. 0,16).

$$Z_{\text{накл}} = 0,16 \times (186766 + 56403,3 + 1506,5) = 39148,1 \text{ руб.}$$

4.4.9 Формирование бюджета научно-исследовательского проекта

Величина бюджета на разработку научно-исследовательской продукции является нижним пределом по уровню затрат, который защищается научной организацией при формировании договора с заказчиком.

Бюджет включает в себя учет всех ранее рассчитанных необходимых затрат для проведения научных исследований и получения, в конечном итоге, продукта, который и является целью работы.

Таблица 22 – Перечень работ и их стоимость, относящихся к НТИ

Наименование статьи	Сумма, тыс. руб.	Примечание
1. Материальные затраты НТИ	1,51	Пункт 4.2.4
2. Затраты на специальные оборудования и компоненты	0	Пункт 4.2.5
3. Затраты по основной заработной плате	186,76	Пункт 4.2.6
4. Затраты по дополнительной заработной плате	0	
5. Отчисления во внебюджетные фонды	56,4	Пункт 4.2.7
6. Накладные расходы (16% от суммы расходов, рассчитанных в пунктах 7.1 – 7.5)	39,15	Пункт 4.2.8
7. Итоговая величина затрат	283,82	Сумма ст. 4.2.4-4.2.8

Бюджетный фонд, сформированный для проведения научно-исследовательской работы по исследованию понизителей вязкости буровых растворов составил 283,82 тыс. руб.

5 СОЦИАЛЬНАЯ ОТВЕТСТВЕННОСТЬ

Целью магистерской диссертации является исследование понизителей вязкости в современных системах буровых растворов. В данном разделе магистерской диссертации производится анализ возможных опасных и вредных факторов при применении объекта исследования и при работе с понизителями вязкости в лабораторных условиях.

В качестве работника рассматривается лаборант, рабочее место – лаборатория буровых растворов.

В процессе проведения научного исследования лаборант производит экспериментальные исследования, осуществляет сбор и обработку материалов в соответствии с утвержденной методикой работы, производит подготовку, регулировку применяемых приборов, согласно инструкциям по эксплуатации.

Объектами исследования являются системы полимер-глинистых, минерализованных полимер-глинистых и биополимерных буровых растворов на водной основе, содержащих понизители фильтрации на основе карбоксиметилированной целлюлозы и крахмала. Среди применяемых реагентов: NaOH (каустическая сода), ПБМБ (глинопорошок бентонитовый), NaCl (хлорид натрия), ксантановая смола (ксантановая камедь), KCl (хлорид калия), мраморная крошка, СМС LV (карбоксиметилцеллюлоза), Polypac ELV (полианионная целлюлоза), Тертрапс (карбоксиметилкрахмал).

Цель данного раздела – обеспечение производственной безопасности работника и охрана окружающей среды.

5.1 Анализ вредных и опасных факторов, создаваемых объектом исследования в производственных условиях

Объекты исследования – системы полимер-глинистых, минерализованных полимер-глинистых и биополимерных буровых растворов на водной основе. Работа с данными буровыми растворами не оказывает негативного воздействия на человека.

5.2 Вредные и опасные факторы, возникающие в лабораторном помещении при проведении исследований

По ГОСТ 12.0.003-74 [121] выделяются вредные и опасные факторы производственной среды, представленные в таблице 23.

Таблица 23 – Опасные и вредные факторы, возникающие в процессе исследований понизителей фильтрации на основе карбоксиметилкрахмала и целлюлозы в лаборатории буровых растворов

Источник фактора, наименование видов работ	Факторы (по ГОСТ 12.0.003-74)		Нормативные документы
	Вредные	Опасные	
1. Приготовление (замешивание) моделей полимерных растворов. 2. Термическое воздействие на модели растворов.	1. Недостаток естественного света. 2. Недостаточная освещенность рабочей зоны. 3. Пониженная влажность воздуха. 4. Пониженная температура воздуха.	1. Электрический ток. 2. Движущейся машины и механизмы производственного оборудования 3. Высокая температура поверхности оборудования.	ГН 2.2.5.1313-03 [31] СанПиН 2.2.1/2.1.1.1278-03 [32] ГОСТ 12.1.038-82 [34] ГОСТ Р 12.1.019-2009 [42] СанПиН 2.2.4.548–96 [43] ГОСТ 12.2.003-91 [46]

5.2.1 Анализ вредных производственных факторов и обоснование мероприятий по их устранению

Отклонение показателей микроклимата в помещении

Показатели микроклимата должны обеспечивать сохранение теплового баланса человека с окружающей средой и поддержание оптимального или допустимого теплового состояния организма.

Показателями, характеризующими микроклимат в производственных помещениях, являются:

- температура воздуха;
- температура поверхностей;
- относительная влажность воздуха;
- скорость движения воздуха;
- интенсивность теплового облучения.

Оптимальные микроклиматические условия установлены по критериям оптимального теплового и функционального состояния человека. Они обеспечивают общее и локальное ощущение теплового комфорта в течение 8-часовой рабочей смены при минимальном напряжении механизмов терморегуляции, не вызывают отклонений в состоянии здоровья, создают предпосылки для высокого уровня работоспособности и являются предпочтительными на рабочих местах.

Оптимальные параметры микроклимата согласно СанПиН 2.2.4.548-96 [122] на рабочих местах должны соответствовать величинам, приведенным в таблице 24, допустимые в таблице 25, применительно к выполнению работ различных категорий в холодный и теплый периоды года.

Перепады температуры воздуха по высоте и по горизонтали, а также изменения температуры воздуха в течение смены при обеспечении оптимальных величин микроклимата на рабочих местах не должны превышать 2°C и выходить за пределы величин.

Таблица 24 – Оптимальные величины показателей микроклимата на рабочих местах производственных помещений

Период года	Категория работ по уровню энергозатрат, Вт	Температура воздуха, °С	Температура поверхностей, °С	Относ. влажность воздуха, %	Скорость движения воздуха, м/с
Холодный	Іб (140-174)	21-23	20-24	60-40	0,1
Теплый	Іб (140-174)	22-24	21-25	60-40	0,1

Допустимые микроклиматические условия установлены по критериям допустимого теплового и функционального состояния человека на период 8-часовой рабочей смены. Они не вызывают повреждений или нарушений состояния здоровья, но могут приводить к возникновению общих и локальных ощущений теплового дискомфорта, напряжению механизмов терморегуляции, ухудшению самочувствия и понижению работоспособности.

Допустимые величины показателей микроклимата на рабочих местах должны соответствовать значениям, приведенным в таблице 22 применительно к выполнению работ различных категорий в холодный и теплый периоды года.

В качестве категории работ выбрана категория Іб, к которой относятся работы с интенсивностью энергозатрат 121-150 ккал/ч (140-174 Вт), которые сопровождаются некоторыми физическими напряжениями и производятся сидя, стоя или связанные с ходьбой.

Помещение аудитории не оборудовано системами кондиционирования или вентиляции, воздухообмен в нем обеспечивается путем естественного проветривания помещения (открытие окон) на основании субъективных ощущений персонала. Вследствие этого температура в помещении неравномерно колеблется в пределах от 20 до 25 °С, влажность от 30 до 60 %. В лаборатории имеется различное оборудование, в том числе и нагревательного действия (печь), и, при ее применении, возможен нагрев воздуха в лаборатории

и снижение влажности. Из таблиц 24, 25 можем сделать вывод, что рабочее место находится в диапазоне допустимых величин показателей микроклимата для работы.

Таблица 25 – Допустимые величины показателей микроклимата в лаборатории

Период года	Категория работ по уровню энергозатрат, Вт	Температура воздуха, °С		Температура поверхностей, °С	Относительная влажность воздуха, %	Скорость движения воздуха, м/с	
		Диапазон ниже оптимальных величин	Диапазон выше оптимальных величин			температур воздуха ниже оптимальных	температур воздуха выше оптимальных
Холодный	Іб (140-174)	19,0-20,9	23,1-24,0	18,0-25,0	15-75	0,1	0,2
Теплый	Іб (140-174)	20,0-21,9	24,1-28,0	19,0-29,0	15-75	0,1	0,3

Для соблюдения и поддержания оптимальных показателей микроклимата необходимо использовать систему кондиционирования, увлажнитель воздуха.

Недостаточная освещенность рабочей зоны

Нерациональная расстановка рабочих столов в лаборатории может привести к тому, что в рабочей зоне будет пониженная естественная освещенность. Также возможен вариант, когда лаборатория находится в помещении без окон. Негативно скажется и недостаточное количество источников искусственного освещения рабочего места лаборанта.

Несовершенное освещение оказывает воздействие на функционирование зрительного аппарата, то есть определяет зрительную работоспособность. Также оказывается влияние на психику человека, его эмоциональное состояние. В результате прилагаемых усилий для опознания четких или сомнительных световых сигналов происходит усталость центральной нервной системы. Люди могут ощущать усталость глаз и переутомление, работая при освещении низкого уровня, что приводит к снижению работоспособности. В некоторых случаях это приводит к головным болям.

Нормативы искусственного, естественного и смешанного типов освещений согласно СанПиН 2.2.1/2.1.1.1278-03 [123] представлены в таблице 26.

Таблица 26 – Нормы освещения для аналитической лаборатории

Помещение	Рабочая поверхность и плоскость нормирования КЕО и освещенности и высота плоскости над полом, м	Естественное освещение	Совмещенное освещение	Искусственное освещение						
		КЕО, %		КЕО, %		Освещенность, лк			Показатель дискомфорта (не более)	Коэффициент пульсации освещенности, % (не более)
		При верхнем или комбинированном освещении	При боковом освещении	При верхнем или комбинированном освещении	При боковом освещении	При комбинированном освещении	При общем освещении			
				Всего	От общего	При общем освещении				
Аналитическая лаборатория	$\Gamma^* - 0,8$	4,0	1,5	2,4	0,9	600	400	500	40	10

Примечание: Γ^* – горизонтальная плоскость. Коэффициент естественной освещенности (КЕО) представляет собой выраженное в процентах отношение освещенности в данной точке помещения к одновременной освещенности точки, находящейся на горизонтальной плоскости вне помещения и освещенной рассеянным светом всего небосвода.

