

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

---

Институт природных ресурсов  
Направление подготовки: «Нефтегазовое дело»  
Кафедра бурения скважин

**МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ**

Тема работы
<b>«Исследование ингибирующих свойств органических и неорганических реагентов буровых растворов»</b>

УДК 622.24.063.2:66.097.8

Студент

Группа	ФИО	Подпись	Дата
2БМ5Д	И.В. Масалида		

Руководитель

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент	К.М. Минаев	К.Х.Н		

**КОНСУЛЬТАНТЫ:**

По разделу «Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение»

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент	И.В. Шарф	К.Э.Н.		

По разделу «Социальная ответственность»

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент	О.А. Немцова			

Консультант – лингвист кафедры ИЯГН:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент	О.С. Ульянова	К.И.Н.		

**ДОПУСТИТЬ К ЗАЩИТЕ:**

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Зав. кафедрой бурения скважин	А.В. Ковалев	К.Т.Н.		

Томск – 2017 г

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

Институт природных ресурсов  
 Направление подготовки: «Нефтегазовое дело»  
 Кафедра бурения скважин

УТВЕРЖДАЮ:  
 Зав. кафедрой  
 \_\_\_\_\_ Ковалев А.В.  
 (Подпись) (Дата) (Ф.И.О.)

**ЗАДАНИЕ**  
**на выполнение выпускной квалификационной работы**  
 в форме магистерской диссертации

Студенту:

Группа	Фамилия Имя Отчество
2БМ5Д	Масалида Ивану Валерьевичу

Тема работы:

«Исследование ингибирующих свойств органических и неорганических реагентов буровых растворов»
Утверждена приказом директора

Срок сдачи студентом выполненной работы:	1 июня 2017 года
--	------------------

**ТЕХНИЧЕСКОЕ ЗАДАНИЕ:**

<p><b>Исходные данные к работе</b>  <i>(наименование объекта исследования или проектирования; производительность или нагрузка; режим работы (непрерывный, периодический, циклический и т. д.); вид сырья или материал изделия; требования к продукту, изделию или процессу; особые требования к особенностям функционирования (эксплуатации) объекта или изделия в плане безопасности эксплуатации, влияния на окружающую среду, энергозатратам; экономический анализ и т. д.).</i></p>	<p><u>Проблема:</u> осложнения возникающие при бурении интервалов сложенных неустойчивыми глинистыми породами .</p> <p><u>Объект исследования:</u> ингибиторы глин.</p> <p><u>Предмет исследования:</u> технологические свойства ингибирующих буровых растворов.</p> <p><u>Методы и средства исследования:</u> аналитические и экспериментальные.</p>
<p><b>Перечень подлежащих исследованию, проектированию и разработке вопросов</b>  <i>(аналитический обзор по литературным источникам с целью выяснения достижений мировой науки техники в рассматриваемой области; постановка задачи исследования, проектирования, конструирования; содержание</i></p>	<p><u>Цель диссертации:</u> исследовать ингибирующие свойства полимерных и неорганических реагентов.</p> <p><u>Задачи диссертации:</u></p> <ol style="list-style-type: none"> <li>1. Провести литературный обзор по плану:             <ol style="list-style-type: none"> <li>1.1. Современные рецептуры ингибирующих глинистых и безглинистых буровых растворов</li> <li>1.2. Реагенты ингибиторы, свойства и производство.</li> </ol> </li> <li>2. Разработать модельные системы глинистых и безглинистых буровых растворов.</li> <li>3. Провести экспериментальные исследования в лабораторных условиях.</li> </ol>

<i>процедуры проектирования, конструирования; результатов работы; дополнительных подлежащих заключению по работе).</i>	<i>исследования, обсуждения выполненной работы; наименование разделов, разработке;</i>	4. Сформулировать выводы и рекомендации.
<b>Перечень графического материала</b> (с точным указанием обязательных чертежей)	-	
<b>Консультанты по разделам выпускной квалификационной работы</b> (с указанием разделов)		
<b>Раздел</b>	<b>Консультант</b>	
Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение	Шарф Ирина Валерьевна, к.э.н., доцент каф. экономики природных ресурсов	
Социальная ответственность	Немцова Ольга Александровна, ассистент каф. экологии и безопасности жизнедеятельности	
Раздел, выполненный на иностранном языке	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Епихин Антон Владимирович, ст. преп-ль бурения скважин;</li> <li>• Ульянова Оксана Сергеевна, к.и.н., доцент каф. иностранных языков ИПР.</li> </ul>	
<b>Названия разделов, которые должны быть написаны на иностранном языке:</b>		
1. Выводы и рекомендации		

<b>Дата выдачи задания на выполнение магистерской диссертации по линейному графику</b>	01.02.2017
--	------------

**Задание выдал руководитель:**

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

**Задание принял к исполнению студент:**

Группа	ФИО	Подпись	Дата
2БМ5Д	Масалида Иван Валерьевич		

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

Студенту:

<b>Группа</b>	<b>ФИО</b>
2БМ5Д	Масалида Ивану Валерьевичу

<b>Институт</b>	<b>ИПР</b>	<b>Кафедра</b>	<b>БС</b>
Уровень образования	Магистр	Направление/ специальность	131000 «Нефтегазовое дело» профиль «Строительство глубоких нефтяных и газовых скважин в сложных горно-геологических условиях»

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

<i>1. Стоимость затрат на проведение научно-технического исследования (НТИ);</i>	<i>Оценка затрат материальных, финансовых и человеческих ресурсов на проведение исследования ингибирующих свойств органических и неорганических реагентов буровых растворов</i>
<i>2. Нормы и нормативы расходования ресурсов</i>	<i>Нормативы расхода материалов на технологический процесс</i>
<i>3. Используемая система налогообложения, ставки налогов, отчислений, дисконтирования и кредитования</i>	<i>Налоговый кодекс РФ ФЗ-213 от 24.07.2009 в редакции от 03.04.2017г. № 117-ФЗ</i>

