

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
 федеральное государственное автономное
 образовательное учреждение высшего образования
 «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» (ТПУ)

Школа – Инженерная школа природных ресурсов
 Направление подготовки – Нефтегазовое дело
 Отделение школы (НОЦ) – Отделение нефтегазового дела

МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ

Тема работы
Исследование влияния биоразлагаемых брейкеров на реологические характеристики жидкостей гидроразрыва пласта

УДК 622.24.063.2-047.37

Студент

Группа	ФИО	Подпись	Дата
2БМ82	Нгуен Тхань Хиеу		15.06.2020

Руководитель ВКР

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент отделения нефтегазового дела	Глотова В.Н.	к.т.н.		18.06.2020

КОНСУЛЬТАНТЫ ПО РАЗДЕЛАМ:

По разделу «Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение»

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент отделения нефтегазового дела	Романюк В.Б.	к.э.н.		17.06.2020

По разделу «Социальная ответственность»

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Ассистент отделения общетехнических дисциплин	Черемискина М.С.	–		17.06.2020

ДОПУСТИТЬ К ЗАЩИТЕ:

Руководитель ООП	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент отделения нефтегазового дела	Минаев К.М.	к.х.н.		19.06.2020

Планируемые результаты обучения по ООП

Код результата	Результат обучения (выпускник должен быть готов)
P1	Применять базовые естественнонаучные, социально-экономические, правовые и специальные знания в области нефтегазового дела, для решения <i>прикладных междисциплинарных задач и инженерных проблем</i> , соответствующих профилю подготовки (в нефтегазовом секторе экономики), самостоятельно учиться и непрерывно повышать квалификацию в течение всего периода профессиональной деятельности.
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, 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.
P9	Разрабатывать и внедрять инновационные решения при строительстве скважин.
P10	Обеспечивать технологический контроль и управление процессом бурения скважин.
P11	Разрабатывать проектную документацию на строительство скважин в осложненных горно-геологических условиях.

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
 федеральное государственное автономное
 образовательное учреждение высшего образования
 «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» (ТПУ)

Школа – Инженерная школа природных ресурсов
 Направление подготовки (специальность) – Нефтегазовое дело
 Отделение школы (НОЦ) – Отделение нефтегазового дела

УТВЕРЖДАЮ:
 Руководитель ООП
 _____ Минаев К.М.
 (Подпись) (Дата) (Ф.И.О.)

**ЗАДАНИЕ
на выполнение выпускной квалификационной работы**

В форме:

Магистерской диссертации

(бакалаврской работы, дипломного проекта/работы, магистерской диссертации)

Студенту:

Группа	ФИО
2БМ82	Нгуен Тхань Хиеу

Тема работы:

Исследование влияния биоразлагаемых брейкеров на реологические характеристики жидкостей гидроразрыва пласта

Утверждена приказом директора (дата, номер)	28.02.2020, № 59-113/с
---	------------------------

Срок сдачи студентом выполненной работы:	19.06.2020
--	------------

ТЕХНИЧЕСКОЕ ЗАДАНИЕ:

Исходные данные к работе	Объект исследования: процесс деструкции сшитого геля гидроразрыва. Область применения: системы жидкостей гидроразрыва пласта, позволяющих минимизировать загрязнение продуктивного горизонта.
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, конструирования; содержание процедуры исследования, проектирования, конструирования; обсуждение результатов выполненной работы; наименование дополнительных разделов, подлежащих разработке; заключение по работе).</i>	1 Литературный обзор 1.1 Гидравлический разрыв пласта – эффективный метод стимуляции скважины 1.2 Факторы, влияющие на эффективность проведения ГРП 1.3 Жидкости разрыва на водной основе 1.4 Компоненты, входящие в состав жидкостей разрыва на водной основе

	1.5 Эффективность процессов химической деструкции 1.6 Экологические аспекты проведения ГРП 1.7 Биоразлагаемые полимеры на основе молочной кислоты 1.8 Заключение по литературному обзору 2 Экспериментальная часть 2.1 Методика эксперимента 2.2 Результаты и их обсуждение 2.3 Вывод по экспериментальной части
Перечень графического материала <i>(с точным указанием обязательных чертежей)</i>	Необходимость в графических материалах отсутствует
Консультанты по разделам выпускной квалификационной работы <i>(с указанием разделов)</i>	
Раздел	Консультант
Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение	Доцент отделения нефтегазового дела, к.э.н., Романюк В.Б.
Социальная ответственность	Ассистент отделения общетехнических дисциплин Черемискина М.С.
Часть на иностранном языке	Доцент отделения иностранных языков, к.п.н., Гутарева Н.Ю.
Названия разделов, которые должны быть написаны на иностранном языке:	
Investigation of the biodegradable breakers effects on rheological characteristics of fracturing fluids	

Дата выдачи задания на выполнение выпускной квалификационной работы по линейному графику	11.02.2020
---	------------

Задание выдал руководитель

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент отделения нефтегазового дела	Глотова В.Н.	к.т.н.		11.02.2020

Задание принял к исполнению студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
2БМ82	Нгуен Тхань Хиеу		11.02.2020

ЗАДАНИЕ ДЛЯ РАЗДЕЛА «ФИНАНСОВЫЙ МЕНЕДЖМЕНТ, РЕСУРСООБЪЕКТИВНОСТЬ И РЕСУРСОСБЕРЕЖЕНИЕ»

Студенту:

Группа	ФИО
2БМ82	Нгуен Тхань Хиеу

Школа	ИШПР	Отделение	Нефтегазового дела
Уровень образования	Магистратура	Направление/специальность	21.04.01 «Нефтегазовое дело»

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

1. Стоимость ресурсов научного исследования (НИ): материально-технических, энергетических, финансовых, информационных и человеческих.	1. Работа с информацией, представленной в аналитических материалах, статистических бюллетенях и изданиях, нормативно-правовых документах. 2. Подбор методики расчета показателей. 3. Выбор исходных данных, в том числе: норм расхода материалов, тарифных ставок заработной платы, а также размера страховых отчислений.
2. Нормы и нормативы расходования ресурсов.	
3. Используемая система налогообложения, ставки налогов, отчислений, дисконтирования и кредитования.	

Перечень вопросов, подлежащих исследованию, проектированию и разработке:

1. Оценка коммерческого потенциала, перспективности и альтернатив проведения НИ с позиции ресурсоэффективности и ресурсосбережения.	<i>SWOT-анализ проекта</i>
2. Планирование и формирование график научных научно-исследовательской работы.	<i>Линейный календарный график выполнения работы</i>
3. Планирование и формирование бюджета научно-исследовательской работы	1. Материальные затраты научно-технического исследования (НТИ); 2. Основная заработная плата исполнителей темы; 3. Дополнительная заработная плата исполнителей темы; 4. Отчисления на социальные нужды; 5. Бюджет НТИ.

Перечень графического материала (с точным указанием обязательных чертежей):

1. Матрица SWOT	
2. Линейный календарный график проведения НТИ	
3. Бюджет НТИ	

Дата выдачи задания для раздела по линейному графику	11.02.2020
--	------------

Задание выдал консультант:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент отделения нефтегазового дела	Романюк В.Б.	к.э.н.		11.02.2020

Задание принял к исполнению студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
2БМ82	Нгуен Тхань Хиеу		11.02.2020

ЗАДАНИЕ ДЛЯ РАЗДЕЛА «СОЦИАЛЬНАЯ ОТВЕТСТВЕННОСТЬ»

Студенту:

Группа	ФИО
2БМ82	Нгуен Тхань Хиеу

Школа	ИШПР	Отделение (НОЦ)	Нефтегазового дела
Уровень образования	Магистратура	Направление/специальность	21.04.01 «Нефтегазовое дело»

Тема ВКР:

Изучение влияния биоразлагаемых брейкеров на реологические характеристики жидкостей гидроразрыва пласта	
Исходные данные к разделу «Социальная ответственность»:	
<p>1. Характеристика объекта исследования (вещество, материал, прибор, алгоритм, методика, рабочая зона) и области его применения</p>	<p><i>Объект исследования: процесс деструкции сшитого геля на основе гуаровой смолы. Предмет исследования: скорость изменения реологических свойств жидкости ГРП. Метод и средства исследования: аналитические и экспериментальные (лабораторные). Область применения: системы жидкостей гидроразрыва пласта, позволяющих минимизировать загрязнение продуктивного горизонта. Рабочая зона: лаборатория технических жидкостей.</i></p>
Перечень вопросов, подлежащих исследованию, проектированию и разработке:	
<p>1. Правовые и организационные вопросы обеспечения безопасности:</p> <ul style="list-style-type: none"> – специальные (характерные при эксплуатации объекта исследования, проектируемой рабочей зоны) правовые нормы трудового законодательства; – организационные мероприятия при компоновке рабочей зоны. 	<p><i>Инструкция №13-107 по охране труда для работающих с химическими веществами. Научно-инновационная лаборатория «Буровые промывочные и тампонажные растворы». Приказ Минтруда России от 09.12.2014 №997н "Об утверждении Типовых норм бесплатной выдачи специальной одежды, специальной обуви и других средств индивидуальной защиты работникам сквозных профессий и должностей всех видов экономической деятельности, занятым на работах с вредными и (или) опасными условиями труда, а также на работах, выполняемых в особых температурных условиях или связанных с загрязнением". Федеральный закон "О специальной оценке условий труда" от 28.12.2013 № 426-ФЗ. "Трудовой кодекс Российской Федерации" от 30.12.2001 № 197-ФЗ. ГОСТ 12.2.049-80 Система стандартов безопасности труда (ССБТ). Оборудование производственное. Общие эргономические требования.</i></p>
<p>2. Производственная безопасность:</p> <p>2.1. Анализ выявленных вредных и опасных факторов</p> <p>2.2. Обоснование мероприятий по снижению воздействия</p>	<p><i>Проанализировать вредные факторы:</i></p> <ul style="list-style-type: none"> - пониженная влажность воздуха; - температура воздуха в лаборатории;

	<ul style="list-style-type: none"> - отсутствие или недостаток естественного света; - недостаточная освещенность рабочей зоны; - загазованность воздуха рабочей среды; - повышенная температура поверхности оборудования. <p>Проанализировать опасные факторы:</p> <ul style="list-style-type: none"> - химические (раздражающие и токсические); - электрический ток. <p>Рассмотреть источники опасностей, воздействие на человека, нормирование, мероприятия по защите от данных факторов.</p>
3. Экологическая безопасность:	<p>Влияние объекта исследования на литосферу:</p> <ul style="list-style-type: none"> - химическое загрязнения почв в результате разлива химикатов. <p>Влияние объекта исследования на гидросферу:</p> <ul style="list-style-type: none"> - рост концентрации ионов тяжелых металлов в поверхностных водах в результате воздействия химических реагентов на почву и ее составляющие. <p>Влияние объекта исследования на атмосферу:</p> <ul style="list-style-type: none"> - испарения кислот. <p>Влияние процесса исследования на окружающую среду выражены также загрязнением водных ресурсов и почв.</p> <p>Рассмотреть влияние вышеописанных факторов на окружающую среду и предложить возможные мероприятия и средства защиты окружающей среды от данных факторов.</p>
4. Безопасность в чрезвычайных ситуациях:	<p>В качестве наиболее распространенной ЧС в лаборатории принимается пожар. Необходимо описать возможные причины данной ЧС, рассмотреть мероприятия по предотвращению ЧС, а также составить план действий на случай, если ЧС уже случилась.</p>

Дата выдачи задания для раздела по линейному графику	11.02.2020
--	------------

Задание выдал консультант:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Ассистент отделения общетехнических дисциплин	Черемискина Мария Сергеевна	—		11.02.2020

Задание принял к исполнению студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
2БМ82	Нгуен Тхань Хиеу		11.02.2020

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
 федеральное государственное автономное
 образовательное учреждение высшего образования
 «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» (ТПУ)

Школа – Инженерная школа природных ресурсов
 Направление подготовки (специальность) – Нефтегазовое дело
 Уровень образования – Магистратура
 Отделение школы (НОЦ) – Отделение нефтегазового дела
 Период выполнения – осенний / весенний семестр 2019 /2020 учебного года

Форма представления работы:

Магистерская диссертация

(бакалаврская работа, дипломный проект/работа, магистерская диссертация)

КАЛЕНДАРНЫЙ РЕЙТИНГ-ПЛАН выполнения выпускной квалификационной работы

Срок сдачи студентом выполненной работы	19.06.2020
---	------------

Дата контроля	Название раздела (модуля) / вид работы (исследования)	Максимальный балл раздела (модуля)
11 февраля 2020	1. Проведение литературного обзора	20
1 марта 2020	2. Утверждение методики проведения исследования и обработки данных	5
10 марта 2020	3. Проведение экспериментов по оценке влияния молочной кислоты в различных концентрациях на реологические свойства жидкостей ГРП	20
15 апреля 2020	4. Анализ полученных экспериментальных данных, промежуточная аттестация	40
15 июня 2020	5. Предварительная защита диссертации	5

СОСТАВИЛ:

Руководитель ВКР

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент отделения нефтегазового дела	Глотова В.Н.	к.т.н.		18.06.2020

СОГЛАСОВАНО:

Руководитель ООП

Руководитель ООП	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент отделения нефтегазового дела	Минаев К.М.	к.х.н.		19.06.2020

Реферат

Магистерская выпускная квалификационная работа содержит 127 страниц, 34 рисунка, 21 таблицу, 83 литературного источника, 3 приложения.

Ключевые слова: гидравлический разрыв пласта (ГРП), призабойная зона пласта (ПЗП), жидкости ГРП, гуаровая смола, брейкеры, деструкторы, молочная кислота, полимолочная кислота, олигомер полилактида, деструкция жидкости ГРП, эффективная вязкость.

Объектом исследования является процесс деструкции сшитого геля ГРП на основе гуаровой смолы.

Цель работы – исследование влияния биоразлагаемых брейкеров на реологические характеристики жидкости ГРП.

В процессе исследования были рассмотрены основные факторы, влияющие на процесс ГРП, составляющие агенты жидкостей ГРП на водной основе, характеристики биоразлагаемых полимеров, характеристики молочной кислоты, олигомер и полимер на её основе. Изучены существующие разновидности химической деструкции. Описаны методики проведенных экспериментов, проведена обработка полученных данных. Проанализированы влияние температурного фактора на эффективную вязкость сшитого геля, влияние различной концентрации молочной кислоты в качестве деструктора на эффективную вязкость сшитого геля на основе гуаровой смолы при разной температуре.

В результате исследования предложены оптимальные концентрации деструктора на основе молочной кислоты, которые возможно использовать для разрушения сшитого геля на основе гуаровой смолы, формула для дальнейшего исследования деструкции жидкостей ГРП на основе гуаровой смолы биоразлагаемыми полимерами на основе молочной кислоты.

Область применения: системы жидкостей гидроразрыва пласта, позволяющих минимизировать загрязнение продуктивного горизонта.

Определения, обозначения, сокращения, нормативные ссылки

В данной работе использованы некоторые термины с соответствующими определениями:

гидравлический разрыв пласта (ГРП) – один из самых эффективных методов нефтеотдачи и интенсификации притока жидкости и газа к скважинам, заключающийся в создании высоко-проводимой трещины в целом пласте для интенсификации притока флюида к забою скважины.

случайная катушка – конформация полимера, где субъединицы мономера ориентированы случайным образом, при этом все будучи еще связаны со смежными звеньями.

деструкция полимеров – разрушение макромолекул полимеров под действием одного или нескольких факторов, таких как физические, химические, биологические. Химические связи в макромолекулах разрываются во время процесса деструкции, что приводит к снижению степени полимеризации и молекулярной массы полимера. Изменение структуры полимеров приводит к изменению их физических и химических свойств, т.е. к старению полимеров.

В данной работе использованы некоторые обозначения и сокращения с соответствующими расшифровками:

ГРП – гидравлический разрыв пласта;

МК – молочная кислота;

ПЗП – призабойная зона пласта;

т.е. – то есть;

т.д. – так далее;

др. – и другие.

Оглавление

Введение.....	14
1 Литературный обзор.....	15
1.1 Гидравлический разрыв пласта – эффективный метод стимуляции скважины.....	15
1.2 Факторы, влияющие на эффективность проведения ГРП.....	16
1.3 Жидкости разрыва на водной основе	18
1.4 Компоненты, входящие в состав жидкостей разрыва на водной основе.....	20
1.4.1 Вода.....	20
1.4.2 Гуар и его производные	20
1.4.3 Сшиватели	24
1.4.4 Деструкторы (брейкеры) и процессы химической деструкции	26
1.4.4.1 Окислители.....	28
1.4.4.2 Кислоты	30
1.4.4.3 Энзимы	31
1.4.5 Стабилизаторы вязкости	34
1.4.6 Буферы.....	35
1.4.7 Ингибиторы глин.....	35
1.4.8 Поверхностно-активные вещества (ПАВ)/ Взаимные растворители	36
1.4.9 Биоциды/ Бактерициды.....	36
1.4.10 Понизители трения.....	37
1.5 Эффективность процессов химической деструкции	37
1.6 Экологические аспекты проведения ГРП.....	42
1.7 Биоразлагаемые полимеры на основе молочной кислоты	43
1.7.1 Молочная кислота	44
1.7.2 Лактид.....	45
1.7.3 Олигомер молочной кислоты	46
1.7.4 Полимолочная кислота (Полилактид)	47
1.8 Заключение по литературному обзору.....	52
2 Экспериментальная часть	54
2.1 Методика эксперимента	54
2.1.1 Средства и материалы для проведения экспериментов.....	54
2.1.2 Порядок проведения экспериментов	55
2.1.2.1 Приготовление сшитого геля	55
2.1.2.2 Определение реологических параметров.....	56
2.1.3 Обработка полученных экспериментальных данных	56
2.2 Результаты и их обсуждение.....	56

2.2.1	Результаты экспериментов по наблюдению влияния температурных факторов на стабильность сшитого геля без молочной кислоты	57
2.2.2	Результаты экспериментов по изменению эффективной вязкости сшитого геля после его обработки молочной кислотой в различных концентрациях при комнатной температуре	58
2.2.3	Результаты экспериментов по изменению эффективной вязкости сшитого геля после его обработки молочной кислотой в различных концентрациях при повышенной температуре	59
2.3	Вывод по экспериментальной части	65
3	Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение	68
3.1	SWOT-анализ.....	68
3.2	Планирование научно-исследовательской работы	69
3.2.1	Структура работы в рамках научного исследования	69
3.2.2	Определение трудоемкости выполнения работ.....	70
3.2.3	Разработка графика проведения научного исследования.....	71
3.2.4	Бюджет научно-технического исследования.....	75
3.2.4.1	Расчет материальных затрат научно-технического исследования	75
3.2.4.2	Основная заработная плата исполнителей темы	75
3.2.4.3	Отчисления во внебюджетные фонды (страховые отчисления).....	77
3.2.4.4	Формирование бюджета затрат научно-исследовательского проекта	78
3.2.5	Оценка эффективности применения различных брейкерных систем	78
4	Социальная ответственность	79
4.1	Правовые и организационные вопросы обеспечения безопасности.....	80
4.1.1	Специальные (характерные при эксплуатации объекта исследования, проектируемой рабочей зоны) правовые нормы трудового законодательства.....	80
4.1.2	Организационные мероприятия при компоновке рабочей зоны исследователя.....	83
4.2	Производственная безопасность	84
4.2.1	Анализ выявленных вредных и опасных факторов	84
4.2.2	Обоснование мероприятий по снижению воздействия	91
4.3	Экологическая безопасность.....	92
4.3.1	Анализ влияния объекта исследования на окружающую среду.....	92
4.3.2	Анализ влияния процесса исследования на окружающую среду.....	93
4.3.3	Обоснование мероприятий по защите окружающей среды	94
4.4	Безопасность в чрезвычайных ситуациях.....	94
	Заключение.....	99
	Список использованных источников.....	101

Приложение А.....	110
Приложение Б.....	115
Приложение В.....	118

Введение

В настоящее время гидравлический разрыв пласта (ГРП) является одним из наиболее эффективных методов интенсификации притока добываемых флюидов трудно-извлекаемых запасов, используемый в низко-проницаемых, слабо-дренируемых, неоднородных и расчлененных коллекторах.

После проведения гидравлического разрыва пласта, прежде чем начать добычу, обработка призабойной зоны является важнейшим фактором, связанным с удалением жидкости ГРП и извлечением остатка расклинивающего материала с забоя скважины. Это необходимо для повышения относительной проницаемости и предупреждения препятствия на пути притока углеводородов. К обработке подземных произведенных трещин относятся состав для разрушения жидкостей ГРП.

Удаление жидкости ГРП может быть затруднено неполной деструкцией сшитого геля и образованием остаточного значительного количества хлопьевидного осадка, ухудшая проводимость трещины пласта. Данная проблема связывается с рядом причин:

- неправильный выбор рецептуры жидкости ГРП;
- неправильный выбор деструкторов;
- неправильный выбор концентрации деструкторов;
- несоблюдение конкретных рабочих условий.

Кроме того, использование составляющих агентов в составе жидкости ГРП без воздействия на окружающую среду также заслуживает внимания. Исходя из этого, можно сказать что, правильный выбор типа деструкторов является важным фактором в процессе удаления жидкости ГРП из пласта.

Данная тема исследования относится к способам и составам, используемым для обработки подземных формаций в процессе ГРП, в частности для разрушения загущенных жидкостей биоразлагаемыми полимерами в качестве деструкторов.

1 Литературный обзор

1.1 Гидравлический разрыв пласта – эффективный метод стимуляции скважины

В настоящее время гидравлический разрыв пласта (ГРП) является одним из наиболее эффективных методов стимуляции скважины и высокой эффективной технологией интенсификации притока, повышения добычи углеводородов, когда их извлечение из пластов традиционными способами малорентабельно или невозможно [26]. Схема гидравлического разрыва пласта установлена на рисунке 1.

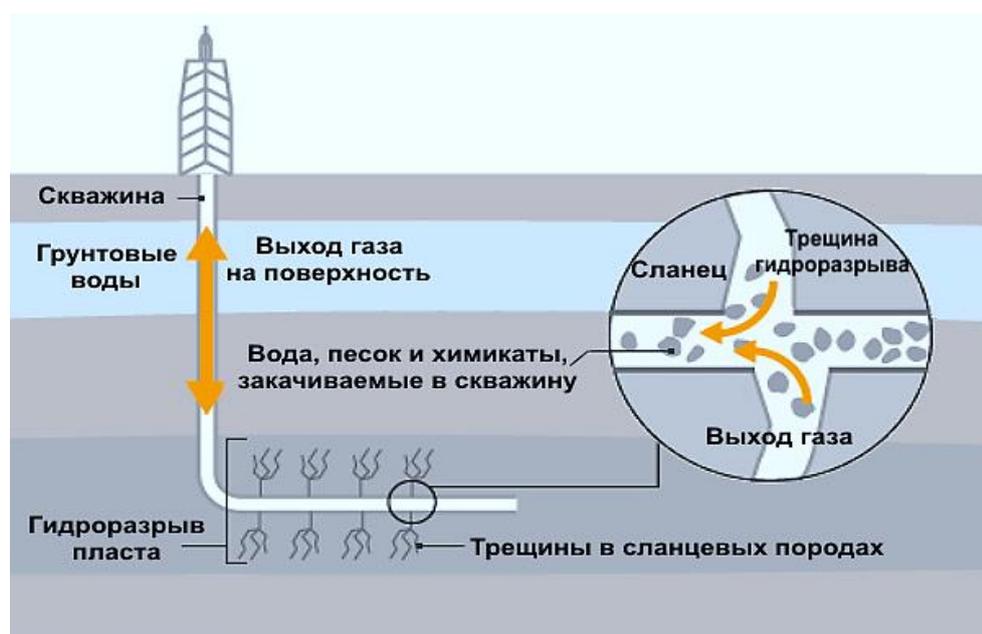


Рисунок 1 – Схема гидравлического разрыва пласта

ГРП способствует увеличению добычи в коллекторах с низкой и умеренной проницаемостью, исключению повреждений вблизи ствола скважины в коллекторах с высокой проницаемостью, снижению добычи песка в слабо уплотненных или неуплотненных коллекторах, соединению естественных трещин в пласте, соединению поры плотных пород и созданию условия высвобождения природного газа при добыче нетрадиционного газа.