Значения естественного и искусственного освещений необходимо довести до регламентных значений согласно СанПиН 2.2.1/2.1.1.1278-03 [123]. Так как в лаборатории окна находятся только на одной стороне, то в помещении необходимо произвести планировку мебели таким образом, чтобы ни один из элементов лабораторной мебели не создавал тень для любой из рабочих зон. Лаборатория буровых растворов оборудована светильниками «Армстронг», каждый из которых содержит по 4 электролюминесцентные лампы. Каждый светильник имеет световой поток равные 5200 Лм. Все 6 светильников создают благоприятную для работы освещенность рабочей зоны.

5.2.2 Анализ опасных производственных факторов и обоснование мероприятий по их устранению

Электрический ток

Опасность поражения электрическим током несут все электрические приборы, подключенные к сети (вискозиметры, мешалки, печь). Это может произойти либо при повреждении изоляции токоведущих проводов или частей оборудования, либо при отсутствующем заземлении оборудования.

Ток в теле человека оказывает термическое, электролитическое и биологическое действие. Термическое воздействие выражается в ожогах, нагреве и повреждении капилляров, сосудов и вен. Электролитическое воздействие выражается в разложении крови и нарушении её состава. Биологическое воздействие выражается в нервных судорогах и раздражении тканей [124].

Значения напряжений прикосновения и токов при нормальном (неаварийном) режиме электроустановки согласно ГОСТ 12.1.038-82 [125] имеют следующие значения (не более):

- переменный ток 50 Гц: напряжение – 2В, сила тока – 0,3 мА;
- постоянный ток: напряжение – 8В, сила тока – 1мА.

Согласно ПУЭ [126] по классификации помещений по опасности поражения людей электрическим током лаборатория относится к помещениям без повышенной опасности, поскольку отсутствуют условия, которые бы создавали повышенную или особую опасность (влажность воздуха не превышает 75%; полы керамические нетокопроводящие; отсутствие возможности одновременного прикосновения человека к имеющим соединение с землей металлоконструкциям зданий, технологическим аппаратам, механизмам и т.п., с одной стороны, и к металлическим корпусам электрооборудования – с другой; напряжение менее 380 В переменного и 440 В постоянного тока).

Для исключения поражения электрическим током согласно ГОСТ Р 12.1.019-2009 [127] в качестве коллективных средств защиты необходимо применить усиленную изоляцию токоведущих частей электрооборудования. Также по всей лаборатории обязательно к применению защитное заземление всех электроустановок. Для обеспечения защиты от поражения электрическим током при прикосновении к металлическим нетоковедущим частям, которые могут оказаться под напряжением в результате повреждения изоляции, необходимо применять диэлектрические перчатки (поскольку все электрооборудование в лаборатории является настольным и касание электроустановок возможно только руками, проводов на полу в зоне перемещения лаборанта нет).

Движущиеся машины и механизмы производственного оборудования

Данный фактор возникает при работе с верхнеприводными мешалками, так как их вращающиеся части не закрыты защитными кожухами (не предусмотрено конструкцией) по ГОСТ 12.2.003-91 [128].

Меры безопасности, в большинстве, сводятся к соблюдению техники безопасности при работе в лаборатории.

Верхнеприводную мешалку, вискозиметр, вальцовую печь запрещается применять не по назначению, а также использовать их в неисправном состоянии. В процессе работы необходимо использовать средства индивидуальной защиты (перчатки, очки защитные, лабораторный халат) [129].

Ожоги

Так как существует риск получения ожогов из-за высокой температуры поверхностей при эксплуатации вальцовой печи (допустимая температура поверхностей представлена в таблице 24, согласно [122]), должны быть приняты меры, недопускающие эксплуатацию печи без использования термостойких рукавиц [129].

5.3 Экологическая безопасность

5.3.1 Анализ влияния объекта исследования на окружающую среду

Согласно ГОСТ 17.1.3.06-82 [130] к перечню источников загрязнения подземных вод относятся буровые скважины и другие горные выработки. Объектами данного научного исследования являются системы полимер-глинистых, минерализованных полимер-глинистых и биополимерных буровых растворов на водной основе, содержащих понизители фильтрации на основе карбоксиметилированной целлюлозы и крахмала. В зависимости от рецептур растворов применяются следующие компоненты: NaOH (каустическая сода), ПБМБ (глинопорошок бентонитовый), NaCl (хлорид натрия), ксантановая смола (ксантановая камедь), KCl (хлорид калия), мраморная крошка, СМС LV (карбоксиметилцеллюлоза), Polyrac ELV (полианионная целлюлоза), КМК (карбоксиметилкрахмал). Компоненты на основе полисахаридов (ксантан, КМК, КМЦ) являются биоразлагаемыми, глинопорошок, соли калия и натрия, низкая концентрация NaOH 0,05% (ПДК не регламентируется в [130]) не причиняют вреда окружающей среде.

Во время бурения буровой раствор обогащается шламом, нефтепродуктами, здесь появляется опасность загрязнения окружающей среды. Существуют два способа бурения – амбарный и безамбарный. В первом случае буровые отходы размещаются в специальных шламовых амбарах, снабженных противотеплоизоляционным экраном, предотвращающим проникновение опасных

веществ в грунтовые воды. В общем случае процесс ликвидации шламовых амбаров выглядит следующим образом:

- снятие нефтяной пленки с поверхности;
- очистка жидкой фазы отходов от нефти;
- доочистка жидкой составляющей отходов;
- обезвоживание бурового шлама;
- утилизация бурового шлама (обезвреживание и переработка).

Понятие безамбарное бурение подразумевает систему с высокой степенью очистки буровых растворов, которая удовлетворяет экологическим требованиям благодаря избеганию сбросов жидких и твердых отходов в окружающую среду, при этом применяется специальное оборудование и технология.

Согласно [131] в целях защиты подземных вод от загрязнения при бурении скважин необходимо предусмотреть меры по предупреждению затрубных перетоков в водоносные горизонты, обваловку устьев скважин; химические реагенты для приготовления буровых растворов должны находиться под навесом на гидроизоляционных настилах, емкости для буровых растворов и шламовые амбары должны быть гидроизолированы.

5.3.2 Анализ влияния процесса исследования на окружающую среду

Как и любые отходы промышленности, отходы лабораторных исследований могут оказывать значительное отрицательное влияние на все компоненты природной среды – биосферу, атмосферу, гидросферу и литосферу. Под воздействием отходов разрушаются и гибнут флора и фауна, происходит загрязнение воздуха, почвы и воды. При этом в природе возникают не свойственные ей негативные явления. Примерами могут служить кислотные осадки в атмосфере, возникающий парниковый эффект, разрушение озонового слоя, нарушение кислотности почв и другие явления. Все это значительно снижает качество окружающей среды и негативно влияет на здоровье населения.

Воздействие на атмосферу происходит при вытягивании химических испарений через вытяжную вентиляцию. Однако стоит отметить, что объемы реагентов, применяемых при одном эксперименте, генерируют незначительное количество вредных газов/ аэрозолей. Величины предельно допустимых концентраций регламентируются [132] и, для применяемых при проведении исследований веществ, приведены в таблице 28.

Таблица 27 – ПДК вредных веществ в воздухе рабочей зоны

Наименование вещества	№ CAS	Величина ПДК, мг/м ³	Преимуществ. агр. состояние	Класс опасности
Натрий хлорид	7647-14-5	5	a	3
Калий хлорид	7447-40-7	5	a	3
Натрий карбоксиметилцеллюлоза	–	10	a	3
Щелочи едкие (в пересчете на гидроксид натрия)	–	0,5	a	2

Модели буровых растворов утилизируются через систему водоотведения и канализации, воздействие на гидросферу характеризуется качеством обработки стоков городскими очистными сооружениями.

Воздействие на литосферу может быть также оценено качеством обработки стоков, после очистки вода попадает в окружающую среду.

5.3.3 Обоснование мероприятий по защите окружающей среды

При выполнении опытов следует соблюдать инструкции и правила техники безопасности, производственной санитарии и пожарной безопасности, разработанные для данной лаборатории.

Поскольку концентрации генерируемых газов не большие, то достаточным методом защиты атмосферного воздуха будет рассеивание очищенных газов в атмосферном воздухе благодаря вытяжной вентиляции. Для очистки от возможных механических примесей можно применить угольный фильтр в канале вытяжной вентиляции (рисунок 10).



Рисунок 10 – Угольный фильтр «Клевер» для вытяжной вентиляции для очистки воздуха от механических примесей

Для защиты гидросферы в условиях лаборатории необходимо применение устройств с физико-химическими методами очистки. Широко распространена адсорбционная технология с применением активированных углей, которая позволяет получать остаточные концентрации основных загрязняющих веществ ниже нормативных значений. Также необходимы процессы флотации и ионного обмена. Поскольку площади помещения лаборатории недостаточно для установки полноценных очистных сооружений, то достаточным будет заключение договора с предприятием, занимающимся очисткой сточных вод. Предполагается установка емкости объемом суточного потребления воды в подвальном помещении, куда будут поступать стоки из лаборатории. Оттуда стоки будут забираться специальной машиной для проведения очистки сточных вод от химикатов и загрязнений.

5.4 Безопасность в чрезвычайных ситуациях

5.4.1 Анализ вероятных ЧС, инициируемых объектом исследования

Объектом научного исследования являются системы полимер-глинистых, минерализованных полимер-глинистых и биополимерных буровых растворов на водной основе, содержащие понизители фильтрации на основе полисахаридов. Чрезвычайные ситуации, инициируемые объектом исследования, отсутствуют.