**Перечень вопросов, подлежащих исследованию, проектированию и разработке:**

<i>1. Оценка перспективности НТИ «Исследование ингибирующих свойств органических и неорганических реагентов буровых растворов» с позиции ресурсоэффективности и ресурсосбережения</i>	<i>Обоснование перспективности разработки в целях повышения технико-экономических показателей бурения скважин</i>
<i>2. Планирование и формирование бюджета научных исследований</i>	<i>Расчет основных затрат проведения исследования</i>
<i>3. Определение ресурсной (ресурсосберегающей), финансовой, бюджетной, социальной и экономической эффективности исследования</i>	<i>Оценка эффективности использования гликолевых ингибиторов при бурении глинистых отложений месторождений Томской области</i>

**Перечень графического материала**

<p><i>1. Расчетные формулы: Материальные затраты, заработная плата, отчисления во внебюджетные фонды, накладные расходы</i></p> <p><i>2. Таблицы:</i></p> <ul style="list-style-type: none"> <li><i>– Материальные затраты на реагенты, необходимые для приготовления бурового раствора;</i></li> <li><i>– Стоимость перечня оборудования для приготовления и измерения свойств бурового раствора;</i></li> <li><i>– Должностные месячные оклады;</i></li> <li><i>– Годовой фонд рабочего времени научно-технического персонала;</i></li> <li><i>– Среднедневная заработная плата для научно-технического персонала;</i></li> <li><i>– Продолжительность работ, выполняемых научно-техническим персоналом;</i></li> <li><i>– Размер обязательных отчислений страховых взносов;</i></li> <li><i>– Затраты на проведение научно-технического исследования.</i></li> </ul>	
---	--

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

**Задание выдал консультант:**

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент	Шарф И.В.	к.э.н., доцент		

**Задание принял к исполнению студент:**

Группа	ФИО	Подпись	Дата
2БМ5Д	Масалида И.В.		

**ЗАДАНИЕ ДЛЯ РАЗДЕЛА  
«СОЦИАЛЬНАЯ ОТВЕТСТВЕННОСТЬ ПРИ ИССЛЕДОВАНИИ  
ИНГИБИРУЮЩИХ СВОЙСТВ ОРГАНИЧЕСКИХ И НЕОРГАНИЧЕСКИХ  
РЕАГЕНТОВ БУРОВЫХ РАСТВОРОВ»**

Студенту:

<b>Группа</b>	<b>ФИО</b>
2БМ5Д	Масалида Ивану Валерьевичу

<b>Институт</b>	природных ресурсов	<b>Кафедра</b>	бурения скважин
<b>Уровень образования</b>	магистратура	<b>Направление/специальность</b>	«Нефтегазовое дело» / «Строительство глубоких нефтяных и газовых скважин в сложных горно-геологических условиях»

**Исходные данные к разделу «Социальная ответственность»:**

1. Характеристика объекта исследования (вещество, материал, прибор, алгоритм, методика, рабочая зона) и области его применения	Объект исследования – ингибиторы глин. Материалы – бентонит, ингибиторы, химические реагенты. Рабочая зона – лаборатория буровых растворов
--	--

**Перечень вопросов, подлежащих исследованию, проектированию и разработке:**

<p><b>1. Производственная безопасность</b></p> <p>1.1. Анализ выявленных вредных факторов при разработке и эксплуатации проектируемого решения в следующей последовательности:</p> <p>1.2. Анализ выявленных опасных факторов при разработке и эксплуатации проектируемого решения в следующей последовательности:</p>	<p>При исследовании ингибиторов набухания глин возникают следующие вредные факторы:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- отклонение показателей микроклимата в помещении;</li> <li>- недостаточная освещенность рабочей зоны;</li> <li>- химические факторы.</li> </ul> <p>При исследовании ингибиторов набухания глин возникают следующие опасные факторы:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- пожароопасность;</li> <li>- повышенный уровень статического электричества;</li> <li>- движущиеся машины и механизмы;</li> <li>- острые кромки, заусенцы и шероховатость на поверхности заготовок, инструментов и оборудования.</li> </ul>
<b>2. Экологическая безопасность</b>	Охрана окружающей среды при строительстве нефтяных и газовых скважин
<b>3. Безопасность в чрезвычайных ситуациях</b> 3.1. Перечень возможных источников чрезвычайных	К ЧС техногенного характера относятся:

<p>ситуаций техногенного характера</p> <p>3.1. Перечень возможных источников чрезвычайных ситуаций природного характера</p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- пожары, взрывы;</li> <li>- аварии с выбросом аварийно-химически опасных веществ;</li> <li>- аварии на коммунальных системах жизнеобеспечения населения.</li> </ul> <p>К ЧС природного характера относятся:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- землетрясение;</li> <li>- наводнение</li> </ul>
<p><b>4. Правовые и организационные вопросы обеспечения безопасности</b></p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- специальные правовые нормы трудового законодательства;</li> <li>- организационные мероприятия при компоновке рабочей зоны исследователя.</li> </ul>

<b>Дата выдачи задания для раздела по линейному графику</b>	
---	--

**Задание выдал консультант:**

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
ассистент	Немцова Ольга Александровна	—		

**Задание принял к исполнению студент:**

Группа	ФИО	Подпись	Дата
2БМ5Д	Масалида Иван Валерьевич		

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

Институт природных ресурсов

Направление подготовки : «Нефтегазовое дело»

Уровень образования: магистратура

Кафедра бурения скважин

Период выполнения: осенний / весенний семестр 2016/2017 учебного года

Форма представления работы: магистерская диссертация

**КАЛЕНДАРНЫЙ РЕЙТИНГ-ПЛАН  
 выполнения магистерской диссертации**

Срок сдачи студентом выполненной работы:	1 июня 2017 года
--	------------------

Дата контроля	Название раздела (модуля) / вид работы (исследования)	Максимальный балл раздела (модуля)
1 марта 2017 года	1. Проведение литературного обзора.	25
1 апреля 2017 года	2. Разработать модельные системы глинистых и безглинистых буровых растворов.	20
3–7 апреля 2017 года.	3. Промежуточная аттестация выполнения диссертации в виде доклада на XXI Международном научном симпозиуме студентов и молодых ученых им. академика М.А. Усова «Проблемы геологии и освоения недр».	5
15 мая 2017 года	4. Проведение экспериментальных исследований в лабораторных условиях и анализа полученных результатов.	40
20 мая 2017 года	5. Формулирование выводов и рекомендаций.	5
25 мая 2016 года	6. Предварительная защита диссертации	5

Составил преподаватель:

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

**СОГЛАСОВАНО:**

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Зав. кафедрой бурения скважин	Ковалев Артем Владимирович	к.т.н.		