Эффективность ГРП зависит от фильтрационно-емкостных свойств (ФЕС) пласта и создания ветвей трещин, за счет чего приводит к повышению площадей дренирования скважины. Фильтрационно-емкостные свойства характеризуют пористость и проницаемость коллекторов. Длинные трещины

требуются в случаях низких ФЕС пласта. В случаях пласта с высоким ФЕС проектируются более широкие и короткие трещины.

В зависимости от геологического и технического состояния скважины и на основе проведения работ по интенсификации добычи флюидов, также статических результатов ГРП по данному пласту проектируют программы ГРП и дают рекомендации по подготовке к проведению ГРП в скважине и дальнейшему освоению [1, 3].

Во время проведения технологии ГРП жидкость разрыва закачивается в скважину с помощью мощных насосных станций под высоким давлением выше давления разрыва продуктивного пласта. При развитии трещины в жидкость вводится расклинивающий материал – проппант либо песок, переносимый жидкостью в трещину. После завершения процесса ГРП и сброса давления проппант остается в произведенной трещине, удерживает трещину открытой для предотвращения её полного смыкания, следовательно, трещина становится проницаемой для пластовых флюидов.

Составляющие добавки жидкости ГРП неограничены. Некоторыми из них являются гелеобразователи, сшивающие агенты линейных полимеров, деструкторы, ингибиторы коррозии, ингибиторы глин, понизители трения, термостабилизаторы, поверхностно-активные вещества, деэмульгаторы, биоциды или бактерициды и т.д.

Помимо повышения эффективности добычи углеводородов, метод ГРП также используется для преодоления, предупреждения загрязнения призабойной зоны пласта (ПЗП), повышения приемистости скважин в процессе захоронения солевых растворов и промышленных отходов в подземных пластах, и также повышения эффективности при проведении операций добычи углеводородов вторичными методами.

1.1 Факторы, влияющие на эффективность проведения ГРП

Успешность проведения ГРП зависит от двух основных факторов: геологические и технологические, такие как [2, 16]:

- литологические характеристики пласта, такие как трещиноватость, кавернозность, цементированность зерен, глинистость горных пород;
- литологическая неоднородность, характеризующаяся коэффициентами песчаности, расчлененности, анизотропии;
- физические свойства пласта (пористость, проницаемость);
- наличие газовой шапки и подошвенной воды;
- толщина продуктивного пласта;
- величина пластового давления;
- обводненность скважины;
- закольматированность ПЗП;
- скорость закачки и давление обработки;
- жидкость разрыва;
- объем жидкости разрыва;
- объем продавочной жидкости;
- концентрация расклинивающего агента;
- качество расклинивающего агента;
- выбранная технология гидравлического разрыва.

Жидкость разрыва передает энергию с устья скважины на забой для разрыва породы и переноса проппанта в трещины [17,18]. Одним из важных факторов успешности ГРП является правильный подбор жидкостей гидроразрыва.

Жидкости ГРП должны обладать определенными физическими и химическими свойствами [4]:

- Создание достаточной динамической вязкости для обеспечения достаточной ширины, чтобы обеспечить проникновение проппанта в трещину;
- Обеспечение требуемого давления для обработки роста трещины и предотвращения её прорыва в какую-то нежелательную зону, например воду;

- Обеспечение несущей способности транспортировать расклинивающий наполнитель от ствола скважины до кончика трещины;
- Контроль потери жидкости. Идеальная жидкость обладает гибкостью при потере жидкости. В случаях, когда желеобразный осадок на фильтре не может образовывать вязкость жидкости для гидроразрыва, это может быть основным механизмом контроля потери жидкости;
- Жидкость должна быть безопасной для персонала;
- Экологически чистой – состав жидкости должен быть как можно более «зеленым»;
- Должна обладать деструктивными свойствами – жидкость должна «разрушиться» до низкой вязкости, чтобы она могла вытекать обратно и обеспечивать очистку трещины;
- Жидкость должна быть экономически эффективной;
- Жидкость должна обладать совместимостью с различными реагентами;
- Должна обеспечить проводимости трещин без образования водяных блоков, с сохранением относительной проницаемости пласта особенно в скважинах низкого давления и сухого газа;
- Легка в приготовлении и хранении даже в неблагоприятных промысловых условиях.

1.2 Жидкости разрыва на водной основе

Жидкость ГРП включает в себя добавки. Присутствие добавок в составе жидкости ГРП способствует двум основным целям:

- улучшение образования трещин и способность к переносу проппанта:
 - гелеобразователи;
 - сшиватели;
 - термостабилизаторы;
 - регуляторы pH;
 - понизители фильтрации;

- понизители трения;
- ингибиторы глин.
- минимизация повреждения пласта:
 - деструкторы;
 - биоциды или бактерициды;
 - ПАВ и неэмульгаторы.

На сегодняшний день жидкости ГРП на водной основе являются универсальным применением и занимают около 90% работ по ГРП во всех скважинах в мире. Жидкости ГРП на водной основе обладают следующими достоинствами и недостатками, которые представлены на таблице 1.

Таблица 1 – Достоинства и недостатки жидкостей на водной основе

Достоинства	Недостатки
<ul style="list-style-type: none"> – Доступность и гибкость составляющих компонентов; – широкая применимость; – эффективная деградация при любых температурах; – относительная легкость смешивания и закачки; – большая вязкость, более высокая структура и большая песконесущая способность при малой концентрации гелеобразователя; – пожаробезопасность; – низкая стоимость. 	<ul style="list-style-type: none"> – потенциальная опасность для некоторых горных пород в пласте; – ограничение на водоснабжение удаленных местностей.

Некоторыми из типов жидкости ГРП на водной основе являются следующие [5]:

- Водные растворы на основе полимеров;
- Загущенные растворы;
- Устойчивые пены на водной основе;

- Прямые эмульсии, прямые полиэмульсии и множественные полиэмульсии;
- Мицеллярные растворы ПАВ.

1.3 Компоненты, входящие в состав жидкостей разрыва на водной основе

1.3.1 Вода

Вода, используемая для гидроразрыва пласта, является критическим компонентом жидкости. Качество используемой воды должно быть тщательно проверено. В принципе, для обработки расклинивающего пласта вода фильтруется до 50 мкм и до 2 мкм для гидроразрыва и пакетной обработки. В составе жидкости разрыва обычно используется пресная вода, а морские воды имеют желирующие агенты. Основным недостатком морской воды является присутствие сульфата, который может взаимодействовать с природной пластовой водой, вызывая образование сульфатных отложений и являясь источником серы для бактерий, снижающих содержание сульфатов. Использование после гидроразрыва обратного притока воды становится обычным явлением. При приготовлении сшитых гелей используется обратная вода, необходимо соблюдать осторожно, так как такая вода может содержать остаточные брейкеры.

1.3.2 Гуар и его производные

Гуаровая смола является натуральным водорастворимым полимером, обладающим уникальной структурой и широко применяющимся в качестве загущающего агента в составе жидкостей ГРП на водной основе.

Химически гуаровая камедь представляет собой экзополисахарид, состоящий из сахаров галактозы и маннозы. Основная цепь представляет собой линейную цепь из β 1,4-связанных остатков маннозы, с которыми остатки галактозы 1,6-связаны в каждой второй маннозе, образуя короткие боковые ветви. По результатам исследования Weaver et al. при наличии последовательного соединения шести или более маннозных элементов будет образовываться полиманнозная спираль, которая нерастворима [22]. При этом в

смеси ожидается наличие от 6 до 10% (масс.) осадка, представляющего собой нерастворенный гуар [23,24]. Наличие данного осадка приводит к негативному воздействию на пропантную пачку. Гуаровая камедь обладает способностью выдерживать температуру 80°C (176°F) в течение пяти минут [19]. Структура гуара приведена на рисунке 2.

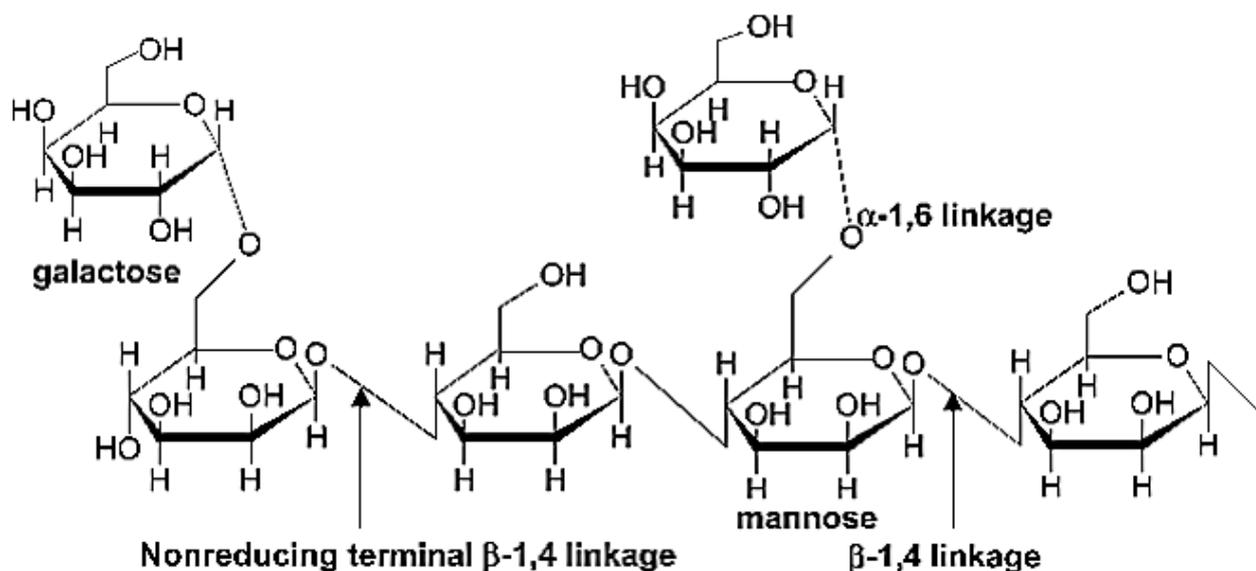


Рисунок 2 – Структура гуара

Гуаровая камедь более растворима, чем камедь рожкового дерева из-за ее дополнительных точек ветвления галактозы. В отличие от бобов рожкового дерева, он не является желирующим. Либо бура, либо кальций могут сшивать гуаровую камедь, вызывая ее неионогенное и гидроколлоидное гелеобразование в воде. Гуаровая смола в основном нерастворима в большинстве органических растворителей.

Вязкость геля зависит от следующих основных факторов:

- время;
- температура;
- концентрация;
- водородный показатель pH;
- скорость перемешивания;
- размеры частиц используемой порошкообразной смолы.

Высокие концентрации кислот или щелочи могут снизить вязкость геля. При экстремальных значениях температуры и pH, так и как pH=3 и T=50 °C структуры геля разрушается и разлагается. При значениях pH 5-7 гель проявляется стабильностью. Чем ниже температура, тем ниже скорость, с которой увеличивается вязкость, и тем ниже конечная вязкость. Выше 80 °C конечная вязкость немного уменьшается. Более мелкие гуаровые порошки набухают быстрее, чем крупная порошкообразная камедь с большим размером частиц [20].

Реология гуаровой камеди типична для случайной катушки полимера. Это не показывает очень высокую вязкость с низким сдвигом, наблюдаемую с более жесткими полимерными цепями, такими как ксантановая камедь. Она очень тиксотропная при концентрации выше 1%, но при ниже 0,3%, тиксотропность незначительная. Гуаровая камедь проявляет синергию вязкости с ксантановой камедью. Смеси гуаровой камеди и мицеллярного казеина могут быть слегка тиксотропными, если образуется бифазная система [20, 21].

Гуаровая камедь также экономична. Поскольку у других агентов (например, у кукурузного крахмала) способность к загущению воды почти в восемь раз больше, для получения достаточной вязкости требуется только небольшое количество. Поскольку требуется меньше, затраты снижаются.

В дополнение к влиянию гуаровой камеди на вязкость, его высокая способность течь или деформироваться, дает ему благоприятные реологические свойства. Образуются хрупкие гели при сшивании её с бором. Она используется в различных многофазных составах для гидравлического разрыва пласта, в некоторых в качестве эмульгатора предотвратить слипание нефтяного капля, а в других в качестве стабилизатора предотвратить оседание и / или отделение твердых частиц.

Гидроразрыв пласта влечет за собой перекачку нагруженных песком жидкостей при высоком давлении и расходе. Это расколит породу и затем раскроет трещины. Вода сама по себе слишком тонкая, чтобы эффективно переносить расклинивающий песок, поэтому гуаровая смола является одним из

ингредиентов, добавляемых для сгущения суспензионной смеси и улучшения ее способности переносить расклинивающий наполнитель. Жидкость ГРП должна обладать следующими важными свойствами:

- Тиксотропность: жидкость должна быть тиксотропной, то есть она должна застывать в течение нескольких часов.
- Гелеобразование и де-гелеобразование: желаемая вязкость изменяется в течение нескольких часов.

Когда смешивающаяся суспензия смешивается, она должна быть достаточно жидкой, чтобы ее было легче перекачивать. Затем, по мере того как она стекает по трубе, жидкость должна превращаться в гель, чтобы поддерживать расклинивающий агент и промывать его глубоко в трещинах. После завершения процесса ГРП и прежде чем начать добычу флюида, сшитый гель должен химически разрушиться с предсказуемой скоростью. Гуар + бор + запатентованные химикаты могут решить обе эти задачи одновременно [19].

В различных рецептурах жидкостей разрыва возможные концентрации гуара составляют 0,12 – 0,96% (масс.) при проведении операции ГРП в различных горно-геологических условиях [24, 25].

В холодной воде гуаровая смола быстро гидратируется, образуя псевдопластичные растворы с уникальной структурой. Как правило, с большей вязкостью при низком сдвиге, чем другие гидроколлоиды, что улучшает способность жидкости ГРП транспортировать проппант в трещины. Коллоидные твердые вещества, присутствующие в гуаре, делают жидкости более эффективными, создавая меньше фильтрационной корки и больше проводимости проппантной пачки.

Производные гуара обладают стабильностью в условиях высокой температуры и pH. Создание производных гуара приводит к незначительным изменениям свойств и более широкому их применению в различных областях, а особенно в гидравлическом разрыве пласта: уменьшение водородных связей, повышение растворимости в водно-спиртовой смеси и улучшение совместимости электролитов.

При взаимодействии пропиленоксида с гидроксильной группой элементарного звена макромолекулы гуара образуется гидроксипропилгуар (ГПГ), обладающий более вязким и термостабильным гелеобразованием с меньшими негидратирующимися остатками (1-4%) при приготовлении жидкостей ГРП. Производные гуара также позволяют создавать трещины с большой проводимостью [5, 6]. Структура гидроксипропилгуара и карбоксиметилгидроксипропилгуара приведена на рисунках 3 и 4.

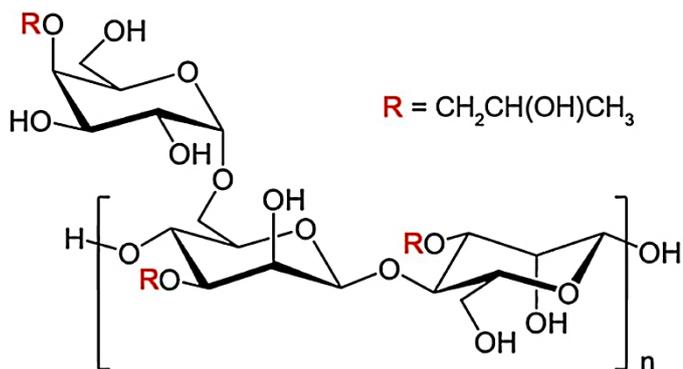


Рисунок 3 – Структура гидроксипропилгуара

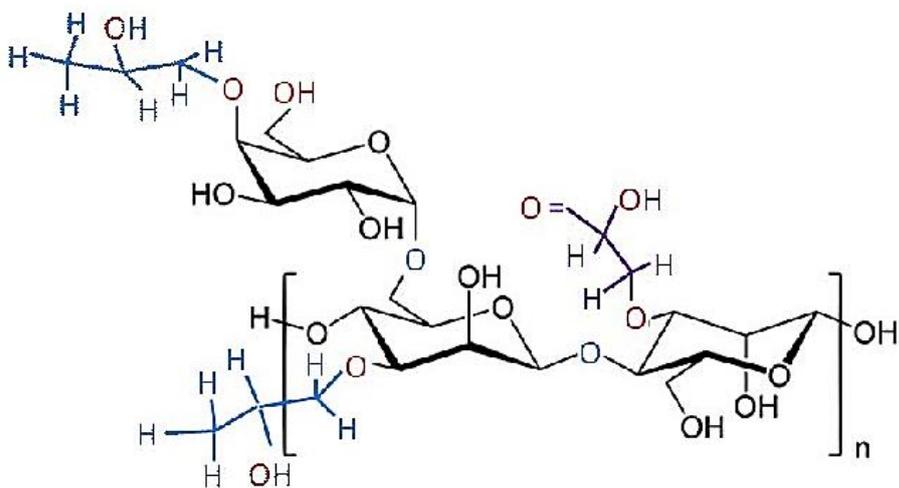


Рисунок 4 – Структура карбоксиметилгидроксипропилгуара

1.3.3 Сшиватели

Молекулы гуара имеют тенденцию к агрегации в процессе гидравлического разрыва, в основном из-за межмолекулярной водородной связи. Эти агрегаты затрудняют извлечение нефти вследствие забивания трещин, что приводит к ограничению притока флюида. Сшивание гуаровых полимерных цепей предотвращает агрегацию образованием металл - гидроксильных комплексов, увеличивает базовую вязкость линейного геля, а

также эластичность и способность переноса расклинивающего агента в жидкости [26].

На практике соединения бора, титана, хрома, циркония, других поливалентных металлов и их водорастворимые соли используются в качестве сшивающих агентов для получения жидкости разрыва с требуемыми свойствами.

В настоящее время наиболее распространенными используемыми сшивающими агентами являются соединения бора. Сшитые боратом жидкости разрыва, таким как борная кислота $B(OH)_4$, растворимые соли комплексов кальция, магния и органических боратов, применяются в широком диапазоне условий обработки, также устойчивы к разрушению при сдвиге.

Борная кислота реагирует с гидроксильными группами на цепях полимера по двум стадийным процессам:

- соединение двух цепей полимера;
- образование бис-диольных комплексов.

Сама борная кислота, по-видимому, не образует комплекса с полимером, так что связанные ионы бора заряжены отрицательно. Основной формой связи в их структуре является ионная связь между анионными боратными комплексами и адсорбированными катионами на второй полимерной цепи. Разработка сшитых гелей стала главным достижением в технологии гидравлического разрыва пласта. Вязкость повышается за счет связывания вместе нитей с низкой молекулярной массой, что дает эффективные цепочки с более высокой молекулярной массой и жесткую структуру. Сшивающие агенты добавляют в суспензии линейных полисахаридов, чтобы обеспечить более высокие характеристики переноса проппанта по сравнению с линейными гелями [19]. За счет этого создаются более широкие и длинные трещины. Сшитые гели обладают невысокой фильтрацией, что приводит к минимальному повреждению пласта [18, 27, 28]. Процесс сшивания представлен на рисунке 5.

Сшивание линейных цепей полимеров позволяет использовать меньше концентраций гелеобразующих агентов в составе геля. Было установлено, что

пониженные концентрации гуара обеспечивают лучшие и более полные разрывы цепи полимера. После завершения процесса ГРП разрушение сшитого геля восстанавливает проницаемость пласта и позволяет увеличить приток пластовых флюидов [26].

Концентрация иона водорода или pH является одним из важных факторов, непосредственно влияющих на процесс сшивания жидкости. Жидкости, сшитые боратом, изготавливаются в полевых условиях путем смешивания основного полимера в воде при pH выше 7 и добавления боратного сшивающего агента. Во время перекачивания в смеситель добавляют буфер, обычно едкий натр, что повышает pH выше 8, и образуется сшивка. Деструкция осуществляется путем снижения pH до необходимого уровня (например: ниже 8) с помощью кислоты [26].

Скорость сшивки также можно регулировать типом и концентрацией сшивателя, а также добавками лигандов, замедляющих сшивание при высоких температурах [6].

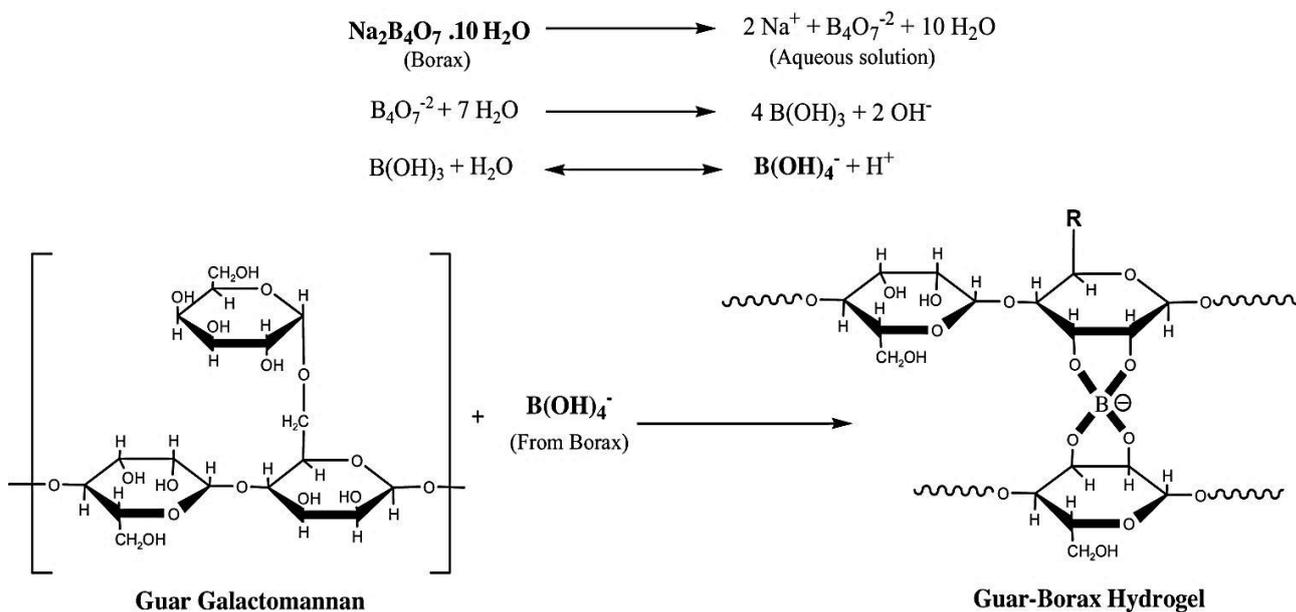


Рисунок 5 – Механизм сшивания бората на гуар

1.3.4 Деструкторы (брейкеры) и процессы химической деструкции

После окончания гидроразрыва пласта для обеспечения очистки расклинивающих трещин необходимо удаление жидкости ГРП с забоя скважины путем снижения вязкости полимерной системы жидкости до

минимума, достаточного для образования свободного истечения под действием пластового давления и сохранения расклинивающих материалов в трещинах. Снижение вязкости геля до начального состояния выполняется путем добавления соответствующих реагентов-деструкторов в составе жидкости ГРП.