5.4.2 Анализ вероятных ЧС, возникающих в лаборатории при проведении исследований и обоснование мероприятий по их предотвращению

К возможным ЧС в лаборатории можно отнести пожар. Данная ситуация может возникнуть в случае короткого замыкания электропроводки либо при неисправности электроприборов. Также возникновение пожара возможно при неправильной эксплуатации печи. Стандарты и требования по пожарной безопасности установлены ГОСТ 12.1.004-91 [133].

Согласно НПБ 105-03 [134] исследовательскую лабораторию можно отнести к категории помещения В-4 «пожароопасные», так как в ней находятся твердые горючие и трудногорючие вещества и материалы (деревянная мебель, бумага и прочее).

Для предупреждения проявления вышеописанной чрезвычайной ситуации необходимо проведение организационных, технических, эксплуатационных и режимных мероприятий по пожарной профилактике.

К организационным мероприятиям относится проведение противопожарного инструктажа раз в год. Необходимо знать план эвакуации на случай ЧС (рисунок 11).



Рисунок 11 – План эвакуации при пожаре

Ежедневно рабочие места должны очищаться от горючих отходов исследований. Работы, связанные с выделением токсичных веществ, должны производиться только в исправных вытяжных шкафах. Сотрудники лаборатории должны знать места расположения средств пожаротушения и уметь их применить при возникновении пожара. В лаборатории запрещается:

- загромождать проход, а также проход к средствам пожаротушения;
- мыть полы с использованием горючих жидкостей;
- оставлять в рабочей зоне бумагу и ветошь;
- хранить в помещении лаборатории любые вещества с неизвестными пожароопасными свойствами;
- пользоваться электронагревательными приборами с открытой спиралью;
- при включенных электронагревательных приборах убирать случайно пролитые горючие жидкости.

Технические мероприятия предполагают монтаж и эксплуатацию электроустановок в соответствии с правилами устройства электроустановок [126]. Обязательным является наличие противопожарной сигнализации, которая при срабатывании осуществит оперативное оповещение людей о необходимости эвакуации. Лаборатория должна быть оборудована такими противопожарными средствами, как огнетушители. Углекислотные огнетушители ОУ-2 предназначены для тушения загораний различных веществ, за исключением тех, горение которых происходит без доступа воздуха, а также электроустановок, находящихся под напряжением до 1000В. Порошковые огнетушители ОП-10 предназначены для тушения нефтепродуктов, электроустановок, находящихся под напряжением до 1000В.

К режимным мероприятиям относятся запрет курения в лаборатории.

Эксплуатационные мероприятия заключаются в том, что при обнаружении дефектов в изоляции приборов, неисправности пускателей, вилок, розеток, а также заземления следует оперативно уведомить об этом ответственное лицо за противопожарное состояние лаборатории. Все неисправности, касающиеся электрооборудования, должны устраняться исключительно специалистом-энергетиком. Запрещается ремонтировать и переносить включенные электрооборудование, находящееся под напряжением.

Порядок действий в случае возникновения ЧС:

- выключить электрооборудование;
- отключить вентиляцию;
- немедленно сообщить о случившемся по телефону в пожарную охрану – 01, 101, 112 (необходимо сообщить адрес объекта, место возникновения пожара, свою фамилию);
- сообщить по телефону заведующему лабораторией и охране корпуса №19;
- при необходимости отключить электроэнергию;
- принять меры по ликвидации очага возгорания при помощи первичных средств пожаротушения;
- при необходимости удалить с места возгорания горючие вещества и материалы [135].

5.5 Правовые и организационные вопросы обеспечения безопасности

5.5.1 Специальные правовые нормы трудового законодательства, характерные для рабочей зоны исследователя

На должность лаборанта назначается лицо, имеющее среднее профессиональное образование без стажа работы или начальное

профессиональное образование со стажем работы по специальности не менее 2 лет.

Лаборант должен знать:

- справочные и нормативные материалы по тематике выполняемой работы;
- методы проведения исследований;
- оборудование лаборатории и правила его эксплуатации;
- правила и нормы охраны труда, техники безопасности, основы трудового законодательства Российской Федерации, производственной санитарии и противопожарной защиты.

При приеме на работу работником обязательно должен быть пройден вводный инструктаж. Для получения допуска к самостоятельной работе работник должен освоить:

- проверку знаний инструкции по охране труда;
- первичный инструктаж на рабочем месте;
- действующую инструкцию по оказанию первой помощи пострадавшим в связи с несчастными случаями;
- инструктаж по применению средств защиты, необходимых для безопасного выполнения работ.

Лаборант должен оказать первую помощь пострадавшему при несчастном случае до прибытия медицинского персонала. Если несчастный случай произошел с самим лаборантом, то в зависимости от тяжести травмы он должен обратиться за медицинской помощью в здравпункт или сам себе оказать первую помощь. Каждый работник лаборатории должен уметь пользоваться аптечкой и знать ее местоположение.

Лаборант должен сообщать своему непосредственному руководителю об обнаруженных неисправных приспособлениях, инструменте и средствах защиты.

Согласно отраслевым нормам лаборанту химической лаборатории бесплатно должны выдаваться следующие средства индивидуальной защиты:

- халат хлопчатобумажный (на 12 мес);
- перчатки резиновые и трикотажные (на 1 мес);
- фартук прорезиненный (на 6 мес);
- сапоги резиновые (на 12 мес);
- очки защитные (до износа);
- респиратор (до износа).

Срок носки спецодежды должен удваиваться при выдаче двойного сменного комплекта.

Условия труда в лаборатории являются допустимыми (2 класс), при которых на работника воздействуют вредные и (или) опасные производственные факторы, при этом уровни воздействия не превышают уровни, установленные гигиеническими нормативами условий труда, а измененное функциональное состояние организма работника восстанавливается во время регламентированного отдыха или к началу следующего рабочего дня (смены) [136].

При допустимых условиях труда (2 класс) повышения оплаты труда по сравнению с нормальными условиями труда не производится, дополнительный отпуск «за вредность» не предоставляется, сокращения рабочего времени не производится (статьи 92, 117, 147, 219 ТК РФ [137]).

Лаборант химической лаборатории перед началом работы должен:

- спецодежду привести в порядок, волосы убрать под плотно облегающий головной убор;
- проверить исправность приточно-вытяжной вентиляции;
- проверить работоспособность освещения рабочего места;
- убедиться в исправности электроприборов на рабочем месте и их заземления;
- проверить наличие четких надписей на бутылках с реактивами;
- проверить наличие и целостность стеклянной посуды, бюреток, пипеток, достаточность реактивов и реагентов [138].

5.5.2 Организационные мероприятия при компоновке рабочей зоны исследователя

В химической лаборатории должно быть энергоснабжение, подводка холодной и горячей воды. Все электрооборудование должно быть заземлено.

Разводка коммуникаций к переносным приборам и нестационарному оборудованию должна проводиться открыто при помощи гибких проводов и шлангов, укрепленных на металлических трубопроводах зажимами.

Электроосвещение помещения и вытяжных шкафов должно быть выполнено во взрывобезопасном исполнении. Выключатели устанавливаются вне вытяжных шкафов.

Помещение лаборатории должно быть оборудовано системами локального удаления воздуха из вытяжных шкафов или отдельных приборов и оборудования помимо общей приточно-вытяжной вентиляции.

Рабочие столы и вытяжные шкафы для работы с химически активными веществами (кислотами, щелочами и др.) должны быть покрыты материалами, стойкими к агрессивной химической среде, и иметь бортики, предотвращающие стекание жидкости на пол.

Вытяжные шкафы, в которых происходит выделением вредных и горючих паров и газов при проведении работ, должны быть оборудованы верхними и нижними отсосами воздуха. Для обеспечения тяги дверцы вытяжных шкафов следует держать закрытыми с небольшим зазором внизу во время работ.

Металлические шкафы для хранения химических веществ должны быть зарыты на ключ и опечатаны.

Входящие в конструкцию производственного оборудования специальные технические и санитарно-технические средства (ограждения, экраны, вентиляторы и др.), обеспечивающие устранение или снижение уровней опасных и вредных производственных факторов до допустимых значений, не должны затруднять выполнение трудовых действий [135].

Список литературы

- 1 Технология бурения нефтяных и газовых скважин: учебник для вузов; в 5-ти т.; под общ.ред. В. П. Овчинникова. - Тюмень: ТюмГНГУ, 2014. Т.3. - 418.
- 2 Резниченко, И. Н. Приготовление, обработка и очистка буровых растворов / И.Н. Резниченко. - М.: Недра, 1982. - 257 с.
- 3 Роджерс, В. Ф. Промывочные жидкости для бурения нефтяных скважин / В.Ф. Роджерс; пер. с англ. - М.: Гостоптехиздат, 1960. - 315 с.
- 4 Кудайкулова, Г.А. Буровые глинистые растворы: учебное пособие / Г.А. Кудайкулова. - Алматы: КазНТУ, 2003. - 137 с.
- 5 Полинг, Л. Природа химической связи /Л. Полинг. - М: Изд-во ин. лит., 1947.- 248 с.
- 6 Городнов, В.Д. Химические реагенты и термосолеустойчивые буровые растворы / В. Д. Городнов, И. М. Тимохин, И. Н. Тесленко, П.И. Колесников и др. - Ташкент, 1977. - 201 с.
- 7 Городнов, В.Д. Физико-химические методы предупреждений осложнений в бурении /В.Д. Городнов; 2-е изд., перераб. и доп. - М.: Недра, 1984. - 225 с.
- 8 Рязанов, Я.А. Энциклопедия по буровым растворам / Я.А. Рязанов. - М.: Недра, 2004. - 215 с.
- 9 Андерсон, Б.А. Полимерные буровые растворы за рубежом / Б.А. Андерсон, А.У. Шарипов, К.Л. Минхайров // Бурение: обзор. информ. / ВНИИЭНГ. - М., 1980.
- 10 Кистер, Э.Г. Химическая обработка буровых растворов / Э.Г. Кистер. - М.: Недра, 1972. - 392 с.
- 11 Паус, К.Ф. Буровые растворы / К.Ф. Паус. - М.: Недра, 1973. - 303 с.
- 12 Сидоров, Н.А. Полимерные буровые растворы / Н.А. Сидоров, Л.П. Вахрушев, И.А. Сибирко, Г. В. Шишкова // Техника и технология бурения скважин: сб.ст. - М., 1998. - №18. - С. 36-39.
- 13 Царевич, К.А. Глинистые растворы в бурении / К. А. Царевич, Р.И. Шищенко, В.Д. Бакланов. - Л.: ОНТИ, 1935. - 287 с.
- 14 Ангелопуло, О.К. Буровые растворы, используемые при разбуривании солевых отложений в глубоких скважинах / О. К. Ангелопуло, Б.Н. Хахаев, Н.А. Сидоров. - М.: Недра, 1978. - 72 с.
- 15 Басаргин, Ю.М. Осложнения и аварии при бурении нефтяных и газовых скважин / Ю.М. Басаргин, А.И. Булатов, Ю.М. Проселков. - М.: Недра, 2000. - 237 с.
- 16 Ангелопуло, О.К. Буровые растворы для осложненных условий / О.К. Ангелопуло, В.М. Подгорнов, В.Э. Аваков. - М.: Недра, 1988. - 189 с.
- 17 Булатов, А.И. Технология промывки скважин / А.И. Булатов, Ю.М. Проселков, В.И. Рябченко. - М.: Недра, 1981. - 256 с.