## Реферат

Выпускная квалификационная работа: 145 страниц, 36 рис., 38 табл., 70 источников.

ИНГИБИТОР, БУРОВОЙ РАСТВОР, ПОЛИМЕРЫ, СОЛИ, НАБУХАНИЕ, ПОЛИГЛИКОЛЬ, ОКСАЛЬ

Целью настоящей работы является изучение физико-химических процессов взаимодействия глин с буровыми растворами, содержащими ингибирующие реагенты, и выявление их эффективности.

**Объектами** данной работы являются:

- Органические и неорганические ингибиторы набухания глинистых отложений;
- Полимерглинистый, биополимерный и полимерглинистый минерализованный буровые растворы;
- Спрессованные глинистые образцы кальциевого бентонита.

В работе использованы такие **методы**, как

- Изучение причинно-следственной связи геологических процессов, протекающих в скважине;
- Анализ многолетней практики бурения в неустойчивых глинистых отложениях и научной периодики, посвященной данной проблеме;
- Проведение комплексных эмпирических исследований воздействия бурового раствора с различными ингибиторами на глинистую породу;
- Корреляционный анализ данных для опровержения/подтверждения гипотезы.

**Теоретическая значимость:** Изучены механизмы действия основных органических и неорганических ингибиторов глинистых отложений. Теоретически обоснована эффективность ингибированного бурового раствора на основе гликолевых реагентов.

**Степень изученности вопроса:** проведены экспериментальные исследования, изучены закономерности реологических и фильтрационных

параметров буровых растворов и их влияние на степень ингибирования глинистых отложений. Экспериментально подтверждена целесообразность применения ингибированного раствора на основе гликолевых реагентов.

**Область применения:** буровые растворы для прохождения сильнонабухающих и неустойчивых глинистых пород.

**Экономическая эффективность/значимость работы:** правильный подбор ингибитора набухания глин бурового раствора на определенном этапе бурения скважины поможет предотвратить ненужные траты по износу инструмента, уменьшению вероятности осложнения и ликвидации аварийности.

В аспирантуре планируется продолжение работы по исследованию как ингибирующих, так и фильтрационных свойств буровых растворов.

## Оглавление

Введение .....	13
1 Литературный обзор .....	16
1.1 Глинистые породы и их характеристики устойчивости .....	16
1.1.1 Сведение о роли обеспечения устойчивости глинистых пород.....	16
1.1.2 Свойства глинистых пород .....	17
1.1.3 Исследование набухания глинистых пород .....	21
1.2 Влияние неорганических реагентов на ингибирующие свойства буровых растворов.....	28
1.3 Влияние органических реагентов на ингибирующие свойства буровых растворов .....	33
1.3.1 Ингибирование незаряженными полимерами .....	37
1.3.2 Ингибирование заряженными полимерами .....	42
1.4 Современные рецептуры ингибирующих растворов .....	54
1.4.1 Системы на основе неорганических реагентов.....	54
1.4.2 Система ULTRADRIL .....	56
1.4.3 Система GLYDRIL.....	58
1.4.4 Система КЛЛ/АКК/КСL/ПАГ .....	60
1.4.5 Система KLATROL .....	61
2 Методы исследований .....	65
2.1 Методика измерения реологических параметров буровых растворов .....	65
2.2 Оборудование для исследования реологических свойств буровых растворов.....	66
2.2.1 Определение условной вязкости с помощью воронки ВБР-2 .....	66
2.2.2 Весы электронные Massa-K BK-600.1.....	67
2.2.3 Вискозиметр OFITE 800.....	68
2.2.4 Высокоскоростная мешалка.....	69
2.3 Методика определения фильтрации бурового раствора.....	70
2.3.1 Оборудование для определения фильтрации бурового раствора .....	70
2.4 Методика определения степени ингибирования бурового раствора.....	72
2.4.1 Устройство для измерения набухания .....	73
2.4.2 Эксплуатация прибора .....	74
2.4.3 Программное обеспечение.....	74
3 Результаты экспериментальных исследований и их обсуждение .....	75
3.1 Исследование набухания глинистых пород в мерных стаканах под действием солей и полимеров .....	75

3.2	Исследование ингибирующих свойств органических и неорганических реагентов полимерглинистого бурового раствора .....	79
3.3	Исследование ингибирующих свойств гликолевых реагентов на тестере набухания глинистых сланцев в динамических условиях .....	82
4	Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение .....	89
4.1	Расчет материальных затрат НТИ .....	89
4.2	Расчет затрат на специальные оборудования и компоненты для проведения научных исследования и экспериментальных работ .....	90
4.3	Затраты по основной заработной плате .....	91
4.4	Затраты на единоразовые выплаты в связи со сдачей этапа .....	94
4.5	Отчисления в государственные внебюджетные фонды .....	94
4.6	Накладные расходы .....	95
4.7	Формирование бюджета научно-исследовательского проекта .....	95
5	Социальная ответственность .....	97
5.1	Производственная безопасность .....	97
5.1.1	Анализ вредных производственных факторов и обоснование мероприятий по их устранению .....	98
5.1.2	Анализ опасных производственных факторов и обоснование мероприятий по их устранению .....	103
5.2	Экологическая безопасность .....	108
5.3	Безопасность в чрезвычайных ситуациях .....	111
5.3.1	Перечень возможных источников чрезвычайных ситуаций техногенного характера .....	111
5.3.2	Перечень возможных источников чрезвычайных ситуаций природного характера .....	116
5.4	Правовые и организационные вопросы обеспечения безопасности .....	116
5.4.1	Специальные правовые нормы трудового законодательства .....	116
5.4.2	Организационные мероприятия при компоновке рабочей зоны исследователя .....	118
	Заключение .....	121
	Список использованных источников .....	123
	Приложение (А) .....	128
	Приложение (Б) .....	145

## Введение

### Актуальность темы

По статистике, бурение глубоких нефтяных и газовых глубоких скважин проходит через осадочные слои, доля терригенных пород в которых составляет 70 – 75% [1]. При бурении в неустойчивых глинистых породах в сложных геолого-технических условиях на борьбу с осложнениями расходуется до 30% календарного времени, затрачиваемого на их строительство. Потеря устойчивости стенок скважины обусловлена изменением её формы и размеров, вызывающим различные осложнения (обвал кусков породы, образование каверн и сужений, сальникообразование, что приводит к прихватам бурильного инструмента, затяжкам и т.д.), которые затрудняют проведение спускоподъемных операций и являются причиной недоспуска обсадных колонн и некачественного цементирования скважин [2].