Принцип деструкции заключается в том, что сшитый гель закачивают в скважину под достаточным давлением для формирования пластовой трещины. При этом деструктор разрушает структурные связи сшитого геля, уменьшает молекулярную массу используемых полимеров и образует жидкость с меньшей вязкостью, пригодной для откачки, а также облегчает продувку остаточного полимера, что позволяет очистить проппантную пачку.

Идеальными деструкторами являются те, которые вводятся в состав жидкости ГРП и распределяются на поверхности полимерной системы без воздействия на неё до снижения давления закачивания. Идеальные деструкторы были бы неактивными во время обработки и через определенное время они быстро реагируют с гелем, разрушая его до низкой вязкости без образования осадка, подготавливая формирование пластовых трещин к течению. Этого очень трудно достичь, так как активность деструкторов сильно зависит от температуры жидкости, которая меняется со временем. В зависимости от условий проведения ГРП, в качестве деструкторов могут применяться три основных типа: окислители, кислоты и ферменты [6, 26].

Неправильное использование или неэффективные деструкторы могут привести к значительному повреждению проппантной пачки и снижению индекса пульсации. Настоящие применяемые деструкторы являются недостаточными либо малоэффективными.

Механизм сшивания гидратированной гуаровой смолы, сшитой боратными системами, происходит в щелочной среде при pH выше 8. В нейтральной среде, особенно в кислой среде межуглеродные связи, а также связи между полимерной системой и бором разрушаются вследствие сведения к минимуму концентрации сшивающего агента $B(OH)_4$, разрушая полученные трехмерные гелевые структуры до линейного геля с низкой вязкостью. Так, что

выбранные деструкторы должны быть эффективны в кислой или нейтральной среде.

Используемые химические составы должны быть безвредными для окружающей среды, обеспечивающими безопасность при использовании и не влияющими на свойства слоев породы коллекторов пласта.

1.3.4.1 Окислители

Окислители являются наиболее пространственными деструкторами, такими как персульфаты, перкарбонаты, гипохлориты, пероксиды, перманганаты, а также перекись водорода. Принцип деструкции заключается в расщеплении ацетильных связей в основной цепи полимера в температурном диапазоне от 25 °С до 95 °С. Процесс расщепления полимера представлен на рисунке 6 [29].

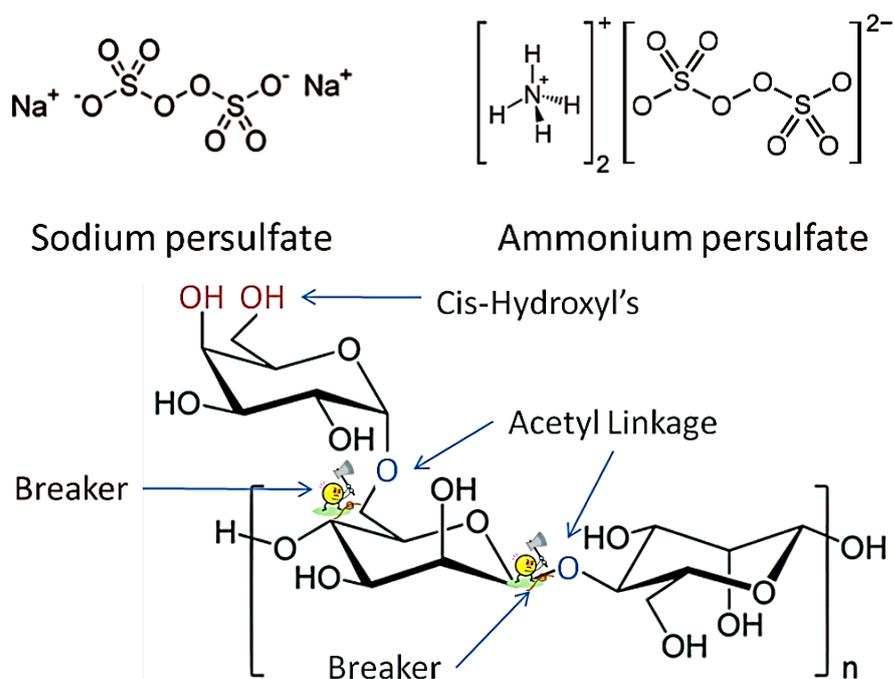


Рисунок 6 – Окислительные деструкторы и их действие на гуар

Для окислителей при температурах, меньших 50 °С процесс разрушения сшитых гелей замедлен [23]. Соответственно, при более высоких температурах химическая активность окислителей возрастает. Органические пероксиды и гидропероксиды обладают высокой энергией активации и высокой стабильностью при хранении, обеспечивая диапазон рабочих температур в пределах 60-120 °С.

Для повышения эффективности процесса деструкции, а также для обеспечения требуемых свойств сшитого геля, можно пользоваться совместно с окислителями путем добавления в состав жидкости разрыва активаторов, являющихся гидролизованнными эфирами органической кислоты. В пластовых условиях с повышенной температурой скорость гидролиза эфира увеличивается, но незначительно и совместно с образованием органической кислоты, повышая кислотность жидкости ГРП. После окислительной деструкции свободные кислоты воздействуют на остаточные структуры сшитого геля без изменения свойств состава жидкости разрыва в течение длительного времени, достаточного для выполнения работы.

На практике персульфаты являются очень сильными окислителями, образующими свободный кислородный радикал при температуре выше 125 °F (50 °C). Эти радикалы присоединяются к основным полимерным цепям и расщепляют их на составляющие ее сахараиды. Если оставить их в трещине, эти остаточные сахараиды будут образовывать нерастворимые осадки, что приведет к нарушению проводимости. Окисление свободных радикалов не является специфическим для основных полимерных цепей, и поэтому материалы, такие как гелевые активаторы в качестве акцептора свободных радикалов, будут расходоваться [30]. Реакционная способность данного типа деструкторов в значительной степени снижается после реакции.

Основными недостатками окислительных деструкторов являются их коррозионная активность, способность реагировать с глинами, а также образовывать эмульсии, насколько хорошо они работают и как быстро они работают, в зависимости от количества добавленного химического вещества [33].

Однако сама способность образования эмульсии применяется для более качественного разрушения жидкостей разрыва. Это осуществляется путем введения органических окислителей (такие как органические пероксиды) в форме микро- и наноэмульсий. Это позволяет отнести их к разновидности внутренних деструкторов разрыва, т.е. процесс уменьшения вязкости и полного

разрушения сшитого геля является замедленным. Задержка деструкции сшитого геля позволяет обеспечивать его высокую транспортирующую способность, что значительно повышает эффективность операции ГРП [34].

Для замедления выделения персульфатных инкапсулированных брейкеров необходимо контролировать скорость высвобождения брейкеров. При этом процесс выполняется путем контроля гидростатического давления, повышенных температур и рН жидкости гидроразрыва либо разрушения покрытия капсулы после закрытия трещины [31].

1.3.4.2 Кислоты

Кислоты могут быть неорганическими (например: серная) и органическими (например: уксусная) или эфиры (этилпропионат, бутилацетат, бутиллактат и др.), превращающиеся в кислоту в пластовых условиях для снижения вязкости гелей. Диапазон температурных границ применимости данного типа деструктора находится в пределах от 45 до 120 °С. Действие кислоты на жидкости разрыва подобно окислительным разрушителям. Основное кислотное водействие осуществляется на структуры сшитого геля. Кислоты, такие как HCl или уксусная кислота, присоединяют основную цепь полимера, разрывают комплексные связи между цепочками полимера и бором, разрушают гель, но они гораздо менее селективны. Применение неорганических кислот может не только приводить к образованию значительного количества нерастворимого осадка при контакте с полимером или породами пласта, но и к активной коррозии оборудования. Также необходимо учитывать, что кислоты могут вызывать влияние и разрушение проппанта, что приводит к негативному влиянию на проводимость полученной трещины [32].

Неорганические кислоты обычно используются после завершения работ по ГРП, разрушение геля становится главной проблемой. В этот момент неорганические кислоты будут закачиваться в скважину для очистки трещин из-за недостаточного использования деструкторов или не полностью

разрушенного геля. При этом они изменяют поперечные сшивки в боратных сшитых системах, разрушая структур геля, и удаляя его из трещин [26].

Для ограничения негативного влияния кислоты на проводимость полученной трещины, а также для более полного разрушения сшитого геля применяются слабые органические кислоты. Однако, при их применении, при их контакте с карбонатом в пласте, реакция между ними могут происходить раньше, чем разрушение жидкости разрыва. Для устранения возможности осадкообразования частиц, растворимых в кислой среде, но нерастворимых в среде, близкой к нейтральной могут применяться слабые органические кислоты совместно с хелатными соединениями [35].

1.3.4.3 Энзимы

Энзимы или ферменты являются сложными молекулами белка с определенными структурами. Энзимы состоят из аминокислотных цепей и действуют в качестве органических катализаторов биохимических процессов. В этих процессах энзимы присоединяют и переваривают полимер в определенных местах вдоль основной цепи полимера, уменьшая его молекулярные цепи. В качестве деструктора, в отличие от других деструкторов, энзимы являются катализаторами и специфичными для определенных групп полимеров, т.е. активация процесса деструкции происходит только при наличии в реакционной среде определенного биополимера и только на данном полимере. Для другого полимера деструкция может быть требоваться введение дополнительного количества энзима, способного к реакции с ним. Энзимы не «израсходованные» во время процесса разрушения, эффективно разрушают полимерные соединения и сохраняются до тех пор, пока полимер полностью не разрушится. Расщепление полимерной цепи катализаторами энзима представлено на рисунке 7.

К другим преимуществам энзима можно отнести их коррозионную безопасность, безобразование нерастворимых осадков при контакте с породами пласта, в результате не влияет на проводимость трещины ГРП.

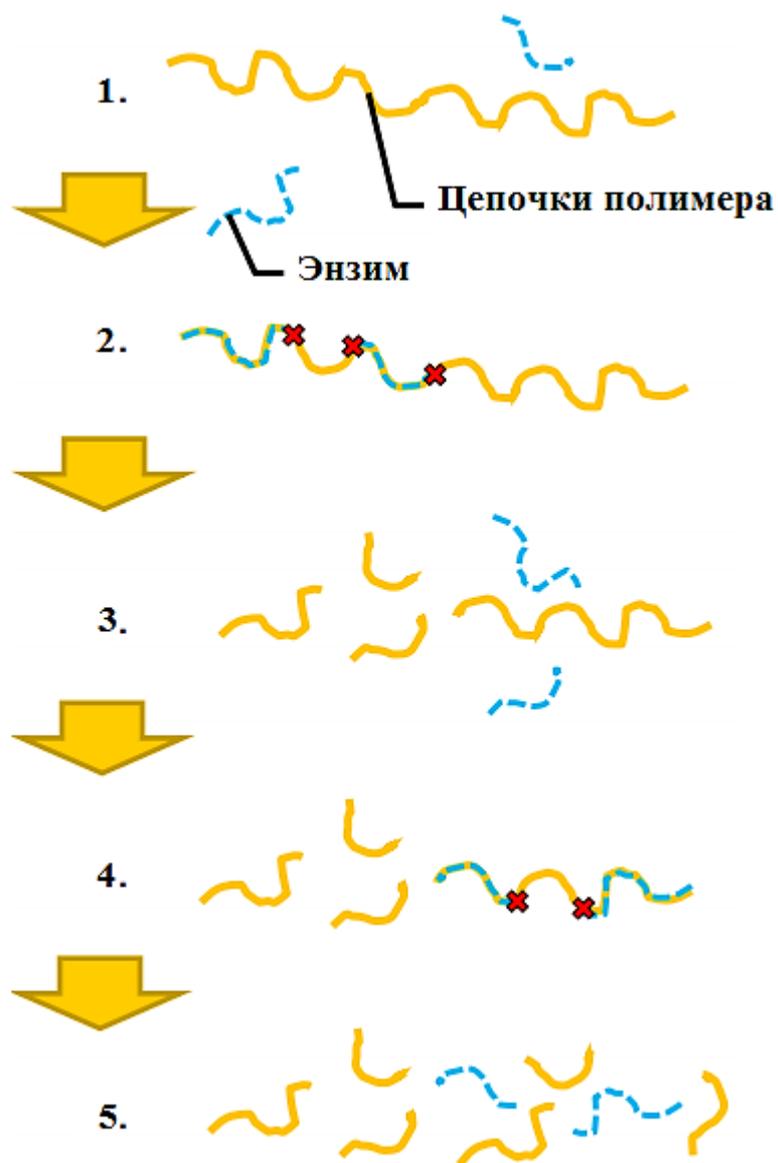


Рисунок 7 – Расщепление полимерной цепи катализаторами энзима

В зависимости от особенности катализа энзимов, можно разделить их на следующие типы [23]:

- Оксидоредуктазы (на основе окислительно-восстановительной реакции);
- Трансферазы (перемещение элемента одной молекулы в состав другой);
- Гидролазы (разрыв связи под действием воды);
- Лиазы (добавление или удаление двойной связи);
- Изомеразы (активация межмолекулярной перестройки);
- Лигазы (объединение субстратов).

Типичные использованные энзимы включают гемицеллюлазу, протеазы, целлюлозу, амилазу и пектиназу. За счет присутствия маннаназы в структуре, молекулярная масса гуара может быть снижена [37–39]. В одном эксперименте о разложении гуара с присутствием четырех энзимов (гемицеллюлазы, протеазы, липазы и пектиназы), гемицеллюлаза катализировала значительное снижение молекулярной массы. Комбинация гемицеллюлазы и протеазы значительно снизила молекулярные массы полимера до минимально возможной. Процесс деградации во времени молекулярной массы гуара энзимами гемицеллюлазы при формировании комплекса «энзим-субстрат» представлен на рисунке 8.

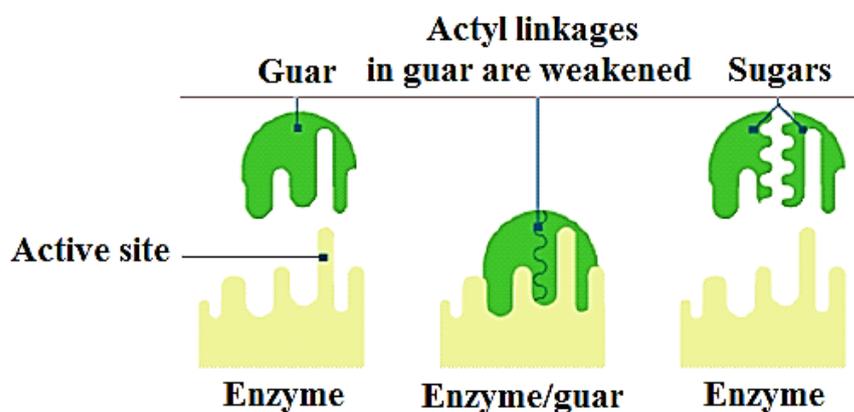


Рисунок 8 – Деградация гуара энзимами гемицеллюлазы

В дополнение к тому, как уменьшить количество маннаназы, удалить галактозу из структуры гуара путем применения α -галактозидазы, пуллуланазы и пектиназы в процессе гидролиза [40–44].

Таким образом, отношение манноза: галактоза в структуре гуара может быть уменьшено с сопутствующими изменениями в его тенденции к гелеобразованию, такие как реология гуара, снижение вязкости в синергетических реакциях гидролиза [45]. Структура гуара и связей чувствительны к энзимам представлены на рисунке 9.

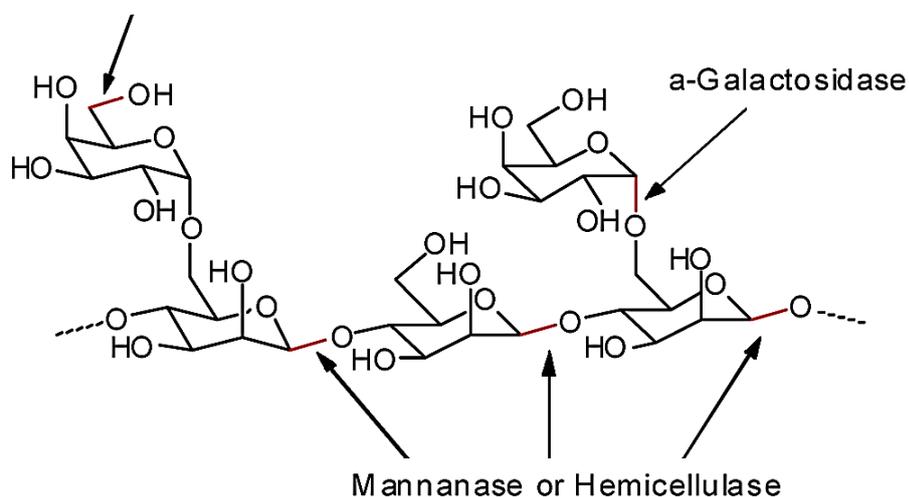


Рисунок 9 – Структура гуара и связи чувствительные к энзимам

Деструкторы данного типа легко поддаются термическому разложению и денатурируются под воздействием концентрации водорода рН. Нормальные условия работы энзима устанавливаются при температуре ниже 150 °F (66 °C) и рН от 4 до 9.

В настоящее время многие виды энзима были созданы лучшего качества, один из которых GLSE (Guar Linkage Specific Enzymes) – продукт компании BJ Services Company, США с рабочей температурой выше 300 °F [36].

1.3.5 Стабилизаторы вязкости

Стабилизаторы, вводящиеся в состав жидкости ГРП, предназначены для повышения стабильности структуры геля, снижения потери вязкости и предупреждения разложения сшитого геля под действием пластовых условий с высокой температурой и другими факторами.

Наиболее распространенными стабилизаторами являются метанол и тиосульфат натрия. Данные стабилизаторы обеспечивают диапазон рабочих температур жидкости гидроразрыва до более 350 °F (176 °C). В качестве наиболее эффективного из этих двух стабилизаторов и менее опасного в обращении рекомендуется использовать тиосульфат натрия. Стабилизаторы выступают в роли поглотителя свободных радикалов, которые присутствуют в основной воде. Свободным радикалом может быть свободный кислород, растворенный в жидкости гидроразрыва, присутствие стабилизаторов препятствует деградации сшитого геля в отличие от ожидаемого времени. При

отсутствии стабилизаторов связи полимерной системы могут быть естественным образом окислены свободными радикалами. Деструкторы являются генераторами свободных радикалов, поглощающихся стабилизаторами. Следовательно, деструкторы и стабилизаторы не должны использоваться одновременно [46].

1.3.6 Буферы

Буферы являются регуляторами рН базовой жидкости до диапазона соответствующего значения. Они используются для контроля дисперсии, гидратации и сшивания полимерной системы жидкости ГРП.

Время задержки сшивания может быть регулировано буферами. Некоторые буферы с низкой растворимостью используются для задержки сшивки на заданный период времени, обычно на 2/3 времени трубы, т.е. положение жидкости на 2/3 пути к верхней перфорации, и уменьшения трения в трубопроводе. Использование буферов улучшает способность сшитых боратом жидкостей к высокой температуре и уменьшает количество полимера, необходимое для получения ожидаемой вязкости [47].

К буферам обычно относятся соли слабых кислот с сильными основаниями, щелочные растворы, слабые органические растворы. Широко используемые буферирующие химические реагенты для жидкостей ГРП представлены в таблице 2.

Таблица 2 – Буферирующие химические реагенты для жидкостей ГРП

Карбонат натрия (Na_2CO_3)	Муравьиная кислота (CH_2O_2)
Бикарбонат натрия (NaHCO_3)	Фумаровая кислота ($\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4$)
Гидроксид натрия (NaOH)	Соляная кислота (HCl)
Дигидрофосфат натрия (NaH_2PO_4)	Оксид магния (MgO)

1.3.7 Ингибиторы глин

Ингибиторы представляют собой соли неорганического вещества, такие как хлорид калия (KCl), хлорид аммония (NH_4Cl). Они добавляются в состав жидкости разрыва с рекомендуемой концентрацией от 2 до 8% (масс.) в зависимости от результатов лабораторных испытаний. Ингибиторы глин в

составе жидкости разрыва предназначены для предотвращения взаимодействия воды с минералогией пласта и набухания глин в зонах проведения ГРП.

1.3.8 Поверхностно-активные вещества (ПАВ)/ Взаимные растворители

Поверхностно-активные вещества (ПАВ) или взаимные растворители добавляют в состав жидкости разрыва для уменьшения её поверхностного натяжения, оставления воды на поверхности породы влажной для предотвращения образования эмульсии или пеногасителя, улучшения извлечения жидкости и совместимости между жидкостью разрыва и пластовыми жидкостями или матрицей пласта.

Необходимый тип и требуемое содержание ПАВ определяются лабораторными испытаниями в соответствии жидкости разрыва и пластовыми условиям. В сухих, а особенно в очень сухих газовых скважинах может образовываться «водяной блок», который уменьшает поток газа вследствие сдвижения относительной проницаемости воды в жидкости разрыва в сторону воды. Для уменьшения этого эффекта применяются смеси монобутилового эфира и этиленгликоля (с концентрацией 10 галлонов/1000) либо монобутилового эфира и бутиленгликоля (с концентрацией 5 галлонов/1000) [26].

1.3.9 Биоциды/ бактерициды

Для минимизации ферментативного воздействия, а также для предупреждения биодеструкции аэробными бактериями полимеров, используемых для гелеобразования жидкостей разрыва, в состав жидкости ГРП добавляются биоциды или бактерициды. Появление и рост микроорганизмов и бактерий в процессе биодеструкции усиливают разрушение связей полимерной системы, уменьшая её молекулярную массу, что приводит к быстрому разложению полимера до нефункционального уровня. Добавление биоцидов или бактерицидов в составе жидкости ГРП предотвращает введение в резервуар анаэробных сульфатредуцирующих бактерий, которые могут "скисать" скважину и образовывать сероводород, связанного с коррозией. Бактерии также

могут образовывать черную слизистую «био пленку» в скважинах, и поэтому блокировать добычу. В промышленности наиболее эффективными являются альдегиды, диоксид хлора, четвертичные амины и амиды [48]. Кроме того, ультрафиолетовый (УФ) свет также применяется в качестве дезинфицирующего средства для гидроразрыва воды [49]. Задачами бактерицидов в жидкости ГРП являются не только уничтожение бактерий, но и деактивация энзимов, которые выделяются бактериями. Исследование, разработка и даже использование комбинации различных биоцидов необходимы для защиты качества жидкости гидроразрыва и добычи пласта, потому что бактерии могут мутировать и становиться устойчивыми к биоцидам, если они используются во длительное и непрерывное время.

1.3.10 Понизители трения

Понизители трения добавляются в воду для производства так называемой «скользящей воды» и уменьшения трения, возникающего при прокачке жидкости по трубопроводу скважины. Понизители трения обычно применяются в составе жидкостей ГРП в концентрации от 0,25 до 2 галлонов/1000 галлонов. Наиболее эффективными понизителями трения являются полиакриловая кислота, полиакриламид, частично гидролизованный полиацетиламид, акриламидометилпропан сульфонат [26]. Их формулы показаны на рисунке 10.