- 18 Шерстнев, Н. М. Предупреждение и ликвидация осложнений в бурении / Н. М. Шерстнев. – М.: Недра, 1979. - 234 с.
- 19 Ангелопуло, О.К. Кальциевые глинистые растворы / О.К. Ангелопуло. - М.: Гостоптехиздат, 1962. - 234 с.
- 20 Грей, Дж.Р. Состав и свойства буровых агентов (промывочных жидкостей) / Дж. Р. Грей, Г.С.Г Дарли; пер. с англ. - М.: Недра, 1985. - 368 с.
- 21 Липкес, М.И. Хлоркальциевые промывочные растворы с высоким содержанием извести / М.И. Липкес, В.С. Новиков, Н.И. Ковалев. - М.: Бурение, 1967. - 38 с.
- 22 Агабальянц Э. Г. Промывочные жидкости для осложненных условий бурения / Э. Г. Агабальянц. - М.: Недра, 1982. - 184 с.
- 23 Шандин, С.Н. Химические реагенты для обработки буровых растворов / С. Н. Шандин, В. И. Рябченко и др. // Бурение: сб.ст. – М., 1977. - 125 с.
- 24 Кистер, Э.Г. Применение известковых растворов при бурении в осыпаящихся аргиллитах / Э. Г. Кистер // Нефтепромысловое дело. - 1957. - № 7. - С. 3-6.
- 25 Кистер, Э.Г. О глинистых растворах на основе сульфитспиртовой барды с солью / Э. Г. Кистер // Нефтяное хозяйство. - 1957. - № 7. - С. 18-22.
- 26 Кистер, Э.Г. Эмульсионные глинистые растворы / Э.Г. Кистер. - М.: ГОСНИТИ, 1958. - 124 с.
- 27 Городнов, В. Д. Буровые растворы: учебное пособие. - М: Недра, 1985. - 131 с. 47 Жуховицкий, С. Ю. Промывочные жидкости в бурении / С. Ю. Жуховицкий. – М.: Недра, 1976. – 200 с.
- 28 Касьянов, Н.М. Влияние инвертного эмульсионного раствора и пластовой воды на проницаемость призабойной зоны и продуктивность скважины / Н.М. Касьянов, П.С. Пустовайт, В.Ф. Штырлин // Бурение: обзор. информ. / ВНИИОЭНГ. - 1973. - № 11. - С. 20-22.
- 29 Расстегаев, Б.А. Буровые растворы на водной и неводной основе – для обеспечения безаварийной проводки скважин в условиях АВПД / Б.А. Расстегаев, В.Н. Кошелев // Бурение и нефть. - 2007.- №3. - С.19-21.
- 30 Мавлютов, М.Р. Технология бурения глубоких скважин: учебное пособие для вузов / М.Р. Мавлютов, Л.А. Алексеев, К.И. Вдовин и др. - М.: Недра, 1982. - 27с.
- 31 Роджерс, В.Ф. Состав и свойства промывочных жидкостей / В.Ф. Роджерс; пер. с англ. - М.: Недра, 1967. - 408 с.
- 32 Шишков, С. Н. Буровые растворы на неводной основе. Проблемы, перспективы развития и область применения / С. Н. Шишков, В.Н. Кошелев, В.С. Шишков // Бурение и нефть. - 2008. - №3. - С. 27-31.
- 33 Бадикова, А.Д. Оценка распределения частиц по размерам в лигносульфонатном сырье и буровых реагентах на его основе методом лазерной дифракции / А.

- Д. Бадикова, И.Н. Куляшова, Ф.Х. Кудашева, Р.А. Ялалова и др. // Башкирский химический журнал. - 2015. - Т. 22, № 2. - С. 22-25.
- 34 Закис, Г.Ф. Определения функциональных групп лигнина / Г.Ф. Закис, Л.Н. Можейко, Г.М. Тельшева. - Рига: Изд-во Зинатне, 1975. - 176с.
- 35 Закис, Г.Ф. Функциональный анализ лигнинов и их производных / Г. Ф. Заки с. – Рига: Изд-во Зинатне, 1987. - 265 с.
- 36 Беликов, Г.В. Специфика вспенивания обработанных лигносульфонатами буровых растворов / Г. В. Беликов // Растворы и технология промывки скважин: Тр. / ВНИИКР нефть, 1984. - С. 53-60.
- 37 Вахрушев, Л.П. Химические реагенты для обработки буровых растворов и задачи, связанные с повышением их качества / Л. П. Вахрушев // Бурение: обзор. информ. / ВНИИЭНГ. - 1981. - № 5. - С. 23-26.
- 38 Гаврилов, Б.М. Лигнополимерные реагенты для буровых растворов / Б. М. Гаврилов. - Краснодар, 2004. - 523 с.
- 39 Загармистр, О.С. Реагенты понизители вязкости глинистых растворов и их действие / О.С. Загармистр // Глинистые растворы в бурении: сб. науч. тр. ВНИИБ Т. - М.: Гостоптехиздат, 1963. Вып. 3. - С. 100-114.
- 40 Мариампольский, Н. А. Классификация и закономерности действия реагентов в разжижителей / Н.А. Мариампольский, В.И. Рябченко // Буровые растворы для проводки скважин в осложненных условиях: тез. докл. / Всесоюз. конф.- дискуссии. - Краснодар, 1970. - С. 65-72.
- 41 Боголицин, К. Г. Химия сульфитных методов делигнификации древесины / К. Г. Боголицин, В.М. Резников. - М.: Экология, 1994. - 288 с.
- 42 Боголицын, К.Г. Теория и практика применения метода косвенной оксидометрии для оценки редокс-состояния лигнина / К.Г. Боголицын, А.М. Айзенштадт, В.Г. Крупчак // 7 Всесоюзная конф. по химии и использованию лигнина: тезисы докл. - Рига: Институт химии древесины, 1987. - С. 29-30.
- 43 Гравитис, Я. А. Строение лигнина как полимера. Структура и образование лигнина с точки зрения теории ветвящихся процессов / Я.А. Гравитис, В.Г. Озолъ-Калнин // Химия древесины. - 1977. - № 3. - С. 24-30.
- 44 Жуховицкий, С. Ю. Промывочные жидкости в бурении / С. Ю. Жуховицкий. – М.: Недра, 1976. – 200 с. 94 Паус, К.Ф. Влияние химических реагентов на физико-химические характеристики глинистых растворов / К.Ф. Паус, В.Г. Довжук // Нефть и газ: сб.ст. - М., 1969. - № 11. - С. 36-40.
- 45 Чубик, П. С. Методика выбора промывочных жидкостей для бурения скважин в глинистых и глиносодержащих породах / П.С. Чубик, Е.Б. Годунов, В.И. Брылин // Геология и разведка: сб.ст. - М., 1998. - № 5. - С. 109-118.

- 46 Азаров, В.И. Химия древесины и синтетических полимеров / В.И. Азаров, А.В. Буров, А.В. Оболенская. - СПб.: ЛТА, 1999. - 627с.
- 47 Боголицин, К. Г. Химия сульфитных методов делигнификации древесины /К. Г. Боголицин, В.М. Резников. - М.: Экология, 1994. - 288 с.
- 48 Гравитис, Я. А. Исследование образования и строения лигнина на основе закономерностей, общих для сетчатых полимеров / Я. А. Гравитис, П.П. Эриныш, В.А. Цините // Химия древесины. - 1976. - № 2. - С. 19-27.
- 49 Никитин, В.М. Химия древесины и целлюлозы / В.М. Никитин, А.В. Оболенская, В.П. Щеголев. - М.: Лесная промышленность, 1978. - 368 с.
- 50 Оболенская, А.В. Химия лигнина: учебное пособие / А.В. Оболенская. - С.-Петербург: ЛТА., 1993. - 80 с.
- 51 Богомолов, Б. Д. Химия древесины и основы высокомолекулярных соединений/Б.Д. Богомолов. - М., 1973. - 400 с.
- 52 Браунс, Ф. Э. Химия лигнина / Ф. Э. Браунс, Д.А. Браунс. - М.: Изд-во «Лесная промышленность», 1964. - 859 с.
- 53 Никитин, Н. И. Химия древесины и целлюлозы / Никитин Н.И. - М.-Л. : Из-во Академии Наук СССР, 1962. - 711с.
- 54 Никитин, В.М. Лигнин / В.М. Никитин. - М.,1961. - 316 с.
- 55 Сарканен, К. В. Лигнины: структура, свойства и реакции // К. В. Сарканен, К.Х. Людвиг; пер. с англ. - М.: Лесная промышленность, 1981. - 402 с.
- 56 Аракин, И.Е. Новые способы делигнификации /И.Е. Аракин // Бумажная промышленность. - 1973.- № 4.- С. 8-9.
- 57 Чудаков, М.И. Промышленное использование лигнина / М.И. Чудаков - 2-е изд., перераб. и доп. - М.: Лесная промышленность, 1972. - 216 с.
- 58 Богомолов, Б.Д. Переработка сульфатного и сульфитного щелоков: учебник для вузов / Б. Д. Богомолов, С.А. Сапотницкий, О.М. Соколов, А.А. Соколова и др. - М.: Лесная промышленность, 1989. - 360 с.
- 59 Боярская, Р.К. Растворение лигнина и углеводов древесины ели при различных модификациях сульфитной варки / Р.К. Боярская, Ж.К. Романенко // Химия древесины. - 1981. - № 2. - С. 29-32.
- 60 Смирнов, Р. Е. Производство сульфитных волокнистых полуфабрикатов: учебное пособие / Р. Е. Смирнов. - СПб.: ГОУ ВПО СПб ГТУ РП, 2010.-146 с.
- 61 Галеева, Н.А. Делигнификация древесины и образование различных соединений серы в процессе нейтрально-сульфитной варки / Н.А. Галеева, Н.Н. Непенин // Сб. науч.тр. /ЛТИЦБП. - Л.,1959. Вып.7. - С. 32-40.
- 62 Грунин, Ю.Б. Исследование надмолекулярной структуры и сорбционной способности гемицеллюлоз методом ЯМР / Ю. Б. Грунин // Изв. Вузов. Лесной журнал. - 1983. - № 4. - С. 88-91.