Следует отметить, что указанные осложнения являются причиной значительного удорожания стоимости скважины. Так, по оценке международных нефтяных компаний, затраты, связанные с потерями устойчивости ствола скважин в интервалах залегания глинистых пород, составляют свыше 1 млрд долл. США в год [3].

Все вышеперечисленное объясняет повышенный интерес ученых и специалистов к изучению проблемы устойчивости стенок скважины.

Глинистые породы наиболее склонны к осложнениям деформационного характера, возникающим в результате их набухания. Происходит это, в первую очередь, из-за физико-химического взаимодействия раствора с глинистой породой. Уменьшить влияние этого взаимодействия может **правильный выбор типа, состава и свойств ингибированного бурового раствора.**

В связи с этим **целью** настоящей работы является изучение физико-химических процессов взаимодействия глин с буровыми растворами, содержащими ингибирующие реагенты, и выявление их эффективности.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие **задачи**:

- Проанализировать механизмы набухания глин в присутствии буровых растворов на водной основе;
- Усовершенствовать ингибирующую способность буровых растворов для бурения в сложных горно-геологических условиях путем внедрения органических и неорганических ингибирующих реагентов.

### **Научная новизна и практическая значимость**

Произведена оценка влияния ингибиторов как органического, так и неорганического происхождения на свойства бурового раствора (условная и пластическая вязкость, динамическое и статическое напряжение сдвига, фильтрация). Теоретически обоснована и экспериментально подтверждена эффективность ингибированного бурового раствора на основе гликолевых реагентов.

### **Структура работы**

В первой главе приводится обзор и анализ литературы по изучению свойств глинистых минералов, механизмов их гидратации, ингибиторов буровых растворов, степени их применения и принципов действия.

В пятой главе приводятся методики исследования реологических, ингибирующих и фильтрационных свойств буровых растворов.

В шестой главе представлены экспериментальные данные по реологическим, фильтрационным и ингибирующим исследованиям свойств буровых растворов.

В седьмой главе рассчитаны затраты, направленные на проведение научного исследования.

В восьмой главе рассмотрены вопросы безопасности труда, охраны здоровья, действия в чрезвычайных ситуациях.

Работы проводились под руководством доцента К.М. Минаева.

### **Апробация работы**

Материалы диссертации докладывались на XXI Международном симпозиуме имени академика М. А. Усова студентов и молодых ученых «Проблемы геологии и освоения недр». В результате представления работы автор был отмечен дипломом III степени.

### **Публикации**

По теме диссертации опубликованы 3 печатных работы.

# **1 Литературный обзор**

## **1.1 Глинистые породы и их характеристики устойчивости**

### **1.1.1 Сведение о роли обеспечения устойчивости глинистых пород**

В естественных условиях залегания глинистые породы находятся в состоянии всестороннего сжатия. После вскрытия глинистого пласта бурением на контуре скважины образуется локальное силовое поле, которое приводит к различным деформациям пород на стенках скважины – от вязкого пластичного течения до хрупкого разрушения. Характер этих деформаций и устойчивость стенок обусловлены свойствами пород и предельной формой проявления горного давления.

Если потеря устойчивости глинистых пород происходит из-за нарушения баланса напряжений на стенках скважины, размыва пород потоком бурового раствора и т.п., то для их предупреждения используются соответствующие типы буровых растворов и проводят специальные мероприятия. В таких случаях предупредить осложнение и обеспечить сохранение устойчивости стенок скважины позволяет накопленный практический опыт. Значительно труднее предупредить или ликвидировать потерю устойчивости глинистых пород, обусловленную сложными и многообразными процессами их физико-химического взаимодействия с буровым раствором. В этом случае в основном используются ингибирующие буровые растворы, подавляющие набухание глин.

Процессы увлажнения, набухания и диспергирования, вызывающие ослабление структурных связей между частицами породы (в результате чего они пластифицируются и создаются условия для их деформации и разрушения), являются главными факторами, обуславливающими потерю устойчивости глин.

Выбор бурового раствора для обеспечения устойчивости стенок ствола скважины в глинистых отложениях осуществляется исходя из свойств пород и их изменения при воздействии раствора. Несмотря на огромное



количество методов исследования образцов глинистых пород и оценки буровых растворов для выбора оптимального состава рабочей жидкости, при строительстве скважин в глинистых отложениях зачастую наблюдается потеря устойчивости пород. При проходке набухающих пластичных глин, которые выпучиваются и увеличиваются в объёме, наблюдается сужение ствола скважины. Дальнейшее увлажнение глин на стенках скважины вызывает вывал или обвал больших увлажненных кусков породы и сальникообразование, которое, в свою очередь, может привести к прихватам бурильного инструмента, затяжкам и т.д.

### **1.1.2 Свойства глинистых пород**

Глинами являются минералы с такими свойствами как высокая дисперсность, водопоглощение и пластификация, набухание, липкость, большая ёмкость катионного обмена.

В инженерно-геологической практике глинами называют тонкодисперсные осадочные породы, в составе которых содержится менее 3% частиц диаметром меньше 2 мкм. Глина – это природный землистый, тонкозернистый материал, который при смешивании с ограниченным количеством воды проявляет пластичные свойства.

Состоит глина из чрезвычайно мелких по размеру микрокристаллов глинистых минералов, представляющих собой группу слоистых и слоисто-ленточных силикатов с кристаллической структурой. Среди глинистых минералов наиболее распространены каолиниты, гидрослюды, монтмориллониты, смешаннослойные минералы и хлориты. Между собой они различаются строением кристаллической решетки с вытекающими из этого различия особенностями свойств минералов и, следовательно, свойств глин.

При взаимодействии с водой прочностные и деформационные свойства глин существенно меняются. Пористость связанных глинистых пород, как правило, высокая, с преобладанием микропор. В сухом состоянии

глины имеют достаточно высокую прочность. С ростом влажности их пластичность возрастает, а прочность падает. При полном водонасыщении они могут полностью потерять прочность и перейти в текучее состояние [4].