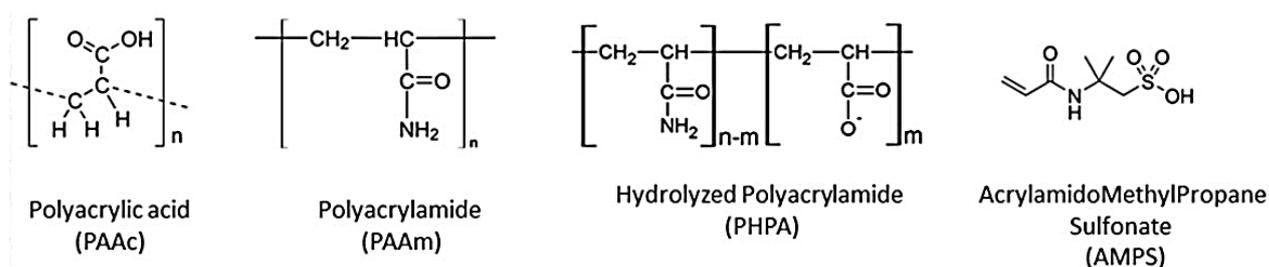


Рисунок 10 – Химическая структура различных агентов понизителя трения

1.4 Эффективность процессов химической деструкции

Эффективность процессов химической деструкции возможно оценивать на основании некоторых параметров, которые представлены в таблице 3, где отражено сравнение всех рассмотренных выше разновидностей химической деструкции, соответствующей определенными типами деструктора.

Таблица 3 – Сравнение эффективности различных видов химической деструкции

Параметр сравнения	Весовой коэффициент	Виды химической деструкции			
		Кислотная		Окислительная	Энзимная
		Неорганическое	Органические	Окислители	Энзимы
Доступность	0,12	8	8	7	1
Стоимость	0,12	8	8	9	1
Простота осуществления в пластовых условиях	0,08	7	8	7	6
Рабочие температуры: < 40 °С 40-95 °С > 95 °С	0,08	8 9 8	8 9 8	5 8 8	8 5 2
рН жидкости разрыва: < 7 7 > 7	0,08	9 9 8	9 9 8	6 6 5	9 8 3
Низкий расход деструктора в процессе реакции	0,09	1	1	1	9
Скорость разрушения полимера	0,12	8	8	8	8
Минимальное количество осадка	0,12	1	5	5	8
Низкая коррозионная активность	0,07	1	6	5	9
Экологическая безопасность	0,12	1	6	5	9
Итоговая оценка	1	5,2	6,7	6,1	6,1

Из полученной таблицы 3, выделяется то, что наиболее эффективными разновидностями из процессов химической деструкции являются органическая кислота, окислитель, и энзим. Однако, применение энзимов для деструкции жидкостей ГРП связано со значительными денежными затратами на приобретение энзимных деструкторов. Поэтому, кислотная и окислительная

разновидности химической деструкции более широко используются в промышленности.

В таблице 4 представлено сравнение наиболее эффективных разновидностей физической и химической деструкции.

Таблица 4 – Сравнение эффективных видов физической и химической деструкции

Параметр сравнения	Весовой коэффициент	Виды деструкции				
		Физическая		Химическая		
		Термическая	Механическая	Кислотная	Окислительная	
Доступность	0,12	6	5	8	7	
Стоимость	0,12	5	5	8	9	
Простота осуществления в пластовых условиях	0,08	8	3	8	7	
Рабочие температуры:	0,08	< 40 °С	4	7	8	5
		40-95 °С	8	8	9	8
		> 95 °С	8	9	8	8
рН жидкости разрыва:	0,08	< 7	10	10	9	6
		7	10	10	9	6
		> 7	10	10	8	5
Низкий расход деструктора в процессе реакции	0,09	8	8	1	1	
Скорость разрушения полимера	0,12	4	4	8	8	
Минимальное количество осадка	0,12	1	1	5	5	
Низкая коррозионная активность	0,07	9	9	6	5	
Экологическая безопасность	0,12	9	9	6	5	
Итоговая оценка	1	6,4	5,9	6,7	6,1	

Как видно, что в результате сравнения, химическая деструкция обладает наибольшей эффективностью, а особенно для кислотного типа. Однако, необходимо отметить, что в процессе проведения операций ГРП в зависимости от внешних условий рабочей области механическая и термическая деструкции могут вызывать нежелательное воздействие, такое как постепенно увеличение температур в продуктивном пласте и нарушение устойчивости сшитой жидкости ГРП при её приготовлении или при её продавке в эксплуатационную колонну малого диаметра через перфорационные отверстия.

Таким образом, в данном разделе рассмотрена химическая деструкция кислотного и окислительного типа с их возможным комбинированием друг с другом, а также с введением и учетом влияния температурного фактора термической деструкции при пластовых условиях на процесс деструкции сшитой жидкости ГРП.

Согласно патенту РФ №2338872 от 14.05.2004 г. известен состав для деструкции загущенных жидкостей, включающих в себя полисахаридный загуститель, окисляющий деструктор, активатор деструктора и воду. В качестве полисахаридного загустителя использовали гуар и его производные, ксантан, целлюлозу и её производные, в качестве окисляющего деструктора – пероксиды, персульфаты, пербораты, пероксикарбонатов, а в качестве активатора деструктора – восстанавливающие сахарады (моносахарид, дисахарид, трисахарид) с содержанием 0,5% - 50% от массы окисляющего агента [53].

Согласно патенту США №5447199 от 02.07.1993 г. известен состав для деструкции геля на полисахаридной основе, содержащий воду, гидратируемый полимер (полисахарид – гуар), сшиватель, деструктор (гидропероксид кумола, дитрет-бутилпероксид и их смеси), органический растворитель на парафиновой основе для замедления деструкции геля [15].

Согласно патенту США №767845 от 16.03.2010 г. известен состав для деструкции сшитого геля на гуаровой основе, содержащий гуар, деструктор (органический пероксид), активатор (растворимое соединение амина) и воду.

При этом выбрали соотношение активатора к пероксиду от 1:1 до 20:1 и содержание соединения амина не менее 15% от массы гуара [54].

Однако недостатком известных изобретений является неполная деструкция сшитого геля с образованием остаточного значительного хлопьевидного осадка, что приводит к ухудшению проводимости пласта.

20.02.2013г. общество с ограниченной ответственностью "ФОРЭС-Химия", Россия изобрело состав для полного разрушения сшитого геля на основе гуаровой смолы без образования хлопьевидного осадка, содержащий гуаровую смолу (ForeFWG-7F), сшиватель, деструктор, активатор деструктора и дистиллированную воду. По данному патенту в качестве деструктора использовали органические пероксиды (трет-бутилбензоилпероксид, дитрет-бутилпероксид, трет-бутилгидропероксид, кумилгидропероксид, трет-бутилкумилгидропероксид, дикумилпероксид, 2,2-ди-(трет-бутилперокси) бутан, трет-амилгидропероксид, перекись бензоила, другие перекиси, гидроперекиси и их смеси), в качестве сшивателя – боратный (сшиватель ForeBC-9B на водной основе и сшиватель ForeBC-D2 на дизельной основе), в качестве активатора разрушителя – сложные эфиры карбоновой кислоты с молекулярными цепями от 2 до 8 атомов углерода. При этом выбрали соотношение эфира к органическому пероксиду в диапазоне 49:51 – 30:70 (масс. %) и содержание сложного эфира составляет 2-14% от массы гуаровой смолы [6].

В 2014 году научно-образовательный центр (НОЦ) промышленной химии РГУ нефти и газа имени И. М. Губкина разработал технологии ГРП для уменьшения рисков повышения обводненности нефти после проведения ГРП. Одной из разработанных технологий ГРП является применение маловязких жидкостей разрыва для контроля развития трещин по высоте. В состав маловязкой жидкости разрыва входят гелеобразователи из ряда гуарового полисахарида (ГПГ-1 или ГПГ-слорри), поверхностно-активные вещества комплексного действия (ПАВ-РД), сшиватели (БС-1 или СП-РД) и воду. Разработанные маловязкие жидкости обладают малой фильтратоотдачей, приближенной к классической сшитой жидкости, обеспечивающие

технологический процесс (объемы и темпы закачки жидкости разрыва, объемы и концентрации проппанта), и повышающие эффективность жидкости ГРП [55].

1.5 Экологические аспекты проведения ГРП

После проведения ГРП, отработанные жидкости разрыва обладают высокой токсичностью. Правильность решения вопросов их захоронения или утилизации являются первостепенным значением для охраны окружающей среды [49].

После освоения скважины, обработанные жидкости разрыва откачиваются из скважины и должны быть направлены на очистные системы, либо закачиваться в глубокозалегающие поглощающие пласты. По правилам безопасности в нефтяной и газовой промышленности, кислоты (или другие химические вещества) в составе жидкости разрыва должны нейтрализоваться. Нефтепродукты в жидкости разрыва должны быть направлены на локальные нефтеловушки для их сбора и удаления, также выпавшего осадка [50].

В процессе планирования и выбора объектов ГРП необходимо оценить природную защищенность подъемных вод «снизу-вверх». При проведении ГРП необходимо также следить за техническое состояние скважины, обеспечить герметичность эксплуатационных колонн для исключения возможности попадания пластовых флюидов и жидкости ГРП в пресные водоносные горизонты [49, 50].

Возможными отрицательными влияниями ГРП на окружающую среду являются загрязнения поверхностных и подземных вод, а также загрязнения атмосферного воздуха, вследствие применения множества химических реагентов, выбросов углеводородов и веществ, входящих в состав жидкостей ГРП.

Во время гидравлического разрыва существует риск того, что разлив жидкости ГРП может произойти на поверхности земли. Процессы геологического разрушения в грунте также могут вызывать загрязнение почвы при присутствии жидкостей гидроразрыва [49, 50].

1.6 Биоразлагаемые полимеры на основе молочной кислоты

За последнее десятилетие проблемы окружающей среды, экономики и безопасности побудили использовать биоразлагаемые материалы для частичной замены традиционных материалов на основе нефти.

На сегодняшний день наряду с развитием технико-технологии в утилизации использованных полимерных изделий наиболее перспективным направлением является создание биоразлагаемых полимеров, разлагающихся после их использования с образованием безопасных веществ: воды, газа (CO_2 , N_2) и биомассы [7].

Биоразлагаемые полимеры существуют в природных и синтетических видах и по большей части включают в себя амидные, эфирные, сложноэфирные функциональные группы. Свойства и механизм разложения полимеров зависят от их молекулярных структур.

В настоящее время биоразлагаемые полимеры обладают основными преимуществами:

- возможностью их обработки на стандартном оборудовании;
- стойкостью к разложению в обычных условиях, но в специально созданных или естественных условиях быстро и полностью разлагаться;
- независимостью от нефтехимического сырья;
- экологичностью.

В настоящее время в мире было предложено четыре основные группы биоразлагаемых полимеров:

- Полимеры, выделенные из биомассы, и природные полимеры, полученные из натуральных ресурсов: крахмал, целлюлоза, белки;
- Полимеры, производимые микроорганизмами с помощью биотехнологических способов - в ходе своей жизнедеятельности (бактериальная целлюлоза, полигидроксиалканоаты);
- Синтезированные полимеры из природных мономеров, такие как полилактиды;

- Традиционные синтетические полимеры с введенными в них биоразрушающими добавками [8].

Такие полимеры, как правило, получают в результате поликонденсации, полимеризации с раскрытием кольца в присутствии металлических катализаторов или катализируемые ферментами. Биоразлагаемые полимеры обладают широкой сферой применения.

В настоящее время применение биоразлагаемых полимеров в качестве деструкторов в составе жидкостей ГРП является новым направлением в области жидкостей ГРП. Биоразлагаемые полимеры обладают следующими свойствами: биodeградируемостью, приемлемыми механическими, физико-химическими свойствами, необходимыми для жидкостей ГРП. Перспективными биodeградируемыми материалами, соответствующими этим требованиям являются биоразлагаемые полимеры на основе молочной кислоты, такие как полилактид (полимолочная кислота), которые гидролизуются в присутствии воды с выделением молочной кислоты [9].

1.6.1 Молочная кислота

Молочная кислота $\text{CH}_3\text{-CH}(\text{OH})\text{-COOH}$ – α -оксипропионовая или 2-гидроксипропановая кислота. Соли молочной кислоты называются лактатами. Молочные кислоты могут быть получены из молочнокислого брожения сахаров, брожения пива и вина, она также обнаружена в прокисшем молоке.

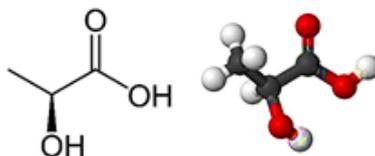


Рисунок 11 – Молекулярная структура молочной кислоты.

Молочная кислота характеризуется хиральным центром в молекуле, поэтому она существует в виде двух оптических изомеров: D- и L- молочная кислота с различными физико-химическими свойствами, а также рацемическая смесь двух энантиомеров L и D- форм [10].

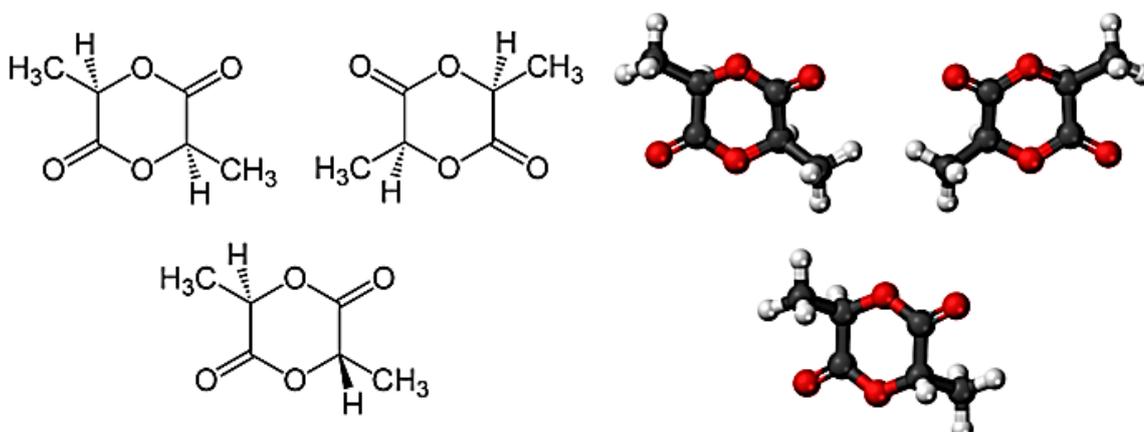
После завершения процесса буровой раствор заменяется жидкостью, не содержащей твердые вещества. Жидкость в качестве молочной кислоты

закачивают в скважину. Молочная кислота может растворять вещества, такие как кальций, доломит и др., содержащиеся в фильтрационной корке или в прилегающем к ней пласте. Она нарушает целостность фильтрационной корки в трещинах и даёт более эффективную проходимость углеводородов в скважину в процессе их нагнетания и добычи из скважины [11].

Изучение влияния молочной кислоты является важным направлением для дальнейшего применения биоразлагаемых деструкторов на её основе в составе жидкости ГРП.

1.6.2 Лактид

Лактид - это циклический диэфир лактона, полученный из молочной кислоты (2-гидроксипропионовой кислоты). С формулой $(\text{CH}_3\text{CHCOO})_2$ он существует в трех различных стереоизомерных формах, как показан на рисунке 12. Представляет собой бесцветные или белые твердые вещества. Лактид вызвал большой интерес, потому что он получен из возобновляемых ресурсов и является предшественником полимера, похожего на полистирол, но биоразлагаемого [12].



(R,R)-Lactide (left above), (S,S)-lactide (right above) and meso-lactide (below)

Рисунок 12 – Молекулярная структура лактида

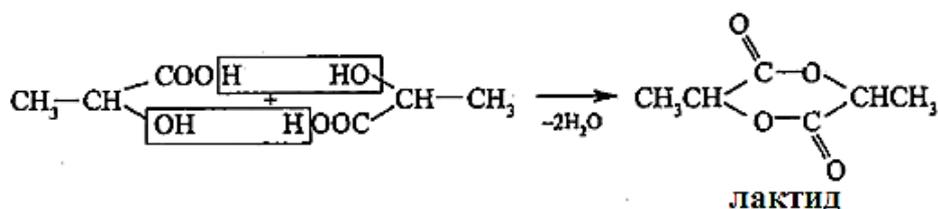


Рисунок 13 – Реакция образования лактида из молочной кислоты

1.6.3 Олигомер молочной кислоты

Олигомеры молочной кислоты являются промежуточными продуктами при концентрировании водного раствора молочной кислоты и дальнейшей поликонденсации её в определенных условиях для синтеза полилактида [51]. Процесс поликонденсации молочной кислоты с образованием её олигомера представлен на рисунке 14.

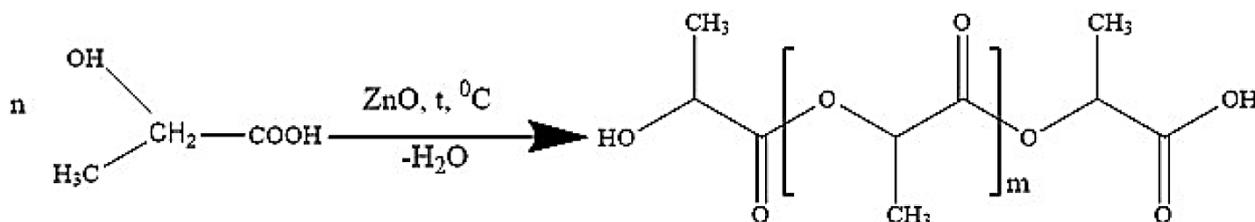


Рисунок 14 – Схема процесса конденсации молочной кислоты с образованием олигомера

Олигомер молочной кислоты разлагается в результате гидролиза сложноэфирных связей. Скорость разложения зависит от молекулярной массы олигомера (1000-10000 г/моль). В процессе гидролиза, проникновение воды происходит быстрее, чем скорость гидролиза сложноэфирных связей, что означает, что гидролиз происходит гомогенно через матрицу материала. Растворение олигомера начинается, когда молекулярная масса снижается до определенного уровня и, как следствие, образуются растворимые продукты распада. Карбоксильные и гидроксильные функциональные группы на обоих концах олигомера также являются важными катализаторами гидролиза. Однако, на скорость гидролиза также влияют многие факторы, включая доступность воды, молекулярную подвижность, локальную диэлектрическую проницаемость, локальный pH и так далее [52].

Кроме того, олигомеры молочной кислоты в некоторой степени растворимы в воде. Гидролиз растворимых олигомеров в основном образует лактоиллактат, затем постепенно распадается на молочную кислоту. При физиологических значениях pH и температуры расщепление карбонатно-сложноэфирных связей разлагает молочные цепи олигомеров на мономеры. Из профилей деградации был сделан вывод, что при $\text{pH} \leq 2$ предельная

сложноэфирная связь была наиболее лабильной, а предпоследняя сложноэфирная связь преимущественно гидролизовалась при нейтральном или щелочном pH, что приводило к поэтапному удалению лактоиллактата, вероятно, через его циклический димер (т.е. лактид, который далее разлагается в молочную кислоту). Это объясняется тем, что чем больше количество сложноэфирных связей в олигомере, тем вероятность случайного расщепления цепи увеличивается [52], рисунок 15.

Как только одна из сложноэфирных связей гидролизуется, образуется более короткий олигомер со свободной концевой гидроксильной группой, и этот продукт может быстро гидролизоваться посредством обратного связывания.

Следует подчеркнуть, что описанный здесь механизм является явлением, типичным для олигомеров молочной кислоты в водной среде [52].

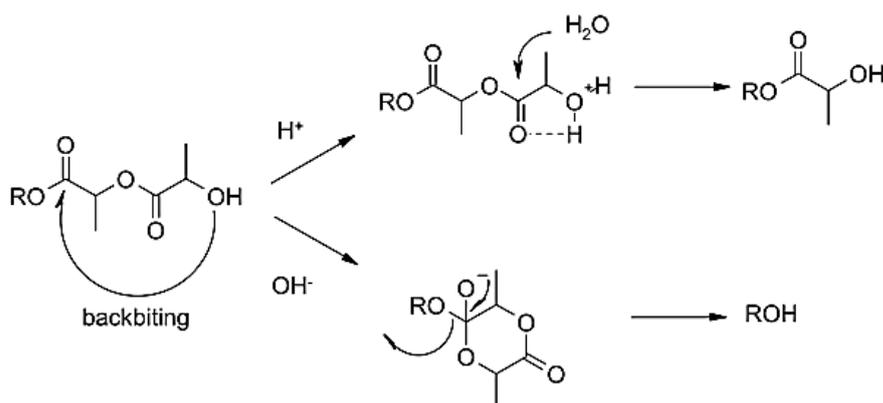


Рисунок 15 – Разложение олигомера молочной кислоты путем расщепления конца цепи, катализируется гидроксильными ионами

1.6.4 Полимолочная кислота (Полилактид)

В отличие от многих полимеров, биоразлагаемые полимеры могут разлагаться в условиях окружающей среды микроорганизмами, такими как бактерии или грибки и т.д. Однако скорость биоразложения низкая, как правило, составляет несколько месяцев. Для ускорения скорости биоразложения используют активаторы с соответствующими концентрациями в зависимости от типа полимера и условий разложения. Все продукты

разложения или остатки должны быть проверены на их токсическую безопасность.

Полимолочная кислота (полилактид) является биоразлагаемым алифатическим полиэфиром, обладающим термопластичным свойством и способностью полностью к биоразложению до безвредных и нетоксичных продуктов распада по отношению к окружающей среде под воздействием влаги, света или соответствующих микроорганизмов.

Полимолочные кислоты также являются альтернативами традиционным полимерам, поскольку они могут быть получены из возобновляемых растительных ресурсов, главным образом из глюкозы [7, 9].

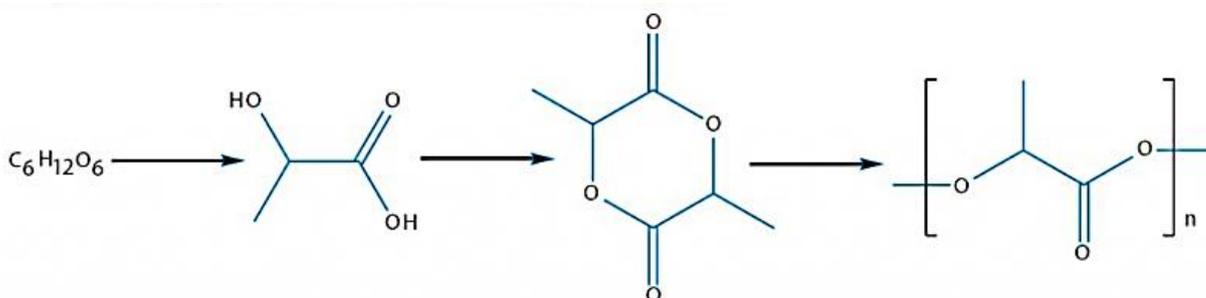


Рисунок 16 – Схема образования полимолочной кислоты, лактида и полилактида

Соотношение D- и L- изомеров в молочной кислоте влияет на существенные характеристики, такие как скорость деградации, хрупкость, твердость, вязкость и растворимость раствора. Поэтому для получения материала с заданными физико-химическими свойствами необходимо регулировать соотношение оптических изомеров молочной кислоты в цепи полимера [9].

Молекулы полимолочной кислоты содержат сложноэфирные группы, поэтому они могут постепенно гидролизироваться в относительно мягких условиях, образуя молочную кислоту, преимущественно взаимодействующую с карбонатом с образованием растворимых солей. Жидкость для ОПЗ с большим содержанием гидролизованных полимеров на основе молочной кислоты преимущественно применяются при высоких температурах от 80 °C до 170 °C [12].