- 63 Дудкин, М.С. Гемицеллюлозы / М.С.Дудкин В.С. Громов, Н.А. Ведерников, Р.Г. Каткевич и др.- Рига: Изд-во Зинатне, 1991. - 488 с.
- 64 Евстигнеев, Э. И. Химия древесины: учеб. пособие. / Э.И. Евстигнеев. - СПб.: Изд-во Политехн.ун-та, 2007. - 148 с.
- 65 Cross, R., Cross, M.F. Method of improving oil-well drilling muds. // U.S. Patent No. 2,094,316 – 1937.
- 66 Gray G.R., Foster J.L., Chapman T.S. Control of filtration characteristics of salt water muds. // Trans. – 1942 – № 146, P. 117–125.
- 67 Gray G.R. The use of modified starch in Gulf Coast drilling muds. // Preprint Petrol. Div. – 1944, Houston Meeting.
- 68 Beart R. Apparatus for Boring in the Earth and in Stone. England // Patent No. 10,258 – 1845.
- 69 Rogers W.F. Composition and Properties of Oil Well Drilling Fluids, third ed. // Gulf Publishing Co. – 1963.
- 70 Cannon G.E. Developments in drilling-mud control. // Oil Gas J. – 1947. – P. 101–103.
- 71 Van Dyke O.W., Hermes Jr. L.M. Chemicals used in red-lime muds. // Ind. Eng. Chem. – 1950 – P. 1901–1912.
- 72 Barnes W.E. Drilling mud. // U.S. Patent No. 2,491,436 – 1949.
- 73 Gray G.R., Neznayko M., Gilkeson P.W. Some factors affecting the solidification of lime treated muds at high temperatures. // API Drill Prod. Prac. – 1952 – P. 72–81.
- 74 Buffington E.C., Horner V.V. Drilling mud problems in western Canada. // World Oil – 1950 – P. 203–206.
- 75 King E.G., Adolphson C. Drilling fluid and process. // U.S. Patent No. 2,935,473 – 1960.
- 76 Simpson J.P., Sanchez H.V. Inhibited Drilling Fluids—Evaluation and Utilization // API Pacific Coast Dist. Meeting – 1961.
- 77 Paris B., Williams C.O., Wacker R.B. New chrome-lignite drilling mud. // Oil Gas J. – 1961 – P. 86–88.
- 78 Wheless N.H., Howe J.L. Low solid muds improve rate of drilling. // Cut Hole Time – 1953 – № 70 – P. 75.
- 79 Gray G.R., Kellogg W.C., The Wilcox trend-cross section of typical mud problems. // World Oil – 1955 – P. 102–117.
- 80 Gallus J.P., Lummus J.L., Fox J.E. Use of chemicals to maintain clear water for drilling. // Trans. – 1958 – P. 70–75.
- 81 Bobo R.A., Hoch R.S. Mechanical treatment of weighted drilling muds. // Trans – 1954 – P. 93–96.
- 82 Ormsby G.S. Proper rigging boosts efficiency of solids-removing equipment. // Oil Gas J. – s 1973 – P. 120–132.

- 83 Huebotter E.E. Internal reports, Baroid Division. // NL Industries, Inc. – 1954.
- 84 Tailleir R.J. Lubricating properties of drilling fluids. // Proc. Sixth World Petrol. Congress – 1963 – P. 387–404.
- 85 Tailleir R.J. Rotary drilling process. // U.S. Patent No. 3,318,396 – 1967.
- 86 Black H.N., Hower W.F. Advantageous use of potassium chloride water for fracturing water-sensitive formations. // API Drill. Prod. Prac. – 1965 – P. 113–118.
- 87 Clark R.K., Scheuerman R.F., Rath H., van Laar H.G. Polyacrylamide/potassium chloride mud for drilling water-sensitive shales. // J. Petrol. Technol. – 1976 – P. 719–727.
- 88 O'Brien D.E., Chenevert M.E. Stabilizing sensitive shales with inhibited potassium-based drilling fluids. // J. Petrol. Technol. – 1973 – P. 1089–1100.
- 89 Mondshine T.C. New fast-drilling muds also provide hole stability. // Oil Gas J. – 1966 – P. 84–99.
- 90 Anderson D.B., Oates K.W. Use and maintenance of nondispersed weighted mud. // Drill. Contract – 1974 – № 59, P. 34–38.
- 91 Deily F.H., Holman W.E., Lindblom G.P., Patton J.T. New biopolymer low-solids mud speeds drilling operation. // Oil Gas J. – 1967 – P. 62–70.
- 92 Carico, R.D. Suspension properties of polymer fluids used in drilling, workover, and completion operations. // SPE Paper 5870, SPE of AIME Regional Meeting, Long Beach – 1976.
- 93 Bell S.A., Shumway W.W. Additives for imparting fragile progressive gel structure and controlled temporary viscosity to oil based drilling fluids. // US Patent 7 560 418, assigned to Halliburton Energy Services, Inc., Duncan, OK – 2009.
- 94 Kulpa K., Adkins R., Walker N.S. New testing vindicates use of barite. // Amer. Oil Gas Reporter – 1992 – № 35(4), P. 52–54.
- 95 Heinrich, G. Process for recovering barite from drilling muds. // CA Patent 1 310 144 – 1992.
- 96 Saasen A., Hoset H., Rostad E.J., Fjogstad A., Aunan O., Westgard E. Application of ilmenite as weight material in water based and oil based drilling fluids. // Annual SPE Technical Conference, New Orleans, LA – 2001.
- 97 Lipkes M.I., Mezhlumov A.O., Shits L.A., Avdeev G.E., Fomenko, V.I., Shvetsov A.M. Carbonate weighting material for drilling-in producing formations and well overhaul. // Stroit Neft Gaz Skvazhin Sushe More – 1995 – № 5–6, P. 34–41.
- 98 Moajil A.M.A., Nasr-El-Din H.A., Al-Yami A.S., Al-Aamri A.D., Al-Agil A.K. Removal of filter cake formed by manganese tetraoxide-based drilling fluids. // SPE International Symposium and Exhibition on Formation Damage Control, Society of Petroleum Engineers, Lafayette, Louisiana – 2008.

- 99 Al-Yami, A.S.H.A.-B. Non-damaging manganese tetroxide water-based drilling fluids. // US Patent 7 618 924, assigned to Saudi Arabian Oil Company, Dhahran, SA – 2009.
- 100 McDonald W.J., Cohen J.H., Hightower C.M. New lightweight fluids for underbalanced drilling // Maurer Engineering Inc. – 1999.
- 101 Zaleski P.L., Derwin D.J., Weintritt D.J., Russell G.W. Drilling fluid loss prevention and lubrication additive. // US Patent 5 826 669, assigned to Superior Graphite Company – 1998.
- 102 Holinski R. Solid lubricant composition. // US Patent 5 445 748, assigned to Dow Corning GmbH, Wiesbaden, DE – 1995.
- 103 Denton R.M., Lockstedt A.W., Rock bit with grease composition utilizing polarized graphite. // US Patent 7 121 365, assigned to Smith International, Inc., Houston, TX – 2006.
- 104 Van Oort, E. Physico-chemical stabilization of shales. // SPE Oilfield Chemistry International Symposium, Houston – 1997, P. 523–538.
- 105 Kippie D.P., Gatlin L.W. Shale inhibition additive for oil/gas down hole fluids and methods for making and using same. // US Patent 7 566 686, assigned to Clearwater International, LLC, Houston, TX – 2009.
- 106 Eoff L.S., Reddy B.R., Wilson J.M. Compositions for and methods of stabilizing subterranean formations containing clays. // US Patent 7 091 159, assigned to Halliburton Energy Services, Inc., Duncan, OK – 2006.
- 107 Huber J., Plank J., Heidlas J., Keilhofer G., Lange P., Additive for drilling fluids. // US Patent 7 576 039, assigned to BASF Construction Polymers GmbH, Trostberg, DE – 2009.
- 108 Wang Z.H. Design and New Product Development of Drilling Fluid chemicals. // Northwest University Press – 2006 – P.12.
- 109 Wilcox A.D. Jarrett M.A., Polymer Deflocculants: Chemistry and Application. // IADC/SPE Drilling Conference held in Dallas, Texas – 1988.
- 110 Darley H.C.H., Gray G. R. Composition and Properties of Drilling and Completion Fluids. // Gulf Professional Publishing – 2011.
- 111 Rogers W.F. Composition and Properties of Oil Well Drilling Fluids. // Gulf Publishing Co. – 1963 – P. 395.
- 112 Gray G.R., Neznayko M., Gilkeson, P.W. Some Factors Affecting the Solidification of Lime-Treated Muds at High Temperatures. // Drill. and Prod. Prac – 1952 – P. 73 - 82.
- 113 McCaleb S.B. Hydrothermal Products Formed from Montmorillonite Clay Systems // Clays and Minerals – 1962 – № 9 – P. 276.