Таблица 1 – Классификация неустойчивых горных пород

Наименование глинистых пород	Тип структурных связей и контактов	Генезис	Минералогический состав	Характер разрушения
Сланцы	Скальные породы с фазовыми контактами и химическими структурными связями	Метаморфические	Силикатные	Хрупкий
Аргиллиты, алевролиты	Полускальные породы с фазовыми контактами и химическими структурными связями	Осадочные	Силикатные	Хрупкий
Глины, суглинки, супеси	Дисперсные связанные породы со смешанными контактами, физико-химическими и физическими структурными связями.	Осадочные	Минеральные	Пластичный

Глинистые породы по характеру и прочности структурных связей делятся на скальные и полускальные с фазовыми контактами и химическими структурными связями, дисперсные связанные со смешанными (коагуляционными, переходными и фазовыми) контактами и физико-химическими и физическими структурными связями. По происхождению и условиям образования образования они относятся к осадочным и метаморфическим [4].

Естественная влажность связанных глинистых пород колеблется в широких пределах: от 5–10% и выше. Среди различных типов глин наиболее гидрофильными, набухающими при увлажнении и липкими являются глины с содержанием набухающих глинистых минералов – монтмориллонита и смешаннослойных. Присутствие в глине каолинитовых и других

слабогидрофильных глинистых минералов снижает их набухание, липкость и дисперсность. Наименее гидрофильными свойствами обладают каолиниты.

Очевидно, что набухание, липкость и другие свойства глин, помимо химико-минералогического состава и дисперсности, зависят от степени их уплотнения.

Важным фактором, влияющим на прочностные и деформационные свойства связанных глинистых пород, являются силы взаимодействия между минеральными частицами – структурные связи. Структурные элементы в связанных глинах, соединяясь посредством структурных связей, образуют систему: породу с новыми качествами и свойствами. От того, насколько велика прочность структурных связей между отдельными элементами, во многом зависят прочность самой породы, а также характер её деформирования. Прочность и целостность породы теоретически представляет собой способность самих частиц сохранить свою внутреннюю структуру как единое неделимое целое.

Связанные глинистые породы встречаются с естественными (природными) ненарушенными и искусственными структурными связями. Разрушение естественных структурных связей резко меняет многие свойства связанных глин.

В связанных пластичных глинистых породах существуют коагуляционные или переходные контакты. Между отдельными структурными элементами возможно возникновение и более сильных фазовых контактов, поэтому наиболее распространенный тип контактов в связанных глинистых породах – смешанный, включающий два или три типа контактов. Глинистые породы с коагуляционным типом контактов характеризуются максимальной сжимаемостью и способны деформироваться вязкопластично, проявляя текучесть при их вскрытии бурением. В основном это суглинки и четвертичные глины со слабой или средней степенью уплотнения. Переходные контакты развиты в плотных водонасыщенных, а также в слабовлажных и сухих связных глинах с точечной площадью

контакта: они образуют между структурными элементами относительно прочные связи. При изменении водосодержания в глинах происходит смена структурных контактов. Так, при увлажнении переходные контакты преобразуются в коагуляционные, а при уменьшении водосодержания – восстанавливаются. Глины с переходными контактами встречаются в породах с высокой степенью водонасыщения и уплотнения, также в породах различного генезиса и степени уплотнения с невысокой степенью водонасыщения.

У глин различного возраста и генезиса, испытавших уплотнение и частичную цементацию в ходе литогенеза, в основном возникают смешанные контакты: коагуляционные, переходные и фазовые. Среди них встречаются недоуплотненные, образованные за счёт ранней цементации, и переуплотненные, образованные при разгрузке литифицированных глинистых пород с сокращением у них части фазовых контактов. Слаболитифицированные высокопористые глинистые породы с коагуляционным типом контакта имеют низкие показатели набухания за счёт высокой пористости и влажности. Сильнолитифицированные глинистые породы с переходным типом контакта также имеют низкие показатели набухания благодаря наличию прочных структурных связей, препятствующих набуханию [5].

Исходя из литературных данных, можно считать, что на глубинах до 150 – 200 м преобладают коагуляционные контакты, от 200 до 1500 – 2000 м – переходные, а на глубинах более 2000 м – преимущественно фазовые. Но возможны отклонения: например, на глубинах 2500 м и более встречаются глины со смешанными контактами, включающими два или три типа [6].

Осадочные связанные дисперсные глинистые породы – глины, суглинки – в основном характеризуются физико-химическими, физическими и механическими структурными связями, обусловленные коагуляционными и переходными контактами. Химические структурные связи в связанных

глинистых породах встречаются эпизодически и поэтому не влияют на их прочность.

При вскрытии скважин бурением потеря устойчивости связанных глинистых пород носит пластичный (высокопластичный) характер. Если увлажненность глин высокая, они проявляют текучесть и их устойчивость зависит только от противодействия, создаваемого столбом бурового раствора. При контакте с буровым раствором возрастание пластичности и увлажненности во времени в таких глинах из-за высокого водосодержания не наблюдается.

Глины с низким водосодержанием при контакте с буровым раствором увлажняются, пластифицируются и приближаются по этим параметрам к водонасыщенным глинам.

### **1.1.3 Исследование набухания глинистых пород**

Результат взаимодействия глины с фильтратом бурового раствора, проявляющийся в росте влажности, объёма частиц, давления, также приводящий к распаду структуры глинистых частиц, обобщенно называется понятием «набухание глинистых пород».

Процесс набухания глинистых пород разделяют на две стадии: адсорбционного (или внутрикристаллического) и макроскопического (или осмотического) набухания [5].

Первая стадия набухания глинистых пород связана с поглощением влаги в результате действия адсорбционных сил и заканчивается в основном при влажности, близкой к максимальной гигроскопической. Эта стадия мало влияет на изменение объёма пород в целом, поскольку объём влаги при этом в значительной степени соизмерим с объёмом пор.

Вторая стадия набухания глинистых пород обусловлена процессами поглощения влаги вследствие осмотических сил или осмотического давления, возникающего вблизи поверхности глинистых частиц и создаваемого избыточной активной концентрацией диссоциированных с

поверхности частиц обменных ионов (катионов). Существенное приращение объёма грунта происходит именно на этой макроскопической стадии набухания. Приращение объёма при набухании глинистых пород зависит от сочетания адсорбционных, осмотических и капиллярных сил [6].