В целом полимолочная кислота и другие полимеры на основе мономеров молочной кислоты гидролизуются медленно. Поэтому такие твердые полимеры могут оставаться в составе фильтрационной корки до тех пор, пока не образуется значительное количество кислоты.

Увеличение скорости гидролиза полилактида может осуществляться введением в полиэфиры специфических химических веществ, таких как четвертичные аммониевые соединения или диэтиленгликоль, триэтиленгликоль, поли (этиленгликоль) для увеличения гидрофильности полилактида [11].

Полилактидная смола может быть покрыта укупорочным средством, таким как эпоксид, карбодимидное или оксазолиновое соединение, для уменьшения и / или увеличения количества карбоксильных концевых групп. Подобным образом полилактидная смола может реагировать с соединением, таким как ангидрид карбоновой кислоты для увеличения количества карбоксильных концевых групп. Увеличение количества карбоксильных концевых групп может увеличить скорость разложения; поэтому количество этих укупорочных средств может быть использовано в некоторых случаях для корректировки скорости разложения до желаемого значения [60].

Метаболическая корреляция между молочной кислотой, лактидом и полилактидом показана на рисунке 17.

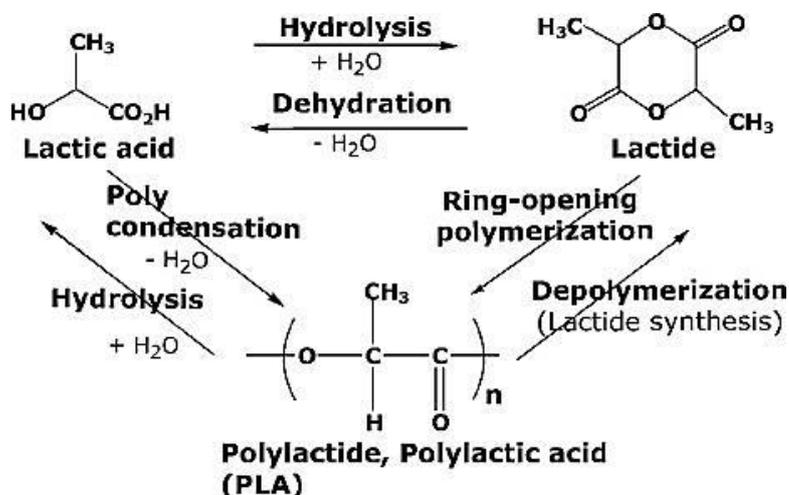


Рисунок 17 – Метаболическая корреляция между молочной кислотой, лактидом и полилактидом

Полилактид является одним из наиболее изученных биоразлагаемых полимеров, так как это компостируемый и нетоксичный термопластичный полиэфир, полученный в результате контролируемой полимеризации молочной кислоты. Полилактид демонстрирует отличную биосовместимость, технологичность, менее энергозависим и обеспечивает отличные свойства по конкурентоспособной цене [56].

В 2012 году компания Schlumberger Technology Corporation предложила способ минимизации количества сшитого металлом загустителя, необходимого для обработки ствола скважины проппантом или гравием. Способ включает использование полимерных волокон для облегчения транспортировки, суспендирования и помещения расклинивающего наполнителя или гравия в вязкие жидкости-носители, в противном случае вязкость была недостаточная для предотвращения осаждения частиц. Подходящие полимерные волокна выбирают из замещенного и незамещенного лактида, полимолочной кислоты, сополимеров молочной кислоты, сополимеров полимолочной кислоты с другими группами, содержащими гидроксид-, карбоновые или гидроксикарбоновые кислоты. Обычно волокна имеют длину от около 2 до около 25 мм, предпочтительно от около 3 до около 18 мм. Волокна разлагаются при температуре пласта за время от около 4 часов до 100 дней. Волокна, которые имеют данные свойства, оптимизированны для транспорта проппанта, но разлагаются после обработки до продуктов разложения, которые не осаждаются в присутствии ионов в воде, таких как кальций и магний. Идентифицированы сшитые полимерные жидкости-носители, которые не повреждаются загрязняющими веществами, присутствующими в волокнах, или продуктами разложения, выделяемыми при преждевременном разрушении волокон [57].

В 2014 году компания SENBIS POLYMER INNOVATIONS B.V. (Emmen) разработала способ обработки подземного пласта при температуре 150 °C введением жидкости для гидроразрыва под давлением, включающей расклинивающие агенты и твердые каналы, для создания трещин в

подземном пласте, где каналы включают твердые вещества (полилактид), полученные из смеси поли L-молочной кислоты (PLLA) и поли D-молочной кислоты (PDLA) в растворе или в расплавленном состоянии для получения стереокомплексной полимолочной кислоты (sc-PLA), которая демонстрирует температуру плавления в диапазоне 200 - 230 °C. В этом массовое соотношение PLLA и PDLA в смеси PLLA и PDLA находится в диапазоне от 45:55 до 55:45. Стереоккомплекс PDLA и PLLA имеет более высокую температуру плавления, чем полимолочная кислота, которая не подвергалась такой обработке [58].

В 2016 году университет Васэда Японии разработал порошковые, гранулированные и волокнистые материалы, изготовленные из полигликолевой кислоты или полимолочной кислоты, подходящие для агентов, способствующих потере жидкости. Испытания на потерю жидкости проводятся с помощью стандартного щелевого тестера Американского нефтяного института и тестера на потерю фильтрата, смешивая порошки, зерна и волокна, все из которых сделаны из полигликолевой или полимолочной кислоты в жидкостях для гидроразрыва пласта. Соотношение зерен, порошка и волокна оптимизировано для минимизации потерь жидкости для пористых сред и трещиноватых пористых сред. Затем изменения размера частиц измеряются в условиях нагревания. Исследования моделирования разрушения также проводятся с использованием трехмерной модели граничного элемента трещины для сравнения эффективности жидкости гидроразрыва с частицами полигликолевой и полимолочной кислоты и без них. Результаты показывают, что возможность предотвращения потери жидкости и закупорки микротрещин сохраняется для пористых фильтров и небольших щелей в течение разумного периода времени. Для кратковременного применения менее 3 часов агенты, способствующие потере жидкости как полигликолевая кислота, так и полимолочная кислота, стабильны при температуре ниже 212 °F (100 °C). Смешивание этих материалов часто обеспечивает более эффективные свойства для снижения фильтрации и устранения микротрещин. После экспериментов не остается остатка, если жидкость для гидроразрыва выдерживают в течение 24

часов. Количество агентов потери жидкости полигликолевой и полимолочной кислот, необходимых для уменьшения потери жидкости, не является значительным. Следовательно, их применение на местах осуществимо, исходя из экономических характеристик. Преимущество использования этих материалов заключается в том, что после применения они превращаются из твердого в жидкое состояние, так что не происходит никаких повреждений пласта и проппантной проводимости. Потеря жидкости также значительно уменьшается с частицами порошка. Кроме того, поскольку материалы полигликолевой и полимолочной кислоты разлагаются, могут использоваться твердые вещества произвольных размеров и форм, если они контролируют потерю жидкости и закупоривают мелкие трещины. Их применение не только ограничено снижением потерь жидкости, но их также можно использовать для конструирования разрыва пласта для повышения проводимости разрыва [59].

Изучение влияния молочной кислоты является важным направлением для дальнейшего применения биоразлагаемых деструкторов на её основе и конкретно полилактида в составе жидкости ГРП.

1.7 Заключение по литературному обзору

В процессе изучения и анализа литературных источников, связанных прямо и/или косвенно с темой исследования «Исследование влияния биоразлагаемых деструкторов на реологические свойства жидкостей ГРП» были получены следующие результаты:

- Рассмотрен гидравлический разрыв пласта (ГРП) как метод повышения проницаемости призабойной зоны пласта (ПЗП);
- Отмечены факторы, влияющие на эффективность проведения ГРП;
- Рассмотрены существующие типы жидкостей ГРП на водной основе и основные компоненты, входящие в их состав;
- Обозначены важные типичные свойства жидкостей ГРП;
- Выявлены типичные эффективные разновидности химической деструкции, изучены их механизмы разрушения и произведена оценка их эффективности;

- Рассмотрены биоразлагаемые полимеры, их свойства;
- Рассмотрены молочная кислота, лактид и биополимеры на основе молочной кислоты, их применения в составе жидкости ГРП.

По результатам проведенного литературного обзора можно сделать следующие выводы:

- гидравлический разрыв пласта (ГРП) является одним из наиболее эффективных методов стимуляции скважины и высокой эффективной технологией интенсификации притока, повышения добычи углеводородов.
- Успешность проведения ГРП зависит от двух основных факторов: геологических и технологических, такие как, например: литологические характеристики пласта, состояние скважины, выбранная технология гидравлического разрыва. Одним из важных факторов является правильный выбор жидкостей гидроразрыва.
- После проведения гидравлического разрыва пласта, прежде чем начать добычу, обработка призабойной зоны является важнейшим фактором, связанным с удалением жидкости ГРП и извлечением остатка расклинивающего материала с забоя скважины. Это необходимо для повышения относительной проницаемости и предупреждения препятствия на пути притока углеводородов.
- При гидроразрыве вязкость играет основную роль в обеспечении достаточной ширины трещины для обеспечения входа проппанта в трещину, переноса проппанта от ствола скважины к трещине. Вязкость жидкостей ГРП обычно достигается за счет использования натуральных водорастворимых полимеров, таких как полисахариды, в частности гуар и его производные.
- Удаление жидкости разрыва осуществляется путем уменьшения вязкости жидкости деструкторами до минимума, достаточного для

свободного истечения под действием пластового давления и сохранения расклинивающих материалов в трещинах.

В зависимости от условий проведения ГРП, в качестве деструкторов могут применяться три основных типа: окислители, кислоты и ферменты. Наиболее эффективными из них являются окислители и кислоты.

2 Экспериментальная часть

В связи с наличием научной новизны результатов исследований данный раздел ВКР не выкладывается.

3 Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение

Магистерская диссертация направлена на исследование влияния биоразлагаемых деструкторов (брейкеров) на реологические свойства жидкостей гидроразрыва, однако, большинство из рассмотренных деструкторов имеют органическую природу, так как вещества данного типа оказывают минимальное отрицательное воздействие на окружающую среду, а также практически не представляют опасности для жизни и здоровья человека.

В данной главе отражены и проведены расчеты расходов, направленных на осуществление научного исследования, обусловленного тематикой магистерской диссертации.

3.1 SWOT-анализ

Первый этап анализа заключается в описании сильных и слабых сторон исследовательской работы, а также возможностей и угроз для её реализации, исходящих из внешней среды. Результаты первого этапа SWOT-анализа представлены в приложении Б, таблица Б.1.

На втором этапе производится выявление соответствия сильных и слабых сторон проекта внешним условиям окружающей среды. Определение соответствий/несоответствий направлено на оценку степени необходимости проведения стратегических изменений.

Интерактивная матрица проекта представлена в таблицах 5, 6, 7 и 8.

Таблица 5 – Интерактивная матрица возможностей и сильных сторон проекта

Сильные стороны проекта					
Возможности проекта		C1	C2	C3	C4
	B1	0	+	+	0
	B2	–	+	+	+
	B3	–	+	+	+
	B4	–	–	–	–

При анализе первой интерактивной матрицы, можно отметить те комбинации возможностей и сильных сторон проекта, корреляция которых наиболее значительна: B1C2C3, B2C2C3C4, B3C2C3C4.

Таблица 6 – Интерактивная матрица возможностей и слабых сторон проекта

Слабые стороны проекта					
Возможности проекта		Сл1	Сл2	Сл3	Сл4
	B1	–	–	–	–
	B2	–	–	–	+
	B3	–	+	+	–
	B4	–	–	–	–

При анализе второй интерактивной матрицы, можно выделить возможности и слабые стороны проекта с наиболее значительной корреляцией: В2Сл4, В3Сл2Сл3.

Таблица 7 – Интерактивная матрица угроз и сильных сторон проекта

Сильные стороны проекта					
Угрозы проекта		С1	С2	С3	С4
	У1	–	–	–	–
	У2	–	+	–	+
	У3	–	–	–	–
	У4	–	–	–	0

Для третьей интерактивной матрицы характерной является комбинация взаимосвязанных угроз и сильных сторон проекта: У2С2С4.

Таблица 8 – Интерактивная матрица угроз и слабых сторон проекта

Слабые стороны проекта					
Угрозы проекта		Сл1	Сл2	Сл3	Сл4
	У1	+	+	–	–
	У2	+	+	–	+
	У3	0	0	+	–
	У4	+	+	–	0

Четвертая интерактивная матрица может быть охарактеризована наличием следующих комбинаций сильно коррелирующих угроз и слабых сторон проекта: У1Сл1Сл2, У2Сл1Сл2Сл4, У3Сл3, У4Сл1Сл2.

В качестве третьего этапа составляем итоговую матрицу SWOT-анализа, которая представлена в приложении Б, таблица Б.2.

3.1 Планирование научно-исследовательской работы

3.1.1 Структура работы в рамках научного исследования

Порядок планирования комплекса предполагаемых работ имеет следующую структуру:

- определение структуры работ в рамках научного исследования;
- определение участников каждой работы;
- установление продолжительности работ;
- построение графика проведения научных исследований.

Каждый вид запланированных работ должен иметь соответствующие должности исполнителей.

Составление списка этапов и работ в рамках проведения научного исследования с обязательным распределением исполнителей по категориям работ является основой в планировании научно-исследовательской работы.

Составленный порядок этапов и работ, а также распределение исполнителей по данным видам работ приведен в таблице 9.

Таблица 9 – Перечень этапов, работ и распределение исполнителей

Основные этапы	№ раб	Содержание работ	Должность исполнителя
Разработка технического задания	1	Составление и утверждение технического задания	Научный руководитель
Выбор направления исследований	2	Выбор направления исследований	Научный руководитель
	3	Подбор и изучение литературы по теме	Магистрант
	4	Календарное планирование работ по теме	Научный руководитель, Магистрант
Теоретические и экспериментальные исследования	5	Поиск теоретических положений о деструкции полимерных реагентов	Магистрант
	6	Проведение экспериментов по разрушению полимеров с помощью определенных деструкторов	Магистрант
Обобщение и оценка результатов	7	Оценка результатов исследования	Научный руководитель, Магистрант
Оформления отчета по проведенным исследованиям	8	Написание пояснительной записки	Научный руководитель, Магистрант

3.1.2 Определение трудоемкости выполнения работ

В большинстве случаев значительную часть стоимости исследования составляют трудовые затраты. Следовательно, необходимо определить трудоемкость работ, относящихся к каждому из участников научно-исследовательского проекта.

Трудоемкость выполнения научного исследования оценивается в человеко-днях и носит вероятностный характер, так как она зависит от множества факторов, учет которых затруднителен. Для определения ожидаемого значения трудоемкости $t_{ожi}$ применяется формула (2):

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

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

t_{mini} – минимально возможная трудоемкость выполнения заданной i -ой работы (в предположении наиболее благоприятного стечения обстоятельств), чел.-дн.;

t_{maxi} – максимально возможная трудоемкость выполнения заданной i -ой работы (в предположении наиболее неблагоприятного стечения обстоятельств), чел.-дн.

На основе ожидаемой трудоемкости работ, определяется продолжительность каждой работы в рабочих днях T_p , которая учитывает параллельность выполнения работ несколькими исполнителями (формула 3). Данное вычисление необходимо для обоснованного расчета заработной платы, так как удельный вес зарплаты в общей сметной стоимости научных исследований составляет около 65 %.

$$T_{pi} = \frac{t_{ожi}}{Ч_i}, \quad (3)$$

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

$t_{ожi}$ – ожидаемая трудоемкость выполнения одной работы, чел.-дн.;

$Ч_i$ – численность исполнителей, выполняющих одновременно одинаковую работу на данном этапе, чел.

3.1.3 Разработка графика проведения научного исследования

Исходя из наглядности и максимальной простоты визуализации, в качестве графика проведения научного исследования выбирается диаграмма Ганта. Она является горизонтальным ленточным графиком, на котором работы

по теме представляются протяженными во времени отрезками, характеризующимися датами начала и окончания выполнения данных работ.

Для облегчения процесса построения графика, длительность каждого из этапов работ следует перевести из рабочих дней в календарные по формуле (4):

$$T_{ki} = T_{pi} \cdot k_{\text{кал}}, \quad (4)$$

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

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

$k_{\text{кал}}$ – коэффициент календарности.

Коэффициент календарности для 2020 года определяется по формуле (5):

$$k_{\text{кал}} = \frac{T_{\text{кал}}}{T_{\text{кал}} - T_{\text{вых}} - T_{\text{пр}}}, \quad (5)$$

где $T_{\text{кал}}$ – количество календарных дней в году;

$T_{\text{вых}}$ – количество выходных дней в году;

$T_{\text{пр}}$ – количество праздничных дней в году.

Так как согласно «Производственному календарю на 2020 год для пятидневной рабочей недели» $T_{\text{кал}} = 365$, $T_{\text{вых}} = 104$, $T_{\text{пр}} = 14$, то коэффициент календарности в 2020 году равен 1,478.

Рассчитанные значения в календарных днях по каждой работе T_{ki} округляем до целого числа. Все рассчитанные значения сведены в таблицу 10.

На основе таблицы 10 производим построение план-графика, который представлен на рисунке 34.

Таблица 10 – Временные показатели проведения научного исследования

Название работы	Трудоемкость работ			Исполнители	Длительность работ в рабочих днях, T_{pi}	Длительность работ в календарных днях, T_{ki}
	t_{min} , чел-дни	t_{max} , чел-дни	$t_{ож}$, чел-дни			
Составление и утверждение технического задания	2	4	2,8	Научный руководитель	3	4
Выбор направления исследований	4	6	4,8	Научный руководитель	5	7
Подбор и изучение литературы по теме	14	21	16,8	Магистрант	17	25
Календарное планирование работ по теме	2	3	2,4	Научный руководитель, Магистрант	1	2
Поиск теоретических положений о деструкции полимерных реагентов	4	7	5,2	Магистрант	5	7
Проведение экспериментов по разрушению полимеров с помощью определенных деструкторов	28	35	30,8	Магистрант	31	46
Оценка результатов исследования	7	8	7,4	Научный руководитель, Магистрант	4	6
Написание пояснительной записки	7	14	9,8	Научный руководитель, Магистрант	5	7

№	Вид работы	Исполнители	Ткi, кал. дни	Продолжительность выполнения работ*															
				Февраль				Март				Апрель				Май			
				1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
1	Составление и утверждение технического задания	Научный руководитель	4	■															
2	Выбор направления исследований	Научный руководитель	7	■	■														
3	Подбор и изучение литературы по теме магистерской диссертации	Магистрант	25			■	■	■	■										
4	Календарное планирование работ	Научный руководитель, Магистрант	2							■	■								
5	Поиск теоретических положений о деструкции полимерных реагентов	Магистрант	7							■	■	■							
6	Проведение экспериментов по разрушению полимеров с помощью определенных деструкторов	Магистрант	46								■	■	■	■	■	■	■		
7	Оценка результатов и исследований	Научный руководитель, Магистрант	6													■	■		
8	Подготовка пояснительной записки	Научный руководитель, Магистрант	7													■	■		

* Примечание к рисунку: ■ - Научный руководитель ■ - Магистрант
Шкала продолжительности работ на плане - в неделях

Рисунок 34 – Календарный план-график проведения НИР по теме магистерской диссертации

3.1.4 Бюджет научно-технического исследования

3.1.4.1 Расчет материальных затрат научно-технического исследования

К материальным затратам относится стоимость реагентов и расходных материалов, необходимых для проведения экспериментов. Материальные затраты отражены в таблице 11.

Таблица 11 – Материальные затраты научно-технического исследования

Наименование	Единица измерения	Количество	Цена за ед., руб.	Затраты на материалы, руб.
Светлая молочная кислота PURAC	мл	37	13,39	495,43
Гуар J580 (I580)	г	24	0,8	19,2
Сшиватель В264А	мл	19	0,7	13,3
Хлорид калия	г	133	0,065	8,65
Дистиллированная вода	г	9555	0,02	191,1
Итого:				727,68

3.1.4.2 Основная заработная плата исполнителей темы

В данную статью включается основная заработная плата научных и инженерно-технических работников, а также рабочих опытных производств, непосредственно участвующих в выполнении работ по данной теме. Величина расходов по заработной плате определяется на основе трудоемкости выполняемых работ и действующей системы тарифных ставок и окладов. В состав основной заработной платы включается премия, выплачиваемая ежемесячно из фонда заработной платы в размере 20-30 % от тарифа или оклада.

Настоящая статья включает основную заработную плату работников, занятых в процессах научно-технического исследования, (включая премии, доплаты), а также их дополнительную заработную плату (формула б):

$$Z_{п} = Z_{осн} + Z_{доп}, \quad (6)$$

где $Z_{осн}$ – основная заработная плата;

$Z_{доп}$ – дополнительная заработная плата (12-20 % от $Z_{осн}$).

Основная заработная плата руководителя рассчитывается по формуле (7):

$$Z_{\text{осн}} = T_p \cdot Z_{\text{дн}}, \quad (7)$$

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

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

Среднедневная заработная плата рассчитывается по формуле (8):

$$Z_{\text{дн}} = \frac{Z_M \cdot M}{F_d}, \quad (8)$$

где Z_M – месячный должностной оклад работника, руб.;

M – количество месяцев работы без отпуска в течение года: при отпуске в 24 раб. дня $M = 11,2$ месяца, пятидневная неделя; при отпуске в 48 раб. дней $M = 10,4$ месяца, шестидневная неделя;

F_d – действительный годовой фонд рабочего времени научно-технического персонала, раб. дн. (таблица 12).

Таблица 12 – Баланс рабочего времени

Показатели рабочего времени	Исполнители	
	Руководитель	Магистрант
Календарное число дней	365	365
Количество нерабочих дней - выходные - праздничные	118	118
Потери рабочего времени - отпуск - невыходы по болезни	24	72
Действительный годовой фонд рабочего времени	223	175

Месячный должностной оклад работника определяется по формуле (9):

$$Z_M = Z_{\text{тс}} \cdot (1 + k_{\text{пр}} + k_d) \cdot k_p, \quad (9)$$

где $Z_{\text{тс}}$ – заработная плата по тарифной ставке, руб.;

$k_{\text{пр}}$ – премиальный коэффициент, равный 0,3 (30 % от $Z_{\text{тс}}$);

k_d – коэффициент доплат и надбавок может иметь значение от 0,2 до 0,5 (от 20 до 50 % от $Z_{\text{тс}}$);

k_p – районный коэффициент, равный 1,3 (для Томска).

Результаты расчета основной заработной платы исполнителей научно-исследовательского проекта представлены в таблице 13.

Таблица 13 – Расчет основной заработной платы

Исполнители	З _{тс} , тыс. руб.	k _{пр}	k _д	k _р	З _м , тыс. руб.	З _{дн} , тыс. руб.	T _р , раб. дн.	З _{осн} , тыс. руб.
Руководитель	23,264	0,3	0,3	1,3	48,389	2,430	18	43,740
Магистрант	1,906	0	0	1,3	2,478	0,159	63	10,017
Итого З _{осн}								53,757

3.1.4.3 Отчисления во внебюджетные фонды (страховые отчисления)

данной статье расходов отражаются обязательные отчисления от затрат на оплату труда работников по установленным законодательством Российской Федерации нормам органам государственного социального страхования, медицинского страхования, пенсионного фонда.

Величина отчислений во внебюджетные фонды определяется исходя из формулы (10):

$$Z_{внеб} = k_{внеб} \cdot (Z_{осн} + Z_{доп}), \quad (10)$$

где $k_{внеб}$ – коэффициент отчислений во внебюджетные фонды (фонд обязательного медицинского страхования, пенсионный фонд и др.).