- 114 Bartlett L.E. Effect of Temperature on the Flow Properties of Drilling Fluids // SPE 1861 presented at the SPE 42nd Annual Fall Meeting, Houston – 1967.
- 115 Skelly W.G., Kjellstrand J.A. The Thermal Degradation of Modified Lignosulfonates in Drilling Mud, // Spring Meeting of the Southern Dist., Div. of Production, API, Houston – 1966.
- 116 Anderson R., Ratcliffe I., Greenwell H., Williams P., Cliffe S., Coveney P. Clay swelling—a challenge in the oilfield. // Earth Sci. Rev. – 2009 – № 98, P. 201–216.
- 117 Choo K.Y., Bai K., Effects of bentonite concentration and solution pH on the rheological properties and long-term stabilities of bentonite suspensions. // Appl. Clay Sci. – 2015 – № 108, P. 182–190
- 118 Heller H., Keren R. Rheology of Na-rich montmorillonite suspension as affected by electrolyte concentration and shear rate. // Clay Clay Miner. – 2001 – №49, P. 286–291.
- 119 Benna M., Kbir-Ariguib N., Magnin A., Bergaya F. Effect of pH on rheological properties of purified sodium bentonite suspensions. // J. Colloid Interface Sci. – 1999 – № 218, P. 442–455.
- 120 Тесленко В.Н., Тимохин И.М., Русаев А.А., Колесникова Т.И. Механизм деструкции водорастворимых эфиров целлюлозы и пути ее замедления ингибиторами. // Геология, геофизика и разработка нефтяных и газовых месторождений. – 2000. – № 12. – С. 44-49.\
- 121 ГОСТ 12.0.003-74 ССБТ «Опасные и вредные факторы производства»
- 122 СанПиН 2.2.4.548–96. Гигиенические требования к микроклимату производственных помещений.
- 123 СанПиН 2.2.1/2.1.1.1278-03 Гигиенические требования к естественному, искусственному и совмещенному освещению жилых и общественных зданий
- 124 Воздействие тока на организм человека / АО Энергетик (электронный ресурс). Режим доступа: свободный. URL: <http://www.energetik-ltd.ru> (дата обращения: 09.05.2018)
- 125 ГОСТ 12.1.038-82 Система стандартов безопасности труда (ССБТ). Электробезопасность. Предельно допустимые значения напряжений прикосновения и токов (с Изменением N 1)\
- 126 Правила устройства электроустановок. Шестое издание, переработанное и дополненное, с исправлениями, 2002
- 127 ГОСТ Р 12.1.019-2009 ССБТ. Электробезопасность. Общие требования и номенклатура видов защиты
- 128 ГОСТ 12.2.003-91 Система стандартов безопасности труда (ССБТ). Оборудование производственное. Общие требования безопасности
- 129 ГОСТ 12.4.011–89 ССБТ. Средства защиты работающих. Общие требования и классификация.

- 130 ГОСТ 17.1.3.06–82. Охрана природы. Гидросфера. Общие требования к охране подземных вод.
- 131 СП 2.1.5.1059–01 Гигиенические требования к охране подземных вод от загрязнения.
- 132 ГН 2.2.5.686-98 Предельно допустимые концентрации (ПДК) вредных веществ в воздухе рабочей зоны. Гигиенические нормативы
- 133 ГОСТ 12.1.004-91 Система стандартов безопасности труда (ССБТ). Пожарная безопасность. Общие требования (с Изменением №1)
- 134 НПБ 105-03 Определение категорий помещений, зданий и наружных установок по взрывопожарной и пожарной опасности
- 135 Инструкция № 13-107 по охране труда для работающих с химическими веществами. Научно-инновационная лаборатория «Буровые промывочные и тампонажные растворы»
- 136 Федеральный закон от 28.12.2013 N 426-ФЗ (ред. от 01.05.2016) «О специальной оценке условий труда»
- 137 Трудовой кодекс Российской Федерации от 30.12.2001 N 197-ФЗ (ред. от 05.02.2018)
- 138 Типовая инструкция по охране труда для лаборанта химического анализа / Охрана труда в России (электронный ресурс). Режим доступа: свободный. URL: https://ohranatruda.ru/ot_biblio/norma/392170/ (дата обращения: 09.05.2018)

Приложение (А)
Clay stabilization

Студент

Группа	ФИО	Подпись	Дата
2БМ6Д	Шапура Никита Сергеевич		

Руководитель

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент	Минаев Константин Модестович	к.х.н.		

Консультант-лингвист Отделения иностранных языков ШБИП

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент	Стрельникова Анна Борисовна	к.ф.н.		

Clay Stabilization

During the drilling of oil and gas wells, fluids are used to lubricate the drill bit, maintain hydrostatic pressure, transmit sensor readings, remove rock cuttings and inhibit swelling of reactive clay based shale formations. When water-based drilling fluids (WBDFs) are employed, clay swelling can have a tremendously adverse impact on the drilling operation, significantly increasing well construction costs. Clay swelling can result in wellbore instability problems often identified by sloughing shales, hole closure causing tight hole, cave-ins leading to fill on trips and problems when running casing. It can also cause agglomeration of drilled cuttings leading to reduced hole cleaning efficiency, build up of thick cuttings beds and reduced rates of penetration arising from balling of the drill bit with sticky clay. In the worst case, wellbore instability can result in the loss of the drilling assembly, well side-tracks or total abandonment of the well. All of these problems can dramatically reduce drilling rates and significantly increase exploration and production costs. Various costs have been estimated for loss of production owing to borehole instability problems which are typically quoted as greater than \$500M per annum.

The development of swelling inhibitors with improved technical and environmental performance represents a challenge to organic oilfield chemistry due to the complex and heterogeneous nature of clay minerals and the careful balance of properties that must be maintained for a drilling fluid to be effective [1].

Properties of clays

Clay minerals are generally crystalline in nature, and the structure of these crystals determines their properties. Typically, clays have a flaky, mica-type structure, with the flakes being made up of a number of crystal platelets stacked face to face. Each platelet is called a unit layer, and the surfaces of the unit layer are called basal surfaces. A unit layer is composed of multiple sheets. One sheet type is called the octahedral sheet. It is composed of either aluminum or magnesium atoms, octahedrally coordinated with the oxygen atoms of hydroxyl groups. Another sheet type is called the tetrahedral sheet, which consists of silicon atoms tetrahedrally coordinated with oxygen atoms. Sheets within a unit layer link together by sharing oxygen atoms.

When this linking occurs between one octahedral and one tetrahedral sheet, one basal surface contains exposed oxygen atoms, while the other has exposed hydroxyl groups. It is also quite common for two tetrahedral sheets to bond with one octahedral sheet by sharing oxygen atoms. The resulting structure, known as the Hoffmann structure, has an octahedral sheet that is sandwiched between the two

tetrahedral sheets [2]. As a result, both basal surfaces in a Hoffmann structure contain exposed oxygen atoms.

The unit layers stack together face-to-face and are held in place by weak attractive forces. The distance between corresponding planes in adjacent unit layers is called the c-spacing. A clay crystal structure with a unit layer consisting of three sheets typically has a c-spacing of about 9.5×10^{-7} mm.

In clay mineral crystals, atoms having different valences will be commonly positioned within the sheets of the structure to create a negative potential at the crystal surface. In that case, a cation will be adsorbed onto the surface. These adsorbed cations are called exchangeable cations, because they may chemically trade places with other cations when the clay crystal is suspended in water. In addition, ions may also be adsorbed on the clay crystal edges and exchange with other ions in the water [2].

The type of substitutions occurring within the clay crystal structure and the exchangeable cations adsorbed on the crystal surface greatly affect clay swelling, a property of primary importance in the drilling fluid industry. In this phenomenon, water molecules surround a clay crystal structure and position themselves in such a way as to increase the structure's c-spacing, thus resulting in an increase in its volume.

Swelling of Clays

Two types of swelling may occur in clays [3]. Surface hydration is one type, where water molecules are adsorbed on crystal surfaces. Hydrogen bonding holds a layer of water molecules to the oxygen atoms, which are exposed on the crystal surfaces. Subsequent layers of water molecules align to form a quasi-crystalline structure between unit layers, which results in an increased c-spacing. All types of clays swell in this manner.

Osmotic swelling is a second type of swelling. Where the concentration of cations between unit layers in a clay mineral is higher than that in the surrounding water, water is osmotically drawn between the unit layers and the c-spacing is increased. Osmotic swelling results in larger overall volume increases than surface hydration, but only a few clays, like sodium montmorillonite, swell in this manner [3].

Clays are naturally occurring layered minerals formed by weathering and decomposition of igneous rocks. Details of clay mineralogy can be found in the literature [4]. Each layer is comprised of fused sheets of octahedra of Al^{3+} , Mg^{2+} , or Fe^{3+} oxides and sheets of tetrahedra of Si^{4+} oxides. If a clay mineral contains one tetrahedral and one octahedral sheet, it is known as a 1:1 clay, and if it contains two tetrahedral sheets sandwiching one central octahedral sheet, it is called a 2:1 clay.

The metal atoms in the clay lattice can be substituted with others, which results in an overall negative charge on individual clay layers. This charge is compensated for by cations located in the interlayer region, which can be freely exchanged. The cation exchange capacity of the mineral depends on crystal size, pH, and the type of the cation its involved. These may not only be small ions, but polycations [5] also.

Studies on the adsorption of a polycationic quaternary amine polymer onto clays have been presented. In charge scale, it can be observed that both the adsorption curve of the quaternary amine polymer and that corresponding to the released sodium are superimposed. The replacement of the counter ions by the amine polymer almost follows a 1:1 relationship at low polymer concentrations. Further, the silicate surfaces of the tetrahedral sheets of clay minerals are comparatively hydrophobic. This property may allow the intercalation of neutral organic compounds including polymers.