Набухание наиболее выражено в слабосцементированных переуплотненных глинистых породах, содержащих глинистые минералы с эластичной кристаллической решеткой (типа монтмориллонита). Все факторы, от которых зависит набухание глин, можно подразделить на четыре типа:

- состав и структура глинистых пород (гранулометрический состав, структурные особенности, минеральный состав, влажность, состав обменных катионов);
- химический состав взаимодействующего с глиной раствора;
- температура, при которой идёт набухание;
- величина давления, под которым находится грунт.

Состав глинистых пород оказывает влияние на процесс их набухания в зависимости, главным образом, от величины их удельной поверхности, а также от количества и вида обменных ионов, то есть от величин их ионной и поверхностной активности.

С ростом удельной поверхности глинистых минералов, их ёмкости обмена и степени диссоциации обменных ионов (катионов) набухаемость породы возрастает. Следовательно, можно расположить глинистые минералы в следующий ряд по их способности к набуханию:

монтмориллонитовые > гидрослюдистые > каолинитовые

Набухаемость глинистых грунтов также определяется валентностью обменных катионов и их радиусом. С уменьшением валентности или радиуса катиона при одинаковой валентности, значительно понижается взаимодействие катиона с поверхностью глинистых частиц, в силу чего величина набухаемости растёт. Обменные катионы играют важную роль при

набухании сланцев с раздвижной кристаллической решеткой (например, монтмориллонит). Для второй стадии набухания характерен следующий ряд ионов по влиянию на набухаемость глин:



На набухание глинистых пород немалое влияние оказывают структурно-текстурные особенности глинистых пород: тип структуры, структурные связи, плотность, ориентированность и сложность их текстуры. При нарушении природных структурных связей, величина набухания в глинистых отложениях увеличивается.

Состав и концентрация электролитов в буровом растворе играют роль для обобщенного определения набухаемости глинистых частиц при изменении гидрохимических условий. В общем случае повышение концентрации раствора электролита вызывает подавление процесса набухания глинистых пород [5].

Бентонит – глинистый порошок, в котором частицы монтмориллонита преобладают. Особенность кристаллической решетки монтмориллонита состоит в том, что она представлена тремя слоями: два тетраэдра и один октаэдр. Часть атомов алюминия в октаэдрическом слое замещена атомами магния или железа. В результате замещения кристаллические решетки преобразуют отрицательный электрический заряд, который нейтрализуется поглощенными катионами  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ .

Атомы кислорода покрывают верхний и нижний пакеты монтмориллонита, в связи с этим притяжение между пакетами становится слабым (действуют только силы ван-дер-Ваальса и межмолекулярные силы). Как результат, диполи воды свободно проникают в межплоскостное пространство монтмориллонита и раздвигают его, как показано на рисунке 1.

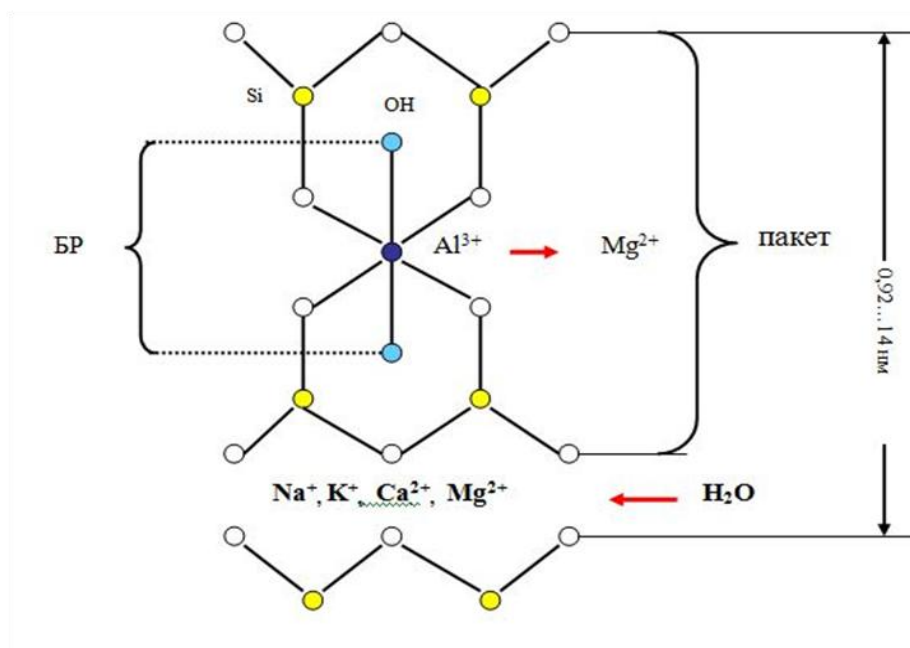


Рисунок 1 – Кристаллическая решетка монтмориллонита

Расстояние между плоскостью в одном пакете и такой же плоскостью в другом пакете называется базальным расстоянием. В кристаллической решетке монтмориллонита оно варьируется от 0,92 нм, когда нет молекулы воды между пакетами, до 14 нм, а в некоторых случаях до полного соединения пакетов.

Одной из важных особенностей кристаллической решетки монтмориллонита является замена 1/6 атомов алюминия в октаэдрическом слое частицы атомами магния. Замена эта происходит в процессе формирования глины.

Из-за замены катионов  $Al^{3+}$  на катионы  $Mg^{2+}$  создается избыточный отрицательный заряд в решетке, т.е. возникает ненасыщенная валентность.

Миллионы лет назад частицы глины попали в воду. Чтобы компенсировать отрицательный заряд, они адсорбировали из окружающей среды катионы  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ , которые затем расположились в межплоскостном пространстве монтмориллонита.

Тем не менее, присутствие этих катионов в базальном пространстве полностью не компенсирует отрицательный заряд кристаллической решетки монтмориллонита, так как отрицательный потенциал октаэдрических слоев



в значительной степени экранирован внешними тетраэдрическими слоями. Таким образом, плоские грани монтмориллонита заряжены отрицательно (дефицит заряда равен 0,41).