В соответствии со статьей 425 Налогового Кодекса Российской Федерации на 2020 год установлен размер страховых взносов равный 30 %. Для учреждений, осуществляющих образовательную и научную деятельность, в 2020 году вводится пониженная ставка – 20 % (статья 427 НК РФ). Рассчитанные значения отчислений во внебюджетные фонды приведены в таблице 14.

Таблица 14 – Отчисления во внебюджетные фонды

Исполнитель	Заработная плата, тыс. руб.	
	Основная	Дополнительная
Научный руководитель	43,740	5,249
Магистрант	10,017	-
Коэффициент отчислений во внебюджетные фонды	0,2	
Отчисления по строке «Научный руководитель»	9,798	
Отчисления по строке «Магистрант»	2,003	
Итого	11,801	

3.1.4.4 Формирование бюджета затрат научно-исследовательского проекта

Для научно-исследовательской работы рассчитанная величина затрат является основой для формирования общего бюджета затрат проекта, который защищается научной организацией в качестве нижнего предела затрат на разработку научно-технической продукции при формировании договора с заказчиком.

Результаты расчета итогового бюджета затрат научно-исследовательского проекта приведены в таблице 15.

Таблица 15 – Расчет бюджета затрат НИИ

Название статьи	Сумма, руб.
1. Материальные затраты НИИ	727,68
2. Затраты по основной заработной плате участников проект	53757
3. Затраты по дополнительной заработной плате участников проекта	5249
4. Отчисления во внебюджетные фонды	11801
5. Бюджет затрат научно-технического исследования	71534,68

3.1.5 Оценка эффективности применения различных брейкерных систем

Суть экспериментальной части работы состояла в обработке модельной жидкости гидроразрыва пласта на водной основе различными брейкерами (деструкторами). Однако, по объективным причинам, в настоящее время исследование проводится только на молочной кислоте MRAC.

Эффективность каждого из исследованных реагентов можно оценить по формуле (11):

$$I_{\text{эфф}} = \sum_{i=1}^n k_i \cdot N_i, \quad (11)$$

где k_i – i -й весовой коэффициент;

N_i – оценка i -го критерия эффективности;

n – количество критериев эффективности.

Полученные в результате расчета по формуле (11) значения представлены в таблице 16.

Таблица 16 – Эффективность исследованного деструктора

Брейкер (деструкторы)	Критерии эффективности					Оценка эффективности
	Простота проведения обработки	Степень деструкции полимера	Стоимость реагента	Отсутствие нерастворимого осадка	Доступность реагента	
Молочная кислота PURAC	6	8	10	8	10	8,40

Согласно результатам анализа исследований, молочная кислота PURAC является эффективной химической деструкцией модельной жидкости ГРП. Изучение влияния молочной кислоты на реологические свойства жидкости ГРП позволит в дальнейшем применять биоразлагаемые полимеры на основе молочной кислоты в качестве деструктора в составе жидкостей ГРП. Это закладывает основу для решения текущей проблемы – полностью разрушение сшитого геля без образования хлопьевидного осадка.

В целом применение наиболее эффективных видов деструкторов сочетает в себе невысокую стоимость и доступность реагентов, а также значительную эффективность обработки, которая выражается в приемлемой степени деструкции жидкости ГРП и минимальном количестве нерастворенного осадка.

4 Социальная ответственность

Настоящая магистерская диссертация посвящена исследованию влияния биоразлагаемых брейкеров на реологические характеристики жидкостей гидроразрыва пласта на основе гуаровой смолы после их обработки деструкторами. В связи с этим в данном разделе магистерской диссертации произведен анализ возможных опасных и вредных факторов при работе с деструкторами в лабораторных условиях.

В качестве персонала рассматривается лаборант, рабочим местом которого является Научно-инновационная лаборатория «Буровые промывочные и тампонажные растворы» (далее – лаборатория).

В обязанности лаборанта входит выполнение лабораторных испытаний и измерений при проведении исследования. Согласно принятым инструкциям лаборант производит проверку, подготовку и регулировку необходимых для проведения экспериментов приборов. При этом он принимает и непосредственное участие в проведении экспериментов: проводит наблюдения, снимает показания, осуществляет все описанные в методике вспомогательные операции, ведет рабочий журнал. В соответствии с рекомендациями научного руководителя лаборант обрабатывает и систематизирует результаты измерений на заключительном этапе.

В качестве модельной жидкости ГРП принята смесь солевого раствора KCl (2 % масс.) и гуаровой камеди (0,36 % масс.); дополнительно в данную смесь вводится боратный сшиватель на углеводородной основе (3 мл/л). В качестве основного деструктора выбрана молочная кислота в различных концентрациях 4-12% (масс.).

Целью данного раздела является описание мероприятий по обеспечению безопасности человека в процессе ведения производственной деятельности с сохранением его нормальной работоспособности и производительности, а также составление рекомендаций, выполнение которых необходимо для соблюдения требований по охране окружающей среды.

4.1 Правовые и организационные вопросы обеспечения безопасности

4.1.1 Специальные (характерные при эксплуатации объекта исследования, проектируемой рабочей зоны) правовые нормы трудового законодательства

При работе с химическими веществами работающие должны руководствоваться правилами Инструкции №13-107 «По охране труда для работающих с химическими веществами. Научно-инновационная лаборатория «Буровые промывочные и тампонажные растворы» (далее – Инструкция №13-107), инструкции по пожарной безопасности и рабочей инструкции по выполняемой деятельности [61].

Порядок приема на работу, нормы выдачи средств индивидуальной защиты, а также общие требования, предъявляемые к соискателям на должность лаборанта, в число которых входят: уровень профессионального образования, стаж работы по специальности, требуемый объем знаний и умений по профессии, приведены в Инструкции №13-107 [62].

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

Работник подлежит обязательному социальному страхованию от несчастных случаев на производстве и профессиональных заболеваний.

Он также обязуется не разглашать охраняемую законом тайну (служебную, коммерческую, иную) и конфиденциальную информацию, обладателями которой являются работодатель [76].

Согласно отраслевым нормам лаборанту (лаборанту-технику, лаборанту-коллектору, лаборанту химического анализа) бесплатно должны выдаваться следующие средства индивидуальной защиты [77]:

- халат для защиты от общих производственных загрязнений и механических воздействий (1 шт.);
- фартук из полимерных материалов с нагрудником (дежурный);
- перчатки с полимерным или с точечным покрытием (12 пар; до износа);
- перчатки резиновые или из полимерных материалов (12 пар, до износа);
- очки защитные (до износа);
- средство индивидуальной защиты органов дыхания фильтрующее или изолирующее (до износа).

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) [78].

Согласно статьям 92, 117, 147 и 219 трудового кодекса РФ 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 [79]. Льготное пенсионное обеспечение не предоставляется [80].

4.1.2 Организационные мероприятия при компоновке рабочей зоны исследователя

Уровни физических и химических опасных и вредных производственных факторов, генерируемых производственным оборудованием в рабочую зону, а также воздействующих на работающего при непосредственном контакте с элементами конструкции, должны соответствовать требованиям безопасности, установленным нормативно-технической документацией, утвержденной в установленном порядке [81].

Отсеки лаборатории, в которых проводятся эксперименты с химическими веществами первого и второго класса опасности, изолируются от других помещений, при этом обязательно создается специальный вход вентиляции для вытяжных шкафов, отделенный от основной вентиляционной системы здания.

Пол лабораторного помещения покрывается кислотоупорными материалами, например, керамической плиткой; потолок и стены окрашиваются краской.

Внутренние двери, предназначенные для перемещений между отдельными отсеками лаборатории, должны иметь прозрачное остекление и открываться в сторону выхода.

Рабочие столы и вытяжные шкафы, используемые для работы с токсичными химическими реагентами кислотно-щелочного типа должны иметь бортики, предотвращающие стекание жидкости на пол, и быть химически стойкими к воздействию всех применяемых реагентов [61]. Дверцы вытяжных шкафов следует держать закрытыми с небольшим зазором внизу во время работ для обеспечения оптимальной тяги.

В химической лаборатории должно быть энергоснабжение, подводка горячей и холодной воды. Все электрооборудование должно быть заземлено. Разводка коммуникаций к переносным приборам и нестационарному оборудованию должна производиться открыто с применением гибких проводов и шлангов.

Электроосвещение помещения и вытяжных шкафов должно быть выполнено во взрывобезопасном исполнении. Активирующие их выключатели устанавливаются вне зоны вытяжных шкафов.

Металлические шкафы (сейфы), предназначенные для безопасного хранения химических веществ должны быть зарыты на ключ и опечатаны.

Включенные в состав производственного оборудования специальные технические средства (экраны, ограждения, вентиляторы), обеспечивающие снижение уровней вредных и опасных производственных факторов до допустимых значений или их полное устранение, не должны мешать выполнению основных работ [61].

В лабораторном помещении должны быть в наличии:

- аптечка с необходимым набором средств для оказания первой помощи при несчастном случае;
- первичные средства пожаротушения (огнетушители углекислотные и пенные, сухой песок);
- индивидуальные, а также коллективные средства защиты от воздействия применяемых химических веществ (халаты, респираторы, спецобувь, защитные очки, защитные перчатки) [61].

4.2 Производственная безопасность

4.2.1 Анализ выявленных вредных и опасных факторов

Согласно ГОСТ 12.0.003-2015 [63] можно выделить следующие вредные и опасные факторы производственной среды, представленные в таблице 17.

Таблица 17 – Вредные и опасные факторы при осуществлении исследований деструкторов полимеров в лаборатории

Факторы (по ГОСТ 12.0.003-2015)	Этапы работ			Нормативные документы
	Разработка	Изготовление	Эксплуатация	
1. Отсутствие или недостаток естественного света	+	+	-	ГН 2.1.5.1315-03 [64] ГН 2.2.5.3532-18 [65]
2. Недостаточная освещенность рабочей зоны		+	+	СанПиН
3. Отклонение показателей микроклимата	+	+	+	2.2.1/2.1.1.1278-03
4. Повышенная температура поверхности оборудования	-	+	-	[66] ГОСТ 12.1.038-82 [67] ГОСТ Р 12.1.019-2017
5. Повышенное значение напряжения в электрической цепи, замыкание которой может произойти через тело человека	+	+	+	[68] СанПиН 2.2.4.548-96
6. Раздражающие и токсические факторы	-	+	+	[69]

Нерациональная расстановка рабочих столов в лаборатории может привести к тому, что в рабочей зоне будет пониженная естественная освещенность. Негативно скажется и недостаточное количество источников искусственного освещения рабочего места лаборанта.

Плохое качество освещения оказывает отрицательное воздействие на функцию зрительного аппарата работника лаборатории, за счет чего определяет его зрительную работоспособность. При этом также дополнительно оказывается влияние на эмоциональное состояние и психику работника. Результатом прилагаемых усилий для опознания нечетких символов и световых сигналов является перенапряжение и 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.

Коэффициент естественной освещенности (КЕО) представляет собой отношение освещенности, создаваемой в данной точке помещения светом неба, к одновременной освещенности точки, расположенной на горизонтальной плоскости вне этого помещения и освещенной рассеянным светом неба, выраженное в процентах. Нормативы искусственного, естественного и

смешанного типов освещений согласно СанПиН 2.2.1/2.1.1.1278-03 [66] представлены в таблице 18.

Лаборатория является оборудованным помещением для проведения исследований опытным путем. Для этого имеется различное оборудование, в том числе и нагревательного действия (плитка), которое может привести к ожогу при несоблюдении техники безопасности. Также возможен нагрев воздуха в лаборатории и, как следствие, пониженная влажность и повышенная температура воздуха.

Оптимальные и допустимые нормативные значения показателей микроклимата согласно СанПиН 2.2.4.548–96 [69] приведены в таблицах 19 и 20.

Таблица 18 – 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 e_n , %		КЕО e_n , %		Освещенность, лк			Показатель дискомфорта, м (не более)	Коэффициент пульсации освещенности, K_p , % (не более)
		При верхнем или комб. освещении	При боковом освещении	При верхнем или комб. Освещении	При боковом освещении	При комбинированном освещении		При общем освещении		
						Всего	От общего			
Аналитическая лаборатория	$\Gamma^*-0,8$	4,0	1,5	2,4	0,9	600	400	500	40	10

Примечание: Γ^* – горизонтальная плоскость

Таблица 19 – Оптимальные 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
Холодный	Іб (140-174)	21-23	20-24	60-40	0,1
Теплый	Іб (140-174)	22-24	21-25	60-40	0,1

Таблица 20 – 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			Для диапазона температур воздуха ниже оптимальных величин, не более	Для диапазона температур воздуха выше оптимальных величин, не более
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	0,2

В качестве категории работ выбрана категория Ib, к которой относятся работы с интенсивностью энергозатрат от 121 до 150 ккал/ч (от 140 до 174 Вт), сопровождаемые незначительными физическими напряжениями и производимые в положениях сидя, стоя, либо связаны с ходьбой.

Период года называется холодным в том случае, если среднесуточная температура наружного воздуха принимает значение меньшее, чем 10 °С, либо равна ему. Аналогично этому, период года называется теплым, если среднесуточная температура наружного воздуха превышает величину 10 °С.

Оптимальные микроклиматические условия установлены согласно критериев оптимального функционального и теплового состояния человека. Оптимальные микроклиматические условия поддерживают ощущение теплового комфорта в период рабочей смены (продолжительностью 8 часов) с обеспечением минимальной работы механизмов терморегуляции. Оптимальные условия предпочтительны для всех рабочих мест, так как не приводят к проявлению отклонений в состоянии здоровья, а также позволяют поддерживать требуемый уровень работоспособности.

Критерии допустимого теплового и функционального состояния человека определяют допустимые микроклиматические условия на период рабочей смены с продолжительностью 8 часов. Допустимые микроклиматические условия не вызывают существенных негативных изменений в состоянии здоровья работника, однако, они могут стать причиной возникновения у работающего человека ощущений выхода за пределы оптимального теплового режима. Также в данном случае возможно ухудшение общего самочувствия, дополнительные затраты энергии на терморегуляцию организма работающего и, как следствие этого, снижение его производительности и работоспособности.

Любое электрическое оборудование может ударить работника током. Это может произойти либо при повреждении изоляции токоведущих проводов или частей оборудования, либо при отсутствующем заземлении оборудования.

Ток в теле человека оказывает электролитическое, термическое и биологическое действие. Электролитическое воздействие проявляется через разложение крови на фракции. Термическое воздействие выражается в ожогах, нагреве и повреждении сосудов. Биологическое воздействие проявляется через спазмы, нервные судороги, а также раздражение тканей [70].

Значения напряжений прикосновения и токов при нормальном (неаварийном) режиме электроустановки согласно ГОСТ 12.1.038-82 [67] имеют следующие значения (не более):

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

Согласно ПУЭ [71] по классификации помещений по опасности поражения людей электрическим током лаборатория относится к помещениям без повышенной опасности, так как в данном помещении отсутствуют создающие повышенную или особую опасность условия.

Работа в лаборатории предполагает взаимодействие с различными реагентами и химическими веществами, в том числе с кислотой и щелочами, пары которых при проведении опытов могут привести к сильной загазованности воздуха на рабочем месте.

Концентрированные пары и газы химикатов могут привести к токсическому отравлению лаборанта. Также едкие химические вещества вполне могут привести к раздражению кожных покровов, слизистой и даже к химическому ожогу.

Гидроразрыв продуктивного пласта (ГРП) является одной из сложнейших операций в нефтегазодобывающей промышленности. В центре процесса гидроразрыва находится рабочая жидкость – жидкость гидроразрыва (жидкость ГРП). Так как объектом данного исследования является

осуществляемый на заключительном этапе операции гидроразрыва процесс деструкции (разрушения) рабочей жидкости ГРП, при котором неизбежно взаимодействие с химическими веществами 3-го и 4-го класса токсичности.

Опасное и вредное воздействие химических веществ заключается в:

- прямом поражении кожных покровов, органов дыхания и пищеварения (окисление, обугливание, химические ожоги);
- токсическом воздействии на организм человека (данный тип воздействия зависит от природы химических веществ, класса их опасности, агрегатного состояния и структуры данных веществ, а также путей их проникновения в организм человека);
- пожаро- и взрывоопасности [61].

При приготовлении модельной жидкости при засыпании химических реагентов в смесительную емкость, вероятно поднятие в воздух мелкодисперсной пыли, содержащей как инертные, так и оказывающие вредное воздействие вещества.

Твердые частицы, содержащиеся в мелкодисперсной пыли, оказывают кратковременное влияние на дыхательную систему, а также могут привести к легочным и сердечнососудистым заболеваниям, например, обострение респираторных симптомов и астмы. При постоянной повышенной запыленности рабочей зоны возможно развитие профессиональных болезней.

Во избежание запыленности, рекомендуется засыпать химические реагенты с небольшой скоростью, небольшими порциями. Или, как это было предложено в работе, с применением предварительного диспергирования в жидкости, инертной по отношению к суспендируемому веществу.

Как уже было сказано ранее, в качестве исследованного деструктора полимеров, являющихся основной рабочей жидкости ГРП, применяется молочная кислота в различных концентрациях. Химические вещества данного типа относятся к четвертому классу токсичности, поэтому они являются малоопасными химическими веществами. У них низкая степень вредного воздействия опасных отходов на окружающую среду. Эти вещества приводят к

определенным нарушениям экологической системы, но она способна восстановиться в течение 3 лет в среднем [63].

Утверждены следующие значения предельно допустимых концентраций (ПДК) вредных веществ, применяемых в ходе данного исследования, в воздухе рабочей зоны [4, 5]:

- гуаровая смола: 1 мг/м³, 4 класс опасности;
- хлорид калия: 5 мг/м³, 4 класс опасности;
- молочная кислота: 10 мг/м³, 4 класс опасности;
- боратный сшиватель на углеводородной основе: 900 мг/м³, 4 класс опасности.

4.2.2 Обоснование мероприятий по снижению воздействия

Значения естественного и искусственного освещений необходимо довести до регламентных значений согласно СанПиН 2.2.1/2.1.1.1278-03 [66]. 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 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.

Исследования в лаборатории предполагают работу с кислотами, пары которых могут привести к отравлению работников лаборатории. Также высока вероятность выделения газов в результате химических реакций химикатов, которые через дыхательные пути могут попасть в организм человека и нанести ему вред. В качестве коллективных средств защиты выступает шкаф с принудительной приточно-вытяжной вентиляцией, устройство которого позволяет добиться соблюдения нормативных ПДК паров кислот в рабочей зоне согласно ГН 2.2.5.3532-18 [65].

Для предотвращения получения химических ожогов и раздражения кожных покровов согласно ГОСТ 12.4.011-89 [72] всех работников лаборатории

при проведении экспериментов необходимо обеспечить такими индивидуальными средствами защиты, как халат, резиновые перчатки, защитные очки, респираторы. Данные средства защиты также применимы для работников, осуществляющих закачку кислот в скважину.

Для исключения поражения электрическим током согласно ГОСТ Р 12.1.019-2017 [68] в качестве коллективных средств защиты необходимо применить усиленную изоляцию токоведущих частей электрооборудования. Также по всей лаборатории обязательно к применению защитное заземление всех электроустановок.

Для соблюдения поддержания показателей микроклимата на оптимальном уровне необходимо использовать систему кондиционирования, увлажнитель воздуха.

4.3 Экологическая безопасность

4.3.1 Анализ влияния объекта исследования на окружающую среду

Процесс разрушения полимерной составляющей жидкости гидроразрыва предполагает применение химических реагентов, которые закачиваются в скважину для достижения целевой точки обработки – призабойной зоны пласта и трещины ГРП.

В случае некачественно проведенных подготовительных работ возможен разлив химикатов в непосредственной близости от фонтанной арматуры, установленной на устье скважины. При этом под воздействием на литосферу будет пониматься химическое загрязнение почвы, что приведет к повышению их кислотности. Закисленные почвы будут иметь заниженную скорость разложения органических веществ, поскольку большая часть грибков и почвенных бактерий погибают в кислой среде. Также повышенная кислотность приводит к растворению соединений алюминия и переходу их в раствор, соединения в котором оказывают токсическое воздействие на корневые системы растений.

В результате химического выщелачивания в почве выделяются атомы тяжелых металлов, которые будут поступать в поверхностные воды, что

приведет к их загрязнению. К тяжелым металлам относятся свинец, ртуть, марганец, железо, медь, цинк, кадмий и другие. Особо опасными для человека считаются свинец, ртуть и кадмий [73].

Загрязнение атмосферы при испарении кислот и конденсировании взвеси в воздухе незначительно, поскольку в лаборатории используются очень малые концентрации кислот, а производственные условия на месторождении предполагают работы на открытой местности. Все это обеспечивает быстрое разбавление паров воздушными массами.

4.3.2 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, гидросферу, атмосферу и литосферу. Воздействие, которое оказывают отходы, ведет к разрушению и гибели флоры и фауны, загрязнению воздуха, почвы и воды. Примерами могут служить кислотные осадки, возникающий парниковый эффект, разрушение озонового слоя, нарушение кислотности почв и другие явления.

Воздействие на атмосферу при работе в лаборатории происходит при вытягивании химических испарений через вытяжную вентиляцию. Однако, стоит отметить, что объемы реагентов, применяемых при одном эксперименте, не генерируют большое количество вредных газов/аэрозолей по сравнению, например, с промышленным предприятием.

На гидросферу оказывается значительное воздействие, так как весь объем химических реагентов утилизируется через сплавную систему бытовых стоков. При отсутствии надлежащей обработки данных стоков, велика вероятность попадания химикатов в водную систему жилой местности (города), что вызовет отравление гражданского населения.

Воздействие на литосферу является следственным фактором от вышеописанного. Загрязненные сточные воды попадая в водную систему местности также начинают оказывать негативное влияние на почвы, вызывая отравление растительности, изменяя кислотный состав почв.

4.3.3 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 следует применять угольный фильтр в канале вытяжной вентиляции.

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. Поскольку площади помещения лаборатории недостаточно для установки полноценных очистных сооружений, то предполагается установка емкости объемом суточного потребления воды в подвальном помещении, куда будут поступать стоки из лаборатории. Далее стоки будут забираться специальной машиной для проведения очистки сточных вод от химикатов и загрязнений.

4.4 Безопасность в чрезвычайных ситуациях

При строительстве скважин на буровой установке возникают вероятные чрезвычайных ситуациях, которые представлены в таблице 21.

Таблица 21 – Вероятные чрезвычайные ситуации при строительстве

ЧС техногенного характера	ЧС природного характера
Пожары (взрывы) на производственном объекте	Геофизические опасные явления
Аварии с выбросом химически опасных веществ	Метеорологические опасные явления
Внезапное обрушение сооружений	Природные пожары

Процесс разрушения полимерной составляющей жидкости гидроразрыва в призабойной зоне пласта и трещинах гидроразрыва не может вызвать какие-либо чрезвычайные ситуации (ЧС), так как данный процесс происходит

глубоко под землей. В процессе приготовления или обработки жидкости ГРП возникновение ЧС маловероятно.

В лаборатории в качестве возможного ЧС наиболее вероятный вид выступает пожар.

Согласно СП 12.13130.2009 [74] исследовательскую лабораторию можно отнести к категории помещения В «пожароопасные», так как в ней находятся твердые горючие и трудногорючие вещества и материалы (деревянная мебель, бумага и прочее).

Данная ситуация может возникнуть в случае короткого замыкания электропроводки, либо при неисправности электроприборов. Пожароопасная ситуация может возникнуть при работе с определенными типами химических веществ, склонными к возгоранию; такие вещества могут являться продуктами химических реакций других веществ, не отличающихся подобными пожароопасными свойствами.