Smectite clays are of the type 2:1 and frequently occur in drilling situations [6]. Sodium-saturated smectite swells macroscopically, which causes in instability of shales during drilling operations. In the worst case, the wellbore may collapse as a result of clay swelling. The type of exchangeable cations found in clay minerals is reported to have a significant impact on the amount of swelling that takes place. They compete with water molecules for the available reactive sites in the clay structure. Generally, cations with high valences are more strongly adsorbed than ones with low valences. Thus, clays with low valence exchangeable cations will swell more than those with high valences.

Water-based drilling fluids are generally considered to be more environmentally acceptable than oil-based or synthetic-based fluids. However, the former type of drilling fluid facilitates clay hydration and swelling, which can lead to significantly increased oil well construction costs [6]. For this reason, minimizing clay swelling is an important field of research. In order to reduce the extent of clay swelling effectively, its mechanism needs to be understood, so that efficient swelling inhibitors may be developed. Suitable clay swelling inhibitors must significantly reduce the hydration of the clay, and must also meet increasingly stringent environmental guidelines.

It is known that swelling takes place in a discrete fashion, in a stepwise formation of integer-layer hydrates. The transitions of the distances of the layers are thermodynamically analogous to phase transitions. Electro-osmotic swelling can occur only in clay minerals that contain exchangeable cations in the interlayer region. This type of swelling may yield significantly greater expansion than crystalline swelling.

Sodium-saturated smectites have a strong tendency to electro-osmotic swelling, but potassium-saturated smectites do not swell in this way. Thus, an appropriate ion exchange reaction may be helpful in clay stabilization [6].

The water desorption isotherms of montmorillonite intercalated with exchangeable cations of the alkali metal group have shown that for larger cations, less water is absorbed [7], and there is a correlation between the cation swell ability and the intensity of the hydration.

Clay swelling during the drilling of a subterranean well can have a tremendous adverse impact on drilling operations. The overall increase in bulk volume impedes the removal of cuttings from beneath the drill bit, increases friction between the drill string and the sides of the borehole, and inhibits formation of the thin filter cake that seals formations. Loss of the drilling fluid circulation and stick of pipes can also be caused by clay swelling.

In the North Sea and the United States Gulf Coast, drillers commonly encounter argillaceous sediments in which the predominant clay mineral is sodium montmorillonite, commonly called gumbo clay, in which sodium cations are predominately the exchangeable cations. Because the sodium cation has a low positive valence, (i.e., a +1 valence), it easily disperses into water. Consequently, gumbo clay is notorious for its swelling. Due to the high probability of drilling such clays it is necessary to develop new drilling fluid systems which possess high inhibitive properties.

Montmorillonite

Montmorillonite clays, for example, bentonite and kaolinite clays, are suitable for preparing a solids-stabilized oil-in-water emulsion. Bentonite clay can be easily exfoliated [8]. As mined, bentonite clays naturally consist of aggregates of particles that can be dispersed in water, or broken up by shearing into units with an average particle size of 2μ or less. However, each of these particles is a laminated unit containing approximately 100 layers of fundamental silicate layers of 1 nm thickness bonded together by inclusions of atoms such as calcium in the layers.

By exchanging calcium with sodium or lithium, which are larger and have a strong attraction for water molecules in fresh water, and then exposing the bentonite to fresh water, it can be broken into individual 1 nm thick layers, called fundamental particles. The result of this delamination process is a gel consisting of a finely divided bentonite clay [8].

Mechanisms causing instability

Shale stability is an important problem faced during drilling and is most often attributed to the swelling of shales. It has been shown that several mechanisms can be involved [9]: pore pressure diffusion, plasticity, anisotropy, capillary effects,

osmosis, and physicochemical alterations. Shale instability is caused by three main processes:

1. Movement of fluid between the wellbore and shale (limited to flow from the wellbore into the shale),
2. Changes in stress (and strain) that occur during shale-filtrate interaction, and
3. Softening and erosion caused by invasion of mud filtrate and consequent chemical changes in the shale.

The major reason for these effects is due to the hydration of clays. Borehole instabilities have been observed even with the most inhibitive fluids, that is oil-based drilling mud, which demonstrates that mechanical aspects are also important. In fact, the coupling of both chemical and mechanical mechanisms has to be considered. For this reason, it is still difficult to predict the behavior of rock at medium-to-large depth under certain loading conditions.

The stability of shales is governed by a complex relationship between transport processes (e.g., hydraulic flow, osmosis, diffusion of ions, pressure) and chemical changes (e.g., ion exchange, alteration of water content, swelling pressure).

They have the ability to absorb water, thus causing the instability of wells either because of the swelling of some mineral species or because the supporting pressure is suppressed by modification of the pore pressure. The response of a shale to a water-based fluid depends on its initial water activity and on the composition of the fluid.

Water based drilling mud (WBM) should possess optimized physical properties such as salinity, density, quality of a filter cake to achieve the best clay stabilization.

Kinetics of the Swelling of Clays

Basic studies on the kinetics of swelling have been performed [10]. Pure clays (montmorillonite, illite, and kaolinite) with polymeric inhibitors were investigated, and phenomenologic kinetic laws were established.

Hydrational Stress

Hydration stress caused by chemical forces greatly affects on the wellbore stability. When the total pressure and the chemical potential of water increase, water is absorbed into the clay platelets. This results in smectite layers expanding under the influence of water molecules or in the formation of the hydration stress. Hydrational stress results in an increase in pore pressure and a subsequent reduction in effective mud support, which leads to a less stable wellbore condition.

Borehole Stability Model

There are different borehole stability models which consider both mechanical and chemical influence on the shale formation by the drilling mud. Chemically

induced stress alteration, based on the thermodynamics of differences in water molar free energies of the drilling fluid and shale is combined with mechanically induced stress. Based on this model, it should be possible to obtain the optimal mud weight and salt concentration for drilling fluids.

The sustainability models based on water – shale relationships, electric double – layer theory are able to correctly describe borehole stability conditions. The application of surface area, swelling pressure, and water requirements of solids can be integrated into these models, and mud process control approaches can be derived, which improve the design of WBM in active or older shales.

Shale Inhibition with Water-based Muds

It has been proposed that WBM may have a function as swelling inhibitors by disrupting hydrogen bonding between water molecules and the silica or alumina functionalities on the clay surface. The polymer molecule as an additive in the drilling systems makes this effect possible.

Inhibiting Reactive Argillaceous Formations

Shale formations are strongly hydrated. To decrease the argillaceous formations instability charged groups of the polymers bind to the anionic surface of the clay while the hydrophobic carbon chains form a network structure, preventing the migration of fines (clay particle displacement) and also reducing water molecule sorption.

Thermal Treatment to Increase the Permeability

To increase the permeability of a certain region of the reservoir, the liquid adsorbed water is evaporated by heating the portion to above the boiling point of water, taking into account the ambient pressure [11]. The liquid water is evaporated by injecting a water-undersaturated gas, such as heated nitrogen, into the reservoir.

Formation Damage by Fluids

Formation damage due to invasion by drilling fluids is a well-known problem in drilling. This problem may occur because of the pressure difference between the drilling mud and the fluid which fills the shale.

Invasion is also caused by openings in the rock, and the ability of fluids. When drilling depletes sands under overbalanced conditions, the mud will penetrate progressively into the formation unless there is an effective flow barrier present at the wellbore wall.

Horizontal drilling may also drill across highly fractured or permeable, low pressure or depleted zones, which increases the probability of the drill pipe getting stuck due to it lying on the low side of the borehole. The emerging of the formation fractures would provoke further loss of the mud circulation and its adsorption.

Formation Damage in Gas Production Shut-in

Sometimes it may become necessary to shut-in a gas well when the demand for gas is low. In such instances, the well is shut-in for an indefinite period, after which it is reopened and production is resumed. It has often been found that the production rate of gas from the reopened well is substantially less than before the shut-in.

During production, the inner wall of the production tubing will be coated with a film of condensed fresh water because of the geothermal gradient. This water flows down when production is interrupted, and can cause formation damage, because clays are normally saturated with brine and not with fresh water. Inhibition of clay swelling in oilfield applications can, in part, be achieved through the use of KCl in water based drilling fluids. Relatively high concentrations of KCl are required, with concentrations of KCl ranging from 3– 20 % typically being necessary to minimize clay swelling and erosion. The clay inhibition can also be achieved by the application of either charged or uncharged polymers.

Swelling inhibitors

Inhibitors of swelling act by a chemical mechanism, rather than in a mechanical manner. They change the ionic strength and the transport behavior of the fluids into the clays. Clays Inhibition can be achieved both by anionic or cationic additives.

Salts

Swelling can be inhibited by the addition of salts in relatively high amounts. These fluids proved to be very effective as they had excellent lubricating properties, temperature stability and resulted in no or minimal clay swelling.

Quaternary Ammonium Salts

Cationic organic compounds as quaternary ammonium salts and diammonium methyl sulfate with different alkyl chain lengths can lie flatly as a monolayer between the siloxane layers, decreasing the swelling of bentonites. Cationic organic polymers are also used as additives for stabilization and swelling inhibition of clay. The most common are the quaternary polyamines and quaternary polyacrylamides. Polyacrylamides are extensively used to reduce the hydraulic flow to the argillaceous formation by mechanisms of ion adsorption on clay surface and osmotic pressure due to higher cation concentration in the drilling fluid, stimulating the water flow from the formation to the drilling fluid and, consequently, reducing the hydration around the well. A quaternized monomer can be prepared by mixing dimethyl amino ethyl methacrylate with hexadecyl bromide. The mixture is heated to 43°C and stirred for 24 h. Then, the mixture is poured into petroleum ether, whereby the quaternized monomer precipitates [13].