Если накопление глины произошло в морских бассейнах, характеризующихся высокой концентрацией NaCl, на частицах глины в основном осаждались катионы  $\text{Na}^+$  и  $\text{K}^+$  (натриевый монтмориллонит или бентонит).

В пресноводных бассейнах на глинистых частицах скапливались в основном катионы щелочноземельных металлов -  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  (кальциевый монтмориллонит или бентонит). В России преобладает именно кальциевый бентонит.

Двухвалентные катионы обеспечивают более сильное притяжение между пакетами по сравнению с моновалентными, благодаря чему кальциевый бентонит набухает и диспергирует хуже, чем натриевый бентонит.

Находящиеся в пространстве между пакетами катионы  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  в водном растворе способны к обмену с другими, находящимися в растворе, катионами, поэтому их называют обменными.

Способность глинистых минералов абсорбировать ионы из окружающей среды, и обеспечивать эквивалентное количество других ионов в обменном состоянии, называется обменной емкостью глины. Обменная емкость глин характеризуется числом катионов в молях, содержащихся в 100 г. сухой глины.

В водной среде между атомами кислорода и воды действуют водородные связи. На поверхности глины адсорбируется слой молекул воды. В результате действия водородных связей между атомом кислорода и воды, а также между её диполями и последующими слоями, на поверхности глины образуется несколько слоев молекул воды, образуя гидратную оболочку. Вода, формирующая гидратную оболочку на поверхности глинистой

частицы, является физически связанной. Каждая глинистая частица имеет свой полный комплект поглощенных катионов.

В пресной воде глинистые частицы притягивают большое количество несвязанной воды, так что в конечном итоге могут отдалиться друг от друга на такое расстояние, когда сил связывающих их катионов уже станет не достаточно. Процесс расслоения глинистых частиц называется дисперсией. Параллельно с увеличением числа частиц глины происходит увеличение общей площади поверхности, что приводит к увеличению вязкости коллоидной системы.

На рисунке 2 изображена трехслойная структура монтмориллонита. Базальная поверхность глинистой частицы имеет отрицательный заряд и окружена обменными катионами.

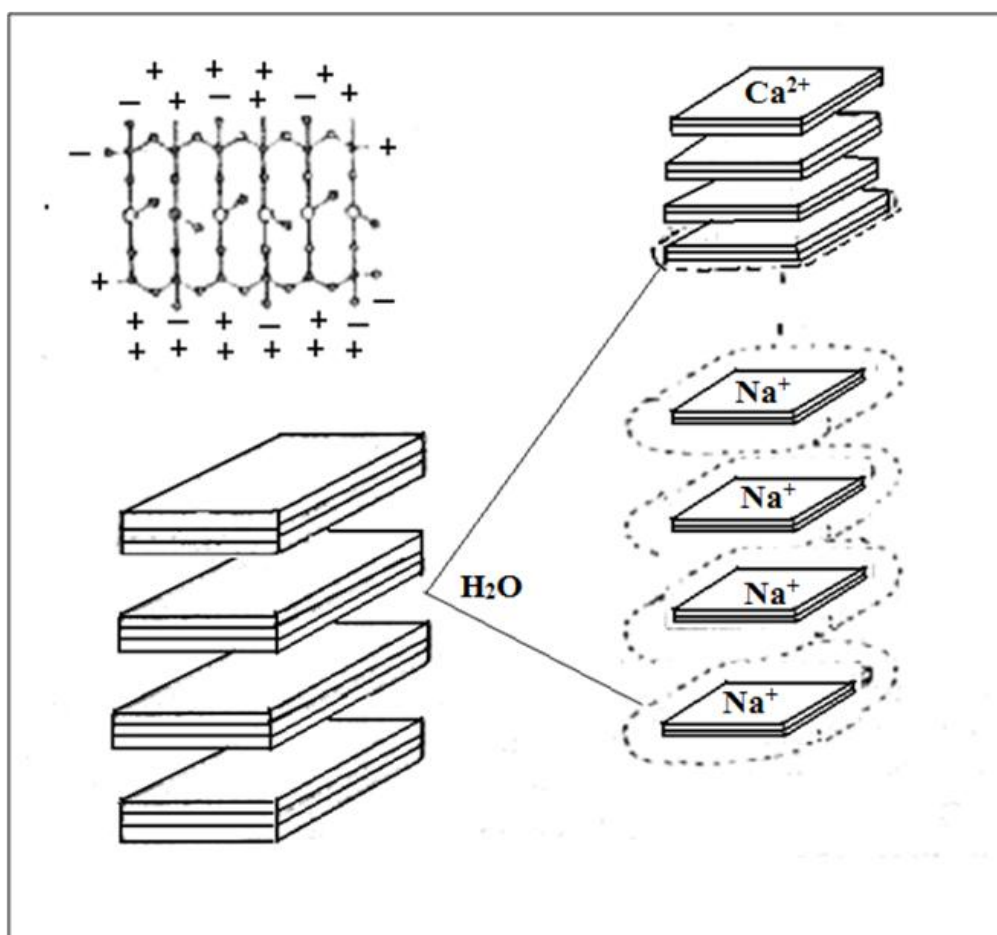


Рисунок 2 – Вода гидратации в монтмориллоните кальция и натрия

Величина слоя воды, взаимодействующей с глинистой частицей, определяется типом и количеством катионов. Благодаря двухвалентным

катионам кальция и магния увеличивается сила притяжения между пластинами, тем самым уменьшается количество сорбционной воды. Одновалентные катионы, например натрий, обладают меньшей силой притяжения и позволяют большему количеству воды занять место между глинистыми пластинами.

Частицы глины при контакте с водой приобретают определенное строение, называемое мицеллой[6].

Мицелла – это агломерация глинистых частиц, обладающая двойным электрическим слоем, показана на рисунке 3.