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 в случае возникновения ЧС.

Возможность возникновения пожара непосредственно в лаборатории связана с применением электрических приборов, неисправностями электропроводки помещения, а также с проведением химических реакций с веществами, склонными к возгоранию; также пожаро- и взрывоопасные вещества могут образовываться в результате таких реакций (например, кислород и водород). Работы, связанные с выделением таких веществ, должны производиться только в исправных вытяжных шкафах.

Правила работы с электрическими приборами в помещении должны быть вывешены на видном месте. Перед включением электроприборов сеть необходимо тщательно осмотреть электрошнур: проверить исправность

изоляции, устранить резкие перегибы, перекручивания. Работать следует исключительно на исправных электроприборах и оборудовании.

Электрические приборы запрещается включать без необходимости. Электронагревательные приборы можно устанавливать только на теплоизоляционный слой. Перед включением печей следует убедиться в том, что внутри нет посторонних предметов.

Запрещается оставлять без присмотра действующее оборудование, аппаратуру, поточные линии, газовые и спиртовые горелки, включенные электронагревательные приборы.

Если в процессе работы в лаборатории произошло возгорание проводов или электроприборов, их следует немедленно отключить от сети, а затем погасить огонь, применив огнетушитель углекислотного типа, либо использовав покрывала из негорючих материалов, которые способны обеспечить надежное прекращение доступа кислорода к источнику возгорания [61].

Сотрудники лаборатории обязаны знать расположение электрощитка, с помощью которого возможно отключение электропроводки лаборатории от общей сети, а также места расположения средств пожаротушения. Немаловажным является умение правильно применять данные средства в случае возникновения пожара.

В лаборатории запрещается:

- загромождать проход, а также проход к средствам пожаротушения;
- сушить горючие предметы на отопительных радиаторах;
- мыть полы и оборудование с использованием горючих жидкостей (бензин, керосин, различного рода растворителей);
- оставлять в рабочей зоне бумагу и ветошь, в том числе пропитанные горючими жидкостями;
- хранить в помещении лаборатории какие-либо вещества с неизвестными пожароопасными свойствами;

- пользоваться электронагревательными приборами с открытой спиралью;
- убирать случайно пролитые горючие жидкости при зажжённых горелках, включенных электронагревательных приборах;
- хранить химические вещества в немаркированной посуде;
- производить работы на оборудовании с неисправностями, которые могут привести к пожару.

Технические мероприятия предполагают монтаж и эксплуатацию электроустановок в соответствии с правилами устройства электроустановок. 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 (типа ОУ-2) применяются при тушении возгораний различных веществ, кроме тех, горение которых происходит без доступа кислорода, а также электроустановок, находящихся под напряжением до 1000 В. Порошковые огнетушители (типа ОП-10) применяются при тушении нефтепродуктов и электроустановок, находящихся под напряжением до 1000 В.

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.

К режимным мероприятиям относятся запрет курения в лаборатории.

Порядок действий в случае возникновения ЧС:

- остановить 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 (огнетушитель, вода, песок);
- при необходимости удалить с места возгорания горючие вещества и материалы [75].

Заключение

На основе результатов теоретического анализа литературных источников определены важности и сложности изучаемой проблемы. Неполное разрушения жидкости ГРП и образование остаточного содержание хлопьевидного осадка в пространстве проппантной пачки снижают её проницаемости, ухудшая проводимость трещин для поступающих флюидов продуктивного пласта в добывающих скважинах, также снижение приемистости нагнетательных скважинах.

Процесс разрушения жидкости ГРП осуществляется деструкторами, присутствующими в её составе. Поэтому, выбор типа деструкторов играет очень важную роль в процессе удаления жидкости ГРП, обеспечивая максимальную эффективность с минимальными материальными и временными затратами.

Результаты исследования деструкции сшитого геля молочной кислотой с соответствующей концентрацией и содержанием показали положительный сигнал и позволит в дальнейшем развитии разработки применять биоразлагаемых полимеров на основе мономера молочной кислоты в качестве деструктора в составе жидкостей ГРП.

Применение биоразлагаемых полимеров, таких как олигомеры молочной кислоты, полилактида в составе жидкостей ГРП является перспективным способом для частичной замены традиционных материалов на основе нефтехимии.

В данной работе предложена формула для дальнейших исследований деструкции сшитого геля на основе гуаровой смолы олигомерами молочной кислоты и полилактидами.

Кроме того, хотелось бы отметить некоторые другие возможные направления для дальнейших исследований:

- рассмотрение других биоразлагаемых полимеров, в результате разложения которых образуются вещества в качестве деструкторов;

- обработка экспериментальных рецептур жидкостей ГРП, приближенных к реальным;
- изучение влияния различных видов сшивателя на деструкцию сшитого геля;
- повышение эффективности приготовления жидкости разрыва на основе гуаровой смолы.

Список использованных источников

1. Гидравлический разрыв пласта (ГРП) [электронный курс].– URL: <https://studfiles.net/preview/2038938/> (дата обращения: 11.02.2020).
2. Гидравлический разрыв пласта (ГРП) [электронный курс].– URL: <http://vseonefti.ru/upstream/frac.html/> (дата обращения: 11.02.2020).
3. Петров И.А., Азаматов М.А., Дрофа П.М. Комплексный подход к обработке призабойной зоны пласта как способ интенсификации добычи.– 2010.– №1(33).– С. 7–10.
4. Жидкость для гидроразрыва пласта (ГРП) [электронный курс].– URL: <http://www.neftepro.ru/publ/4-1-0-7> (дата обращения 11.02.2020).
5. Жидкость ГРП на водной основе [электронный курс].– URL: <http://www.neftepro.ru/publ/4-1-0-8> (дата обращения 11.02. 2020).
6. Соства для деструкции сшитого геля на основе гуаровой смолы: патент РФ №2487157 / П.Г. Русинов,С.С. Жаров, Е.В. Ганенкова; Заявл. 10.08.2011; Оpubл. 10.07.2013; Бюл. №19.
7. Чудинова М.А. Модификация полилактида бифункциональными соединениями: дис. ... магис.– Томск, 2016.– 112 с.
8. Васильева Н.Г. Биоразлагаемые полимеры.– 2013.– №678; 67.08.– С. 156–157.
9. Горенинский С.И. Получение и исследование иодсодержащих материалов на основе полимолочной кислоты: дис. ... магис.– Томск, 2016.– 89 с.
10. Молочная кислота [электронный курс].– URL: https://ru.wikipedia.org/wiki/Молочная_кислота (дата обращения 11.02.2020).
11. Способ разрушения фильтрационных корок: патент РФ №2373250 / Харрис Р.Э., Маккей Я.Д.; Заявл 24.03.2005; Оpubл. 20.11.2009; Бюл. №32.
12. Lactide [электронный курс].– URL: <https://en.wikipedia.org/wiki/Lactide> (дата обращения 31.01.2019).

13. Призабойная зона пласта, скважины [e-course] .– URL: <https://neftegaz.ru/tech-library/burenie/141552-metody-uvelicheniya-proizvoditelnosti-skvazhin/> (appeal date 15/02/2020).
14. Способы и составы для разрушения загущенных жидкостей: патент РФ №2338872 / ГРИФФИН Дэвид Е. (US), ПОЛС Ричард В. (US), ХЭЙНС Роберт Э. мл. (US); Заявл. 27.06.2006; Оpubл. 20.11.2008; Бюл. №32.
15. Jeffrey C. Dawson; Hoang V. Le Controlled degradation of polymer based aqueous gels. U.S. Patent 5,447,199, 5 September 1995.
16. Андронов Ю.В., Стрекалов А.В. Исследование применения ансамблей нейронных сетей для повышения качества решения задач регрессии. Нефтегазовое дело, 2015. 13 (1). С. 50-55.
17. Каневская Р.Д. Математическое моделирование разработки месторождений нефти и газа с применением гидравлического разрыва пласта / Р.Д. Каневская. – М.: Недра-Бизнесцентр, 1999. – 212 с.
18. Кутлубулатов А.А. Влияние рецептуры геля гидроразрыва пласта на проводимость проппантной пачки / А.А. Кутлубулатов // Теория. Практика. Инновации. – 2018. – № 6 (30).
19. Guar gum [электронный курс].– URL: https://en.wikipedia.org/wiki/Guar_gum (дата обращения: 15.02.2020).
20. Martin Chaplin. Water Structure and Behavior: Guar Gum. London South Bank University. April 2012.
21. Lynn A. Kuntz. Special Effects With Gums. Food Product Design. December 1999.
22. New fluid technology allows fracturing without internal breakers / J. Weaver, E. Schmelzl, M. Jamieson, G. Schiffner // SPE Gas Technology Symposium. – 2002.
23. Economides M. J. Reservoir Stimulation / M. J. Economides, K. G. Nolte. – John Wiley & Sons, Inc., 2000.

24. Reza Barati Ghahfarokhi. Fracturing fluid cleanup by controlled release of enzymes from polyelectrolyte complex nanoparticles / PhD dissertation. – University of Kansas, USA. – 2010.

25. Enzyme breakers for breaking fracturing fluids and methods of making and use thereof: US patent No. 544109/ D. V. Satyanarayan Gupta, Brthicia B. Prasek, Richard D. Horn; Filed: 19.04.1994; Date of patent: 15.08.1995; Appl. No. 229870.

26. Fracturing Fluid Components [электронный курс]. – URL: <https://www.intechopen.com/books/effective-and-sustainable-hydraulic-fracturing/fracturing-fluid-components> (дата обращения: 20.02.2020).

27. Рябоконт С.А. Жидкости-песконосители для гидроразрыва пласта / С.А. Рябоконт, А.С. Нечаев, Е.В. Чагай. – М.: ВНИИОЭНГ, 1987. – 51 с.

28. Магадова Л.А. Разработка жидкостей разрыва на водной и углеводородной основах и технологий их применения для совершенствования процесса гидравлического разрыва пласта [Текст]: дис. ... докт. техн. наук: 02.00.11 / РГУ нефти и газа имени И.М. Губкина. – М., 2007. – 370 с.

29. Sarwar, M. U. et.al. “Gel Degradation Studies of Oxidative and Enzyme Breakers to Optimize Breaker Type and Concentration for Effective Break Profiles at Low and Medium Temperature Ranges”, SPE 140520 Presented at the (2011). SPE Hydraulic Fracturing Technology Conference, January, The Woodlands, Texas., 24-26.

30. Bilden, D. M, & Montgomery, C. T. et.al.; “The Effect of Long-term Shut-in Periods on Fracture Conductivity” SPE 30493 presented at the (1995). SPE Annual Technical Conference, October., 22-25.

31. Sho-Wei Lo and Matthew J Miller “Encapsulated Breaker Release Rate at Hydrostatic Pressure and Elevated Temperatures”, SPE 77744 presented at the (2002). Annual Meeting and Exhibition 29 Sept- 2 Oct, San Antonio, Texas.

32. Деструкция геля для ГРП с применением окислительного деструктора и соляной кислоты / Л.А. Магадова, Л.А. Федорова, О.Ю. Ефанова, Д.Н. Малкин, В.Р. Магадов // Территория Нефтегаз. – 2010. – № 10. – С. 60-61.

33. Крылов В.И. Выбор жидкостей для заканчивания и капитального ремонта скважин: учебное пособие / В.И. Крылов, В.В. Крецул. – М.: Российский государственный университет нефти и газа им. И.М. Губкина, 2005. – 196 с.
34. Microemulsion and nanoemulsion breaker fluids with organic peroxides: US Patent № 9475980 B2, 25.10.2016.
35. Крылов В.И. Выбор жидкостей для заканчивания и капитального ремонта скважин: учебное пособие / В.И. Крылов, В.В. Крецул. – М.: Российский государственный университет нефти и газа им. И.М. Губкина, 2005. – 196 с.
36. BrannonHarold et.al., “Enzyme Breaker Technologies: A Decade of Improved Well Stimulation”, SPE 84213 presented at the (2003). SPE Annual Technical Conference, Denver, Colorado October., 5-8.
37. Tayal, A.; Kelly, R.M.; Khan, S.A. Rheology and molecular weight changes during enzymatic degradation of a water-soluble polymer. *Macromolecules* 1999, 32, 294–300.
38. Cheng, Y.; Prud’homme, R.K. Reaction-diffusion of enzyme molecules in biopolymer matrices. *ACS Symp. Ser.* 2003, 840, 265–284.
39. Mahammad S., Prudhomme R.K., Roberts G.W., Khan S.A. Kinetics of enzymatic depolymerization of guar galactomannan. *Biomacromolecules* 2006, 7, 2583–2590.
40. MacCleary B.V., Critchley P., Bulpin P.V. Process of polysaccharides. U.S. Patent 5,234,825, 10 August 1993.
41. Bulpin P.V., Gidley M.J., Jeffcoat R., Underwood D.R. Development of a biotechnological process for the modification of galactomannan polymers with plant α -galactosidase. *Carbohydr. Polym.* 1990, 12, 155–168.
42. Shobha M.S., Tharanathan R.N. Rheological behavior of pullulanase-treated guar galactomannan on co-gelation with xanthan. *Food Hydr.* 2009, 23, 749–754.

43. Shobha M.S., Tharanathan R.N. Nonspecific activity of *Bacillus acidopullulyticus* pullulanase on debranching of guar galactomannan. *J. Agric. Food. Chem.* 2008, 56, 10858–10864.

44. Shobha M.S., Kumar A.B.V., Tharanathan R.N., Koka R., Gaonkar A.K. Modification of guar galactomannan with the aid of *Aspergillus niger* pectinase. *Carbohydr. Polym.* 2005, 62, 267–273.

45. Mahammad S., Comfort D.A., Kelly R.M., Khan S.A. Rheological properties of guar galactomannan solutions during hydrolysis with galactomannanase and alpha-galactosidase enzyme mixtures. *Biomacromolecules* 2007, 8, 949–956.

46. Thomas, T. L, & Elbel, J. L. The Use of Viscosity Stabilizers in High Temperature Fracturing” SPE 8344 presented at the (1979). SPE Annual Technical Conference and Exhibition, Las Vegas, Nevada, Sept, 23-26.

47. Aqualon Technical Brochure 250-6109-07 “Guar and Guar Derivatives Oil and Gas Field Applications” 2007.

48. Halliburton Sales Brochure H07137 10/10 “CleanStream® Service-Ultraviolet Light Bacteria Control Process for Fracturing Fluid” 2010.

49. Базаревская В.Г. Перспективы разработки доманиковых отложений республики / В.Г. Базаревская, М.Х. Мусабилов, А.Ф. Яртиева // Особенности разведки и разработки месторождений нетрадиционных углеводородов: материалы Междунар. науч.–практ. конф. – Казань: Ихлас, 2015. – С. 122-125.

50. РД 153-39.0-865-14. Методическое руководство по опробированию доманиковых отложений вертикальных и горизонтальных скважин, по выбору технологий гидроразрыва пласта и кислотных обработок призабойной зоны: введен впервые / Р.Ш. Динмухамедов, К.М. Гарифов, Т.И. Тарасов, В.Г. Базаревская, А.Ф. Яртиева, Д.А. Тимиров, О.В. Преснякова; Институт «ТатНИПИнефть». – Бугульма, 2014. – 14 с.

51. Глотова В.Н., Новиков В.Т., Ушакова Т.В. Получение олигомера молочной кислоты. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2019. Т. 62. Вып. 6. С. 23 – 28.

52. Cornelus F. van Nostrum, Theo F.J. Veldhuis, Gert W. Bos, Wim E. Hennink. Hydrolytic degradation of oligo (lactic acid): a kinetic and mechanistic study. *Polymer* 45 (2004) 6779 – 6787.

53. Пат. 2338872 Россия МПК C09K №8/68. Способы и составы для разрушения загущенных жидкостей ГРИФФИН Дэвид Е. (США), ПОЛС Ричард В. (США), ХЭЙНС Роберт Э. мл. (США) Заявлено. 27.06.2006; Оpubл. 20.11.2008, Бюл. №32. – 2 с.: ил.

54. Michael D. Parris; Andrey Mirakyan; Yiyan chen; Carlos Abad Viscosity reduction. U.S. Patent 7,678,745 B2, 16 Mar 2010.

55. Магадова Л.А., Силин М.А., Малкин Д.Н., Цыганков В.А., Савастеев В.Г. Технологии гидравлического разрыва пласта, снижающие риски увеличения обводненности скважины//*Время колтюбинга*. – № 3 (049). – 2014. – С. 38 – 46.

56. Burgos, N., Tolaguera, D., Fiori, S. et al. Synthesis and Characterization of Lactic Acid Oligomers: Evaluation of Performance as Poly(Lactic Acid) Plasticizers. *J Polym Environ* 22, 227–235 (2014).

57. Dean M. Willberg; Christopher N. Fredd; Marina Bulova Degradable fiber systems for stimulation. U.S. Patent 2012/0267103 A1, 25 October 2012.

58. Bastiaan Krins (Emmen); Jeroen Van Der Vlist (Eelde); Onno Lint (Beuningen) Method for treating a subterranean formation. U.S. Patent 9,822,298 10 October 2014.

59. Koichi Yoshimura, Hitoshi Matsui, Nobuo Morita. 2016. Development of Polyglycolic- and Polylactic-Acid Fluid-Loss-Control Materials for Fracturing Fluids. *SPE Res Eng* 30 (4): 295–309. SPE-168179-PA.

60. Chad Henry Kamann, Robert A. GREEN Polylactide fibers. U.S. Patent WO 2013/090652 A1, 20 June 2013.

61. Инструкция №13-107 по охране труда для работающих с химическими веществами. Научно-инновационная лаборатория «Буровые промывочные и тампонажные растворы».

62. 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: 08.04.2020).

63. ГОСТ 12.0.003-2015 ССБТ. Опасные и вредные производственные факторы. Классификация.

64. ГН 2.1.5.1315-03 Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования.

65. ГН 2.2.5.3532-18 Предельно допустимые концентрации (ПДК) вредных веществ в воздухе рабочей зоны.

66. СанПиН 2.2.1/2.1.1.1278-03 Гигиенические требования к естественному, искусственному и совмещенному освещению жилых и общественных зданий.

67. ГОСТ 12.1.038-82 ССБТ. Электробезопасность. Предельно допустимые уровни напряжений прикосновения и токов.

68. ГОСТ Р 12.1.019-2017 ССБТ. Электробезопасность. Общие требования и номенклатура видов защиты.

69. СанПиН 2.2.4.548-96 Физические факторы производственной среды. Гигиенические требования к микроклимату производственных помещений.

70. Воздействие тока на организм человека / АО Энергетик (электронный ресурс). Режим доступа: свободный. URL: http://www.energetik-ltd.ru/statii/statii6/vozdeystvie_toka_na_organizm_cheloveka (дата обращения: 10.04.2020).

71. Правила устройства электроустановок (ПУЭ).

72. ГОСТ 12.4.011-89 ССБТ. Средства защиты работающих. Общие требования и классификация.

73. Безопасность жизнедеятельности и защита окружающей среды (техносферная безопасность): учебник для бакалавров / С.В. Белов. – 4-е изд., перераб. и доп. – М.: Издательство Юрайт; ИД Юрайт, 2013. – 682 с.

74. СП 12.13130.2009 Определение категорий помещений, зданий и наружных установок по взрывопожарной и пожарной опасности.

75. Инструкция о мерах пожарной безопасности в научно-инновационной лаборатории «Буровые промывочные и тампонажные растворы».

76. Должностная инструкция лаборанта (электронный ресурс). Режим доступа: свободный. URL: <https://hr-portal.info/job-description/dolzhnostnaja-instrukcija-laboranta> (дата обращения: 04.05.2020).

77. Приказ Минтруда России от 09.12.2014 №997н "Об утверждении Типовых норм бесплатной выдачи специальной одежды, специальной обуви и других средств индивидуальной защиты работникам сквозных профессий и должностей всех видов экономической деятельности, занятым на работах с вредными и (или) опасными условиями труда, а также на работах, выполняемых в особых температурных условиях или связанных с загрязнением".

78. Федеральный закон "О специальной оценке условий труда" от 28.12.2013 № 426-ФЗ.

79. "Трудовой кодекс Российской Федерации" от 30.12.2001 № 197-ФЗ (ред. от 01.04.2019).

80. Постановление Кабинета Министров СССР от 26.01.1991 № 10 (ред. от 02.10.1991) "Об утверждении Списков производств, работ, профессий, должностей и показателей, дающих право на льготное пенсионное обеспечение".

81. ГОСТ 12.2.049-80 Система стандартов безопасности труда (ССБТ). Оборудование производственное. Общие эргономические требования.

82. Pierre Y. Julien and Yongqiang Lan. Laboratory analysis of hyper concentrations. Colorado State University. February 1989.

83. Luis Armando Carvajal Ahumada. Design and evaluation of a biosensor based on quartz crystal resonator (QCR) to characterize biological samples related to diagnosis of arthritic diseases. Polytechnic University of Madrid. April 2017.