A copolymer can be prepared using the quaternized monomer described above and dimethyl amino ethyl methacrylate. The aqueous solution is neutralized with sulfuric acid and radically polymerized with 2,20 -azobis (2-amidinopropane) dihydrochloride. This initiator is water soluble. The polymerization is carried out at 43°C for 18 h [13].

The quaternization of a polymer from dimethyl amino ethyl methacrylate has been described. To an aqueous solution of a homopolymer from dimethyl amino ethyl methacrylate sodium hydrochloride is added to adjust the pH to 8.9. Then again some water is added and hexadecyl bromide as alkylation agent, further benzylcetyldimethyl ammonium bromide as emulsifier. This mixture is then heated, with stirring, to 60°C for 24 h.

Potassium Formate

Clay is stabilized in drilling and treatment operations by adding potassium formate to the drilling fluid along with a cationic formation control additive. Potassium formate can be generated in situ from potassium hydroxide and formic acid. The cationic additive is basically a polymer containing quaternized amine units, e.g., polymers of dimethyl diallyl ammonium chloride or acrylamide [14]. In the clay pack flow test, where the higher volumes at a given time indicate better clay stability, the addition of a small amount of potassium formate increases the volume throughput for a given polymer concentration. For example, 0.1% polydimethyl diallyl ammonium chloride added to the formulation had a volume at 10 min of 112 ml.

The same polymer, when combined with potassium formate and treated at 0.05% of the polymer, i.e., half the original polymer concentration, had a volume of 146 ml, indicating better clay stability and a possible synergistic effect from the addition of the potassium formate [14].

Saccharide Derivatives

The Common derivatized cellulose employed in drilling fluids for its swelling inhibitive effect is sodium carboxymethyl cellulose (Na-CMC). It is believed to function in this role by adsorption onto clay particle surfaces. Repulsions between the anionic carboxymethyl substituents and the negatively charged clay surfaces may, however, restrict adsorption to the positively charged edges of the clay platelets.

Sulfonated Asphalt

Asphalt is a solid, black-brown to black, bitumen fraction, which softens when heated and re-hardens upon cooling. It is not water soluble and difficult to disperse or emulsify in water.

Sulfonated asphalt can be obtained by reacting asphalt with sulfuric acid and sulfur trioxide. By neutralization with alkaline hydroxides, such as NaOH or NH₃, sulfonate salts are formed. Only a limited portion of the sulfonated product can be

extracted with hot water, but the fraction thus obtained, which is water soluble, is crucial for quality.

Sulfonated asphalt is predominantly used in water-based drilling fluids but also for those based on oil [15]. It is reduced filtrate loss, improved filter cake properties, good lubrication of the drill and decreased formation damage.

The mechanism of action of sulfonated asphalt as a clay inhibitor in a drilling fluid is due to the electronegative sulfonated macromolecules attaching to the electropositive ends of the clay platelets. This creates a neutral barrier, which suppresses the absorption of water into the clay.

In addition, because the sulfonated asphalt is partially lipophilic, and therefore water repellent, the water influx into the clay is restricted by purely physical means. As mentioned already, the solubility in water of the sulfonated asphalt is crucial for proper application. By the introduction of a water-soluble and an anionic polymer component, the proportion of water-insoluble asphalt can be markedly reduced.

In other words, the proportion of the water-soluble fraction is increased by introducing the polymer component. Especially suitable are lignosulfonates as well as sulfonated phenol, ketone, naphthalene, acetone, and amino plasticizing resins.

Grafted Copolymers

One of the main groups of chemical additives employed commercially as clay swelling inhibitors in WBDF formulations are uncharged water soluble polymers. These include, but are not limited to, low molecular weight polymers or oligomers such as polyethylene glycol (PEG) and polypropylene oxides (PPO), with inclusion rates up to 10%. It has been proposed that these polymers may well function as swelling inhibitors by disrupting hydrogen bonding between water molecules and the silica or alumina functionalities on the clay surface. The glycol molecule, which is capable of hydrogen bonding, is envisaged to compete with water for these sites and also with water hydrating interlayer cations. PEG type polymers have been used in WBDFs to prevent swelling by enhancing clay shale stability. A relatively low concentration of PEG is required, thus making them relatively cheap to use; and at sufficiently low concentrations they do not significantly affect other important drilling fluid properties such as viscosity and fluid-loss control. High molecular weight PEGs also reduces the amount of solids dispersion (non-swelling clay particles) that can occur. The environmental toxicity of PEGs is relatively low although higher molecular weight PEGs will persist longer in the environment due to their lower biodegradability.

Polyoxyalkylene Amines

One method for reducing clay swelling is to use salts in drilling fluids. Salts generally reduce the swelling of clays, but they flocculate the clays resulting in both

high fluid losses and an almost complete loss of thixotropy. Further, increasing the salinity often decreases the functional characteristics of drilling fluid additives [12].

Another method for controlling clay swelling is to use organic shale inhibitor compounds. It is believed that they are adsorbed onto the surfaces of clays where they compete with water molecules for clay reactive sites and thus serve to reduce clay swelling.

Polyoxyalkylene amines are a class of compound that contains primary amino groups attached to a polyether backbone. They are also known as polyether amines. They are available in a variety of molecular weights, ranging up to 5 k Dalton.

They are synthesized by the ring opening polymerization of oxirane compounds in the presence of amino compounds. The polyether backbone is based either on the mixture of these oxirane compounds.

Anionic Polymers

Anionic polymers may act by the long chain with negative ions attaching to the positive sites on the clay particles, or to the hydrated clay surface through hydrogen bonding [5]. Surface hydration is reduced as the polymer coats the surface of the clay.

The protective coating also seals, or restricts the surface fractures or pores, thereby reducing or preventing the capillary movement of filtrate into the shale. Potassium chloride enhances the rate of polymer absorption onto the clay.

Amine Salts of Maleic Imide

Compositions containing amine salts of the imides of polymers are useful for clay stabilization. These types of salts are formed by the reaction with a diamine such as dimethyl aminopropylamine, in ethylene glycol solution [10]. The primary nitrogen dimethyl aminopropylamine forms the imide bond.

In addition, it may add to the double bond. Further, it may add to the double bond, but also may condense with the anhydride itself. On repetition of these reactions, oligomeric compounds may be formed. Finally, the product is neutralized with acetic acid or methanesulfonic acid to a pH of 4.

The performance of this compound was tested in Bandera sandstone, where it was found that the material neutralized with methanesulfonic acid performed somewhat less well than that neutralized with acetic acid. The compositions are particularly suitable for water-based hydraulic fracturing fluids.

References

1. Durand, C., Onaisi, A., Audibert, A., Forsans, T., Ruffet, C., 1995. Influence of clays on borehole stability: A literature survey: Pt.1: Occurrence of drilling problems physico-chemical description of clays and of their interaction with fluids. *Rev. Inst. Franc. Pet.* 50 (2), 187–218.
2. Hoffmann, R., Lipscomb, W.N., 1962. Theory of polyhedral molecules. i. physical factorizations of the secular equation. *J. Chem. Phys.* 36 (8), 2179–2189.
3. Grim, R.E., 1968. *Clay Mineralogy*, second ed. McGraw-Hill, New York.
4. Murray, H.H., 2007. *Applied Clay Mineralogy: Occurrences, Processing, and Application of Kaolins, Bentonites, Palygorskite-Sepiolite, and Common Clays*, Vol. 2. Elsevier, Amsterdam.
5. Blachier, C., Michot, L., Bihannic, I., Barres, O., Jacquet, A., Mosquet, M., 2009. Adsorption of polyamine on clay minerals. *J. Colloid Interface Sci.* 336 (2), 599–606.
6. Mooney, R.W., Keenan, A.G., Wood, L.A., 1952. Adsorption of water vapor by montmorillonite. II. Effect of exchangeable ions and lattice swelling as measured by X-ray diffraction. *J. Am. Chem. Soc.* 74 (6), 1371–1374.
7. Patel, A.D., Stamatakis, E., Davis, E., 2001. Shale hydration inhibition agent and method of use. US Patent 6 247 543, assigned to M I Llc., June 19 2001.
8. Klein, H.P., Godinich, C.E., 2006. Drilling fluids. US Patent 7 012 043, assigned to Huntsman Petrochemical Corporation (The Woodlands, TX), March 14 2006.
9. Bragg, J.R., Varadaraj, R., 2006. Solids-stabilized oil-in-water emulsion and a method for preparing same. US Patent 7 121 339, assigned to ExxonMobil Upstream Research Company (Houston, TX), October 17 2006.
10. Poelker, D.J., McMahon, J., Schield, J.A., 2009. Polyamine salts as clay stabilizing agents. US Patent 7 601 675, assigned to Baker Hughes Incorporated (Houston, TX), October 13 2009.
11. Gazaniol, D., Forsans, T., Boisson, M.J.F., Piau, J.M., 1995. Wellbore failure mechanisms in shales: Prediction and prevention. *J. Pet. Technol.* 47 (7), 589–595.
12. Bailey, L., Reid, P.I., Sherwood, J.D., 1994. Mechanisms and solutions for chemical inhibition of shale swelling and failure. In: *Proceedings Volume, Recent Advances in Oilfield Chemistry*, 5th Royal Soc. Chem. Int. Symp. (Ambleside, Engl, 4/13–15/94), pp. 13–27.

13. Tshibangu, J.P., Sarda, J.P., Audibert-Hayet, A., 1996. A study of the mechanical and physicochemical interactions between the clay materials and the drilling fluids: Application to the boom clay (Belgium) (etude des interactions mecaniques et physicochimiques entre les argiles et les fluides de forage: Application a l'argile de boom (Belgique)). *Rev. Inst. Franc. Pet.* 51 (4), 497–526.
14. Suratman, I., 1985. A study of the laws of variation (kinetics) and the stabilization of swelling of clay (contribution a l'etude de la cinetique et de la stabilisation du gonflement des argiles), Ph.D. thesis. Malaysia.
15. Smith, C.K., Balson, T.G., 2004. Shale-stabilizing additives. US Patent 6 706 667, March 16 2004.