Приложение А
(справочное)



Рисунок А.1 – Влияние температурного фактора на стабильность сшитого геля без добавления деструктора: лево – при комнатной температуре; право – при повышенной температуре



Рисунок А.2 – Сшитый гель под действием молочной кислоты при концентрации 4% (масс.): лево – при комнатной температуре; право – при повышенной температуре



Рисунок А.3 – Сшитый гель под действием молочной кислоты при концентрации 5% (масс.): лево – при комнатной температуре; право – при повышенной температуре



Рисунок А.4 – Сшитый гель под действием молочной кислоты при концентрации 6% (масс.): лево – при комнатной температуре; право – при повышенной температуре



Рисунок А.5 – Сшитый гель под действием молочной кислоты при концентрации 7% (масс.): лево – при комнатной температуре; право – при повышенной температуре



Рисунок А.6 – Сшитый гель под действием молочной кислоты при концентрации 8% (масс.): лево – при комнатной температуре; право – при повышенной температуре



Рисунок А.7 – Сшитый гель под действием молочной кислоты при концентрации 9% (масс.): лево – при комнатной температуре; право – при повышенной температуре



Рисунок А.8 – Сшитый гель под действием молочной кислоты при концентрации 10% (масс.): лево – при комнатной температуре; право – при повышенной температуре



Рисунок А.9 – Сшитый гель под действием молочной кислоты при концентрации 11% (масс.) при комнатной температуре



Рисунок А.10 – Сшитый гель под действием молочной кислоты при концентрации 12% (масс.): лево – при комнатной температуре; право – при повышенной температуре

Приложение Б

(справочное)

Таблица Б.1 – Результаты первого этапа SWOT-анализа

–	Сильные стороны исследовательского проекта: С1.Бюджетное финансирование; С2.Квалифицированный персонал; С3.Предварение практического применения в промышленных условиях; С4.Современное оборудование.	Слабые стороны исследовательского проекта: Сл1.Использование упрощенных моделей при проведении экспериментов; Сл2.Отсутствие оборудования для значительной точности моделирования пластовых условий; Сл3.Необходимость закупки расходных материалов и реагентов; Сл4.Отсутствие весомого опыта в области разрушения полимеров.
<p>Возможности: В1.Использование инновационной инфраструктуры ТПУ; В2.Сотрудничество с предприятиями – потенциальными потребителями технологии; В3.Получение гранта для последующих исследований; В4.Увеличение стоимости конкурентных исследований.</p>	–	–
<p>Угрозы: У1.Отсутствие спроса на результаты исследования; У2.Развитие более эффективных аналогов данного проекта у конкурентов; У3.Урезание бюджета исследования; У4.Влияние упрощенных моделей на результаты исследований.</p>	–	–

Таблица Б.2 – Результаты третьего этапа SWOT-анализа

<p>–</p>	<p>Сильные стороны научно-исследовательского проекта: С1. Бюджетное финансирование; С2. Квалифицированный персонал; С3. Предварение практического применения в промышленных условиях; С4. Современное оборудование.</p>	<p>Слабые стороны научно-исследовательского проекта: Сл1. Использование упрощенных моделей при проведении экспериментов; Сл2. Отсутствие оборудования для значительной точности моделирования пластовых условий; Сл3. Необходимость закупки расходных материалов и реагентов; Сл4. Отсутствие весомого опыта в области разрушения полимеров.</p>
<p>Возможности: В1. Использование инновационной инфраструктуры ТПУ; В2. Сотрудничество с предприятиями – потенциальными потребителями технологии; В3. Получение гранта для последующих исследований; В4. Увеличение стоимости конкурентных исследований.</p>	<p>«Сильные стороны и возможности»: В1С2С3 – проведение исследований в рамках проекта осуществляется на базе научно-исследовательской лаборатории ТПУ, допуск к которой имеет высококвалифицированный персонал; оборудование лаборатории позволяет произвести качественную оценку характеристик рабочих жидкостей гидроразрыва, а также исследовать влияние обработок их различными реагентами-брейкерами до наступления этапа закачки данных реагентов в скважину; В2С2С3С4 – квалифицированный персонал наряду с современным оборудованием выступают гарантом качества проводимых работ; практическая значимость исследований может привлечь внимание нефтегазодобывающих предприятий – потенциальных потребителей данной технологии;</p>	<p>«Слабые стороны и возможности»: В2Сл4 – возможно обоюдное получение опыта научным персоналом предприятия-потребителя и сотрудниками научно-исследовательской лаборатории при налаживании контактов; В3Сл2Сл3 – возможно финансирование закупки дополнительного исследовательского оборудования, основанного на моделях значительной точности, а также выделение денежных средств на приобретение расходных материалов и реагентов.</p>

Продолжение таблицы Б.2

	<p>В3С2С3С4 – научный потенциал сотрудников научно-исследовательской лаборатории, подкрепляемый наличием современной материально-технической базы и актуальностью проблемы, может стать серьезным аргументом в пользу выделения дополнительных инвестиций в виде гранта для исследований.</p>	
<p>Угрозы: У1.Отсутствие спроса на результаты исследования; У2.Развитие более эффективных аналогов данного проекта у конкурентов; У3.Урезание бюджета исследования; У4.Влияние упрощенных моделей на результаты исследований.</p>	<p>«Сильные стороны и угрозы»: У2С2С4 – технологии конкурентов, направленные на исследования в аналогичной области знаний, могут быть значительно эффективнее в случае, если они обеспечиваются более квалифицированным персоналом, а также намного более точным и оборудованием, при помощи которого возможно моделировать рабочие условия, максимально приближенные к реальным;</p>	<p>«Слабые стороны и угрозы»: У1Сл1Сл2 – данные исследования могут не иметь практической значимости для заказчиков из-за применяемых упрощений; У2Сл1Сл2Сл4 – неполные моделируемые условия, упрощения и отсутствие практических навыков в области разрушения полимеров могут привести к значительному продвижению исследований конкурентов; У3Сл3 – снижение финансирования может остановить исследования вследствие невозможности закупки реагентов и расходных материалов; У4Сл1Сл2 – принятие сильно упрощенных моделей реальных условий при проведении экспериментов может привести к получению некорректных результатов.</p>

Приложение В

(справочное)

Investigation of the biodegradable breakers effects on rheological characteristics of fracturing fluids

Студент

Группа	ФИО	Подпись	Дата
2БМ82	Нгуен Тхань Хиеу		15.06.2020

Руководитель ВКР

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент отделения нефтегазового дела	Глотова В.Н.	к.т.н.		18.06.2020

Консультант-лингвист отделения иностранных языков ШБИП

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент отделения иностранных языков	Гутарева Надежда Юрьевна	к.п.н.		17.06.2020

Introduction

Over the past decade, due to environmental, economic, and safety problems, biodegradable materials have been used to replace some of the traditional petrochemical-based materials.

Nowadays, along with technological development, used polymer products are reducing and biodegradable polymers become the most promising materials, which can be decomposed after being used to form safe substances, such as water, gas (CO_2 , N_2), and biomass [7].

Biodegradable polymers exist in natural and synthetic species and mostly consist of amide, ester, and ester functional groups. The properties and decomposition mechanism of polymers depend on their molecular structures.

Currently, the production of biodegradable polymers has these main advantages:

- possible to process on a standard equipment;
- resist to decompose under ordinary conditions, but able to be created, especially in natural conditions they are decomposed quickly and completely;
- independent from petrochemical feedstocks;
- eco-friendly.

At present, there are four major groups of biodegradable polymers that have been proposed in the world:

- Polymers isolated from biomass and natural polymers derived from natural resources: starch, cellulose, proteins;
- Polymers produced by microorganisms using biotechnological methods during their life (bacterial cellulose, polyhydroxyalkanoates);
- Polymers synthesis from natural monomers, such as polylactides;
- Traditional synthetic polymers with biodegradable additives introduced into them [8].

Such polymers are typically obtained by polycondensation, ring-opening polymerization, and the presence of metal catalysts or catalyzed fermentation. Biodegradable polymers have wide applications.

Currently, the use of biodegradable polymers as destructors in hydraulic fracturing fluids is a new direction in the field of hydraulic fracturing fluids. Biodegradable polymers have following properties: biodegradability, acceptable mechanical, physicochemical properties required for hydraulic fracturing fluids. Promising biodegradable materials that meet these requirements are biodegradable polymers based on lactic acids, such as polylactide (polylactic acid), which is hydrolyzed in water and releases of lactic acid [9].

Lactic acid

Lactic acid with molecular formula $\text{CH}_3\text{-CH(OH)-COOH}$ is α -hydroxypropionic or 2-hydroxypropanoic acid. Salt of lactic acid is called lactate. Lactic acid can be obtained from lactic fermentation of sugar, fermentation of beer and wine, as well as from sour milk.

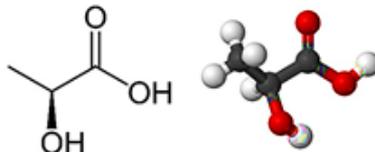


Figure 1. The molecular structure of lactic acid

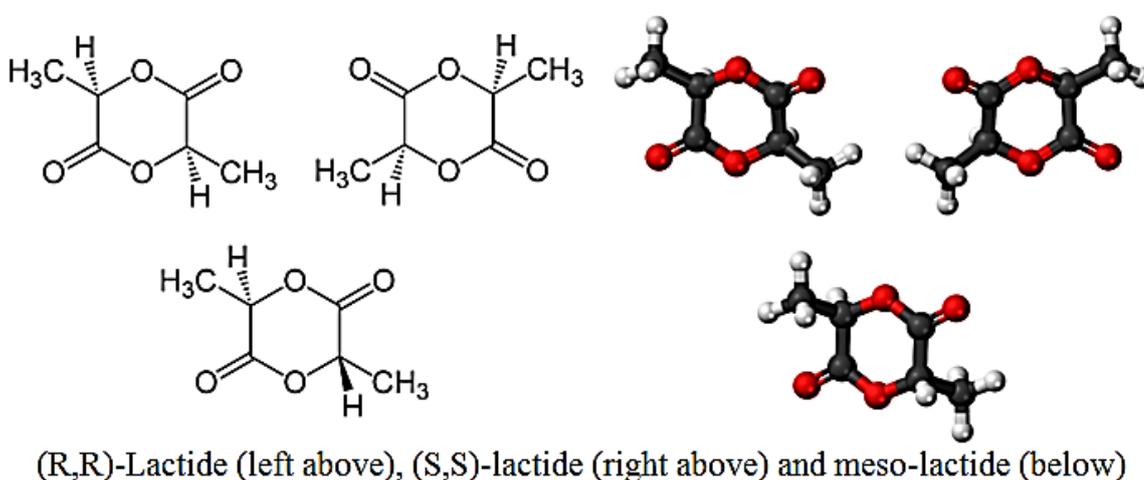
Lactic acid is characterized by a chiral centre in molecule; therefore, there are two types of optical isomers: D- and L- lactic acid with different physicochemical properties [10].

After the process completes, the drilling fluid is replaced with a liquid that does not contain solids. The liquid as lactic acid is pumped into the well. Lactic acid can dissolve substances, such as calcium, dolomite, etc., contained in the filter cake or in the adjacent formation. It violates the integrity of the filter cake in the crack and gives a more efficient passage of hydrocarbons into the well during their injection and production from the well [11].

Studying the effect of lactic acid is an important field for the further use of the biodegradable destructors based on it in the composition of the hydraulic fracturing fluid.

Lactide

Lactide is a cyclic lactone diester derived from lactic acid (2-hydroxypropionic acid). With the formula $(\text{CH}_3\text{CHCOO})_2$, it exists in three different stereoisomeric forms, as shown in Figure 2. All are colourless or white solids. Lactide aroused great interest because it is obtained from abundant renewable resources and is a precursor to a polymer similar to polystyrene, but biodegradable [12].



(R,R)-Lactide (left above), (S,S)-lactide (right above) and meso-lactide (below)

Figure 2. The molecular structure of lactide.

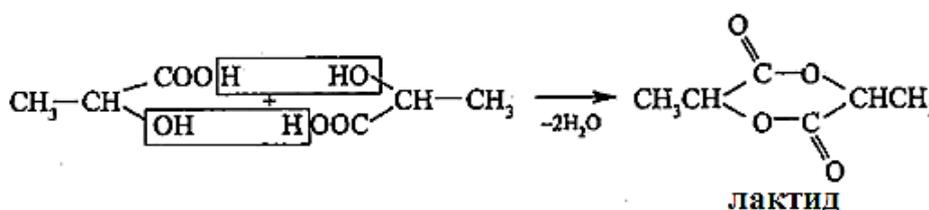


Figure 3. The reaction of the formation of lactide from lactic acid

Lactic Acid Oligomer

Lactic acid oligomers are intermediate in the concentration of an aqueous solution of lactic acid and its further polycondensation under certain conditions for the synthesis of polylactide [51]. The process of polycondensation of lactic acid and the formation of its oligomer is presented in Figure 4.

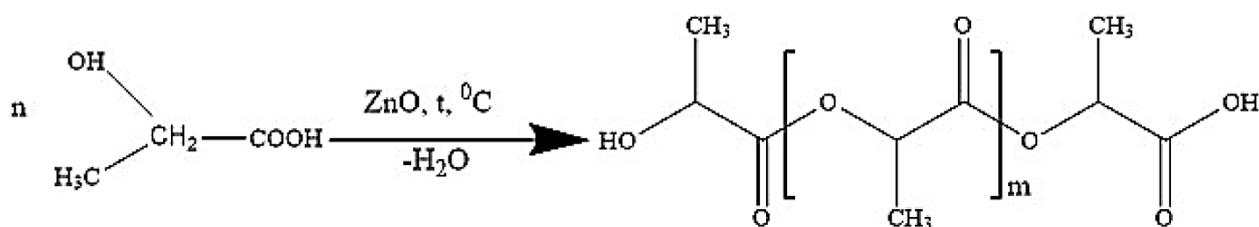


Figure 4. Scheme of the condensational process of lactic acid and the formation of an oligomer

The lactic acid oligomer decomposes as a result of hydrolysis of the ester bonds. The decomposition rate depends on the molecular weight of the oligomer (1000-10000 g/mol). In the process of hydrolysis, water penetrates faster than the rate of hydrolysis of the ester bonds, which means that hydrolysis occurs homogeneously through the matrix of the material. The dissolution of oligomer begins when molecular weight decreases to a certain level and, as a result, soluble decomposition products are formed. Carboxyl and hydroxyl functional groups at the both ends of the oligomer are also important hydrolysis catalysts. However, the rate of hydrolysis is also affected by many factors, including water availability, molecular mobility, local dielectric constant, local pH, and so on [52].

In addition, lactic acid oligomers are soluble in water. Hydrolysis of the soluble oligomers mainly forms lactoylactate, then gradually decomposes into lactic acid. At physiological pH and temperature, the cleavage of carbonate-ester bonds decomposes the milk chains of oligomers into monomers. From the degradation profiles, it was concluded that at $\text{pH} \leq 2$, the limit ester bond was the most labile, and the penultimate ester bond was predominantly hydrolyzed at a neutral or alkaline pH, which led to the phased removal of lactoylactate, probably through its cyclic dimer (i.e., lactide which further decomposes into lactic acid). This last phenomenon was explained by the slander mechanism, which is shown in Figure 5. This can be explained by the fact that the larger the number of the ester bonds in the oligomer is, the greater the probability of an accidental chain cleavage is [52].

As soon as one of the ester bonds is hydrolyzed, a shorter oligomer with a free terminal hydroxyl group is formed, this product can be rapidly hydrolyzed via reverse binding.

It should be emphasized that the mechanism of malocclusion described here is a typical phenomenon of the lactic acid oligomers in an aqueous medium [52].

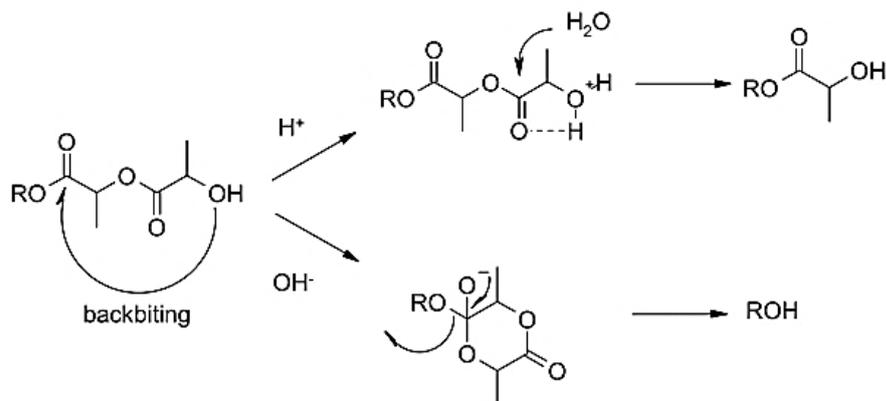


Figure 5. Degradation of oligo(lactic acid) by chain end scission. Backbiting is catalyzed by hydroxyl ions

Polylactic acid (polylactide)

Unlike many other polymers, biodegradable polymers can be decomposed in the environmental conditions by microorganisms, such as bacteria or fungi, etc. However, the rate of biodegradation is low, usually over a period of several months. To accelerate the rate of biodegradation, the activators with appropriate concentrations are used depending on the type of polymers and decomposition conditions. All the decomposition products and residues should be tested for their toxic safety.

Polylactic acid (polylactide) is a biodegradable aliphatic polyester that has thermoplastic property and ability to decompose to the ecofriendly products under the influence of moisture, light or corresponding microorganisms.

Polylactic acid is an alternative to traditional polymers as they can be obtained from renewable plant products, mainly from glucose [7, 9].

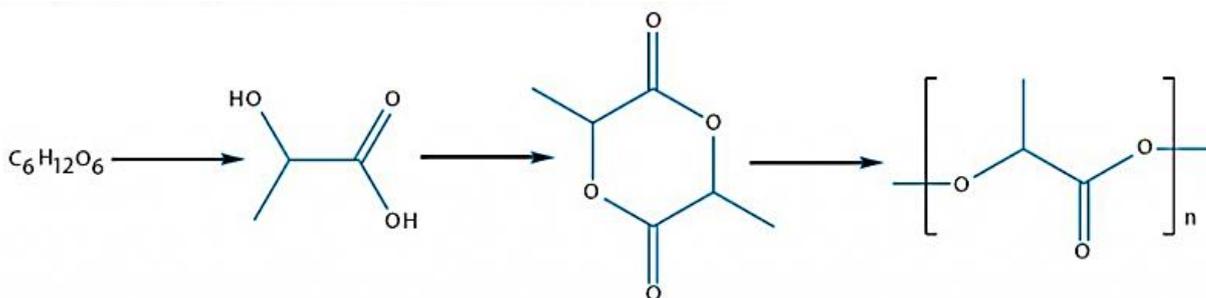


Figure 6. Scheme of the formation of polylactic acid, lactide and polylactide

The ratio of D- and L-isomers in lactic acid has effects on essential characteristics, such as rate of degradation, brittleness, hardness, viscosity and solubility of solution. Therefore, a material with the desired physical properties can be obtained by adjusting a ratio of the optical isomers of lactic acid in a polymer chain [9].

The molecules of polylactic acid contain ester groups, so they can gradually hydrolyze under relatively mild conditions, forming lactic acids, predominantly interacting with carbonate to form soluble salts. Liquid for SCR with high content of hydrolyzed polymers based on lactic acid is mainly used at high temperatures from 80°C to 170°C [12].

In general, polylactic acid and other polymers based on lactic acid monomers were slowly hydrolyzed. Therefore, such solid polymers can remain in filter cake until a significant amount of acid is formed.

An increase in the rate of hydrolysis of polylactide can be carried out by introducing specific chemicals into polyesters, such as quaternary ammonium compounds or diethylene glycol, triethylene glycol, poly (ethylene glycol) to increase hydrophilicity of polylactide [11].

The polylactide resin can be coated with closure, such as epoxide, carbodiimide or oxazoline compound, to reduce and/or increase the number of carboxyl end groups. Similarly, polylactide resin can be reacted with a compound, such as carboxylic anhydride, to increase the number of carboxyl end groups. An increase in the number of carboxyl end groups can increase decomposition rate; therefore, the amount of these closures can be used in some cases to adjust decomposition rate to the desired value [60].

The metabolic correlation between lactic acid, lactide and polylactide is shown in Figure 7.

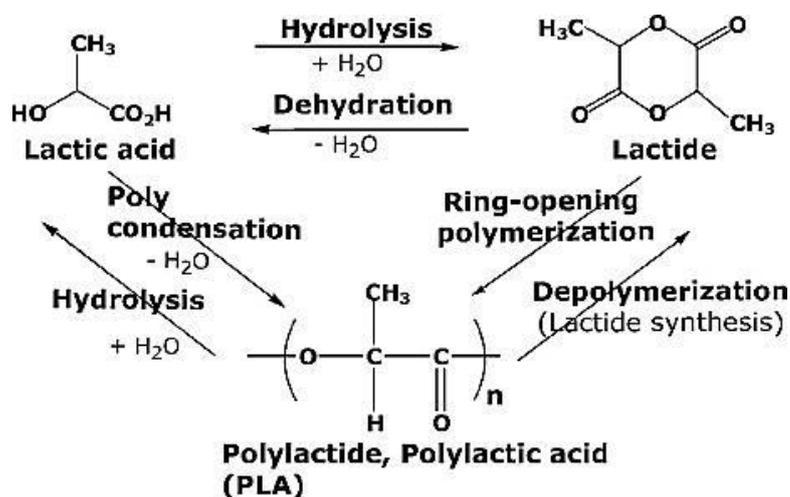


Figure 7. Metabolic correlation between lactic acid, lactide and polylactide

Poly lactide is one of the most studied biodegradable polymers, as it is a compostable and non-toxic thermoplastic polyester obtained by controlled polymerization of lactic acid. Poly lactide has great biocompatibility, manufacturability is less energy-dependent and provides good properties at a competitive price [56].

In 2012, Schlumberger Technology Corporation proposed a method of minimizing the amount of metal-crosslinked thickener needed to treat a wellbore with proppant or gravel. The method includes the use of the fibers to facilitate transport, suspension and placement of proppant or gravel in viscous carrier fluids, otherwise having insufficient viscosity to prevent particle deposition. The suitable fibers are selected from substituted and unsubstituted lactide, polylactic acid, lactic acid copolymers, polylactic acid copolymers and with other groups containing hydroxy, carboxylic or hydroxycarboxylic acids. Typically, the fibers have a length of from about 2 mm to about 25 mm, preferably from about 3 mm to about 18 mm. A fiber decomposes at a formation temperature beyond time from about 4 hours to 100 days. The fibers having those properties are optimized for proppant transport, however, it will be decomposed after the process of decomposition products that do not precipitate when there are ions in water, such as calcium and magnesium. The fluids with crosslinked polymeric have been defined not to be damaged by contaminants present in fibers or decomposition products released during the early destruction of the fibers [57].

In 2014, SENBIS POLYMER INNOVATIONS B.V. (Emmen) developed a method of a treating subterranean formation at temperatures of at least 150 ° C, the method comprising introducing a fracturing fluid under pressure, including proppants and hard tubules, to create cracks in the subterranean formation where tubules include solids (polylactide) obtained from the mixture of poly L-lactic acid (PLLA) and poly D-lactic acid (PDLA) in solution or in molten state to obtain a stereo complex polylactic acid (sc-PLA), which exhibits a melting point in the range of 200 - 230°C. In this, the mass ratio of PLLA and PDLA in the mixture of PLLA and PDLA is the most preferably in the range from 45:55 to 55:45. The stereo complex PDLA and PLLA has higher melting point than polylactic acid, which has not undergone such processing [58].

In 2016, Waseda University of Japan developed powder, granular, and fibrous materials made from polyglycolic acid or polylactic acid, very suitable for agents promoting fluid loss, since polyglycolic acid is stronger than steel, and polylactic acid is as strong as a rock, although they dissolve as an acidic liquid after use. Fluid loss tests are carried out by using standard American Petroleum Institute slit tester and filtrate loss tester, mixing powders, grains and fibers, all of which are made of polyglycolic or polylactic acid in fracturing fluids. The ratio of the grains, powder and fiber is optimized to minimize fluid loss for porous media and fractured porous media. Then, particle size changes are measured under heating conditions. Fracture modelling studies are also carried out by using three-dimensional model of fracture boundary element to compare fracture fluid efficiency with and without polyglycolic and polylactic acid particles. The results show that it is possible to prevent fluid loss and clogging of microcracks remaining for the porous filters and small slots for a reasonable period of time. For short-term use of fewer than 3 hours, agents that promote fluid loss, both polyglycolic acid and polylactic acid, are stable at temperatures below 212°F (100°C). Mixing these materials often provides more effective properties to reduce fluid loss and eliminate microcracks. After the experiments, no residue remains on the condition that the fracturing fluid is kept for 24 hours. The necessary amount of the fluid loss agents of polyglycolic and

polylactic acids to reduce fluid loss is not significant. Consequently, their local application is feasible on the basis of cost and benefit. The advantage of using these materials is that after use they are converted from solid to liquid so that no damage to the formation and proppant conductivity occurs. Fluid loss is also significantly reduced with the powder particles. In addition, since the polyglycolic and polylactic acid materials decompose, the solids of the arbitrary sizes and shapes can be used if they control fluid loss and clog small cracks. Their use is not only limited by the reduction of fluid losses, but they can also be used to design a fracture to increase fracture conductivity [59].

The study of lactic acids effect is an important area for further use of the biodegradable destructors based on lactic acid and specific polylactide in the composition of the hydraulic fracturing fluid.

Conclusion

The process of fracturing fluid fracturing is carried out by the destructors present in its composition. Therefore, choosing the type of the destructors plays a very important role in the process of a hydraulic fracturing fluid removal, providing maximum efficiency with minimal materials and time costs.

The study of destruction of crosslinked gel with lactic acid has shown a positive result, which will allow further rising of using the biodegradable polymers based on lactic acid monomer as a destructor in hydraulic fracturing fluids.

The use of the biodegradable polymers, such as lactic acid oligomers, polylactide in the composition of hydraulic fracturing fluids, is a promising way to partially replace traditional petrochemical-based materials.