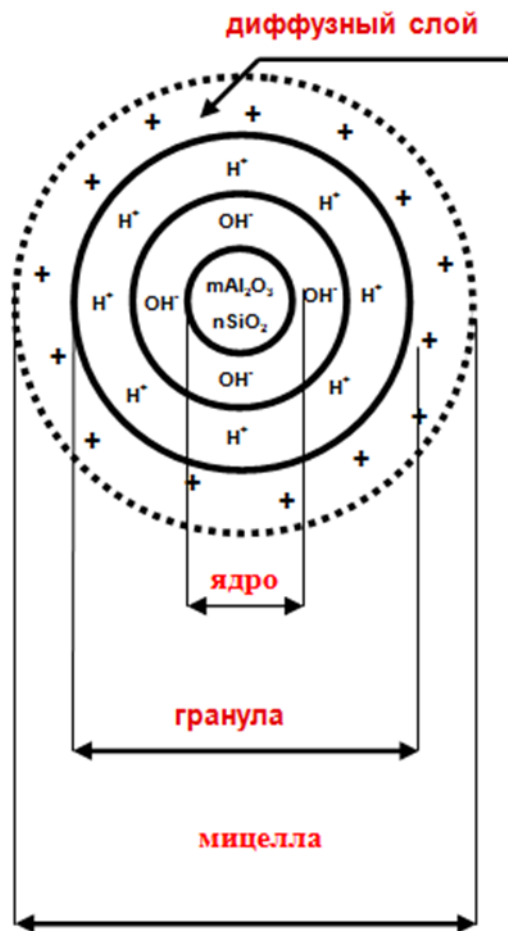


Рисунок 3 – Образование двойного электрического слоя глинистой частицы

Основная часть мицеллы включает в себя два слоя неподвижных ионов, называемых гранулой. Вокруг гидратных слоев также расположен и третий, диффузный слой положительно заряженных ионов, но с очень

небольшой связью с ядром. Слои отрицательно и положительно заряженных ионов формируют двойной электрический слой (ДЭС)[1].

Диффузный и гидратный слои двойного электрического слоя осуществляют динамическое равновесие, однако катионы не находятся в статичном состоянии: они могут перемещаться из диффузного слоя в неподвижный, или из неподвижного в диффузный.

Физико-химические свойства глинистых суспензий в большой степени определяются происходящими в них обменными и адсорбционными процессами.

Причины катионного обмена:

- 1) Нарушение связей на их краях, что приводит к появлению некомпенсированных зарядов, которые уравниваются, адсорбируя катионы. Дисперсия глинистых частиц увеличивает их обменную емкость.
- 2) Замещение в кристаллической решетке алюминия кремнием или кремния алюминием, либо магнием или другим катионом более низкой валентности. Это приводит к появлению заряда в структуре решетки, которая уравнивается зарядом адсорбированного катиона в обменной емкости.

## **1.2 Влияние неорганических реагентов на ингибирующие свойства буровых растворов.**

В зарубежной и отечественной практике [7,8] признается важность контроля устойчивости глинистых отложений. В идеале, ингибирующие свойства бурового раствора на водной основе должны быть сопоставимы со свойствами раствора на нефтяной основе. Однако оценить эти свойства порой бывает сложно даже в лабораторных условиях. На сегодняшний день об ингибирующей способности промывочной жидкости судят по времени, необходимому для разрушения глинистого образца, а также по величине его эрозии.

Как известно, буровые растворы начинались с дисперсных систем, для регулирования свойств которых использовались различные химические реагенты и технические материалы. Практически сразу с появлением технологии бурения скважин с промывкой забоя буровыми растворами возникла проблема укрепления стенок ствола. Первым решением этой проблемы было предложение использовать в составе бурового раствора известь [2]. Сущность решения проблемы укрепления стенок скважины, которые в присутствии воды обычно набухали и обваливались, заключалась во взаимодействии известью и образовании прочного цементного камня непосредственно на стенках скважины.

Однако при широком применении известкового бурового раствора выявились серьёзные осложнения в технологии их использования. Увеличение глубины бурения с соответствующим ростом забойных температур отрицательно повлияло на использование рецептур известковых буровых растворов, которое основывалось с одной стороны на коллоидной глине, как регуляторе вязкости, и с другой стороны – на извести, преобразующей глину в инертную твёрдую фазу при повышенных температурах.

Следующим этапом эволюции известковых буровых растворов является разработка и промышленное использование рецептуры буровых растворов, в которых солями  $KCl$ ,  $CaCl_2$ ,  $Na_2SiO_3$ ,  $NaCl$  заменяют известь. Здесь необходимо подчеркнуть более глубокие различия в действии  $KCl$ ,  $CaCl_2$  и  $NaCl$ . В растворах  $CaCl_2$  и  $NaCl$  гидратация и набухание глин подавляются, однако стабильность при этом не сохраняется, образцы теряют устойчивости и разрушаются. В растворах  $KCl$  тенденция к разрушению проявляется в незначительной степени (у образцов появляются трещины и небольшие отслоения). В целом же образцы сохраняют устойчивость. Связано это со следующими факторами: размер иона  $K^+$  в негидратированном состоянии равен 0,27 нм, а в гидратированном - 0,76 нм. Энергия гидратации калия – 77 ккал/моль. Для сравнения

негидратированный размер иона  $\text{Na}^+$  составляет 0,190 нм, гидратированный – 1,12 нм, энергия гидратации – 97 ккал/моль. Диаметр пустот монтмориллонита примерно равен 0,28 нм. Так как молекулы воды являются диполями, отрицательно заряженные части молекул притягиваются к катионам металлов, образуя вокруг них водяную оболочку. Толщина этой водяной оболочки описывается гидратированным размером, который характеризует, насколько прочно удерживаются молекулы воды ионами металла. Водяная оболочка вокруг иона с низкой энергией гидратации удерживается слабо и легко деформируется, в отличие от водяной оболочки вокруг иона с высокой энергией гидратации. Поскольку водная оболочка вокруг иона калия легко деформируется из-за относительно небольшой энергии гидратации, слои глинистой частицы сближаются при небольшой концентрации катионов. Так как ион дегидратированного калия плотно помещается в отверстие в слое глины, можно предположить, что он замедлит проникновение воды. Схема проникновения ионов калия в базальное пространство изображена на рисунке 4. Ионы дегидратированного натрия имеют меньшие по сравнению с калием размеры. В связи с этим они не настолько плотно встраиваются в межплоскостное пространство и не так эффективно смыкают края глинистой породы [9]. Об этом свидетельствуют также промысловые и лабораторные исследования, в которых соли калия оказались более эффективными ингибиторами набухания глин, нежели соли натрия в эквивалентных количествах [6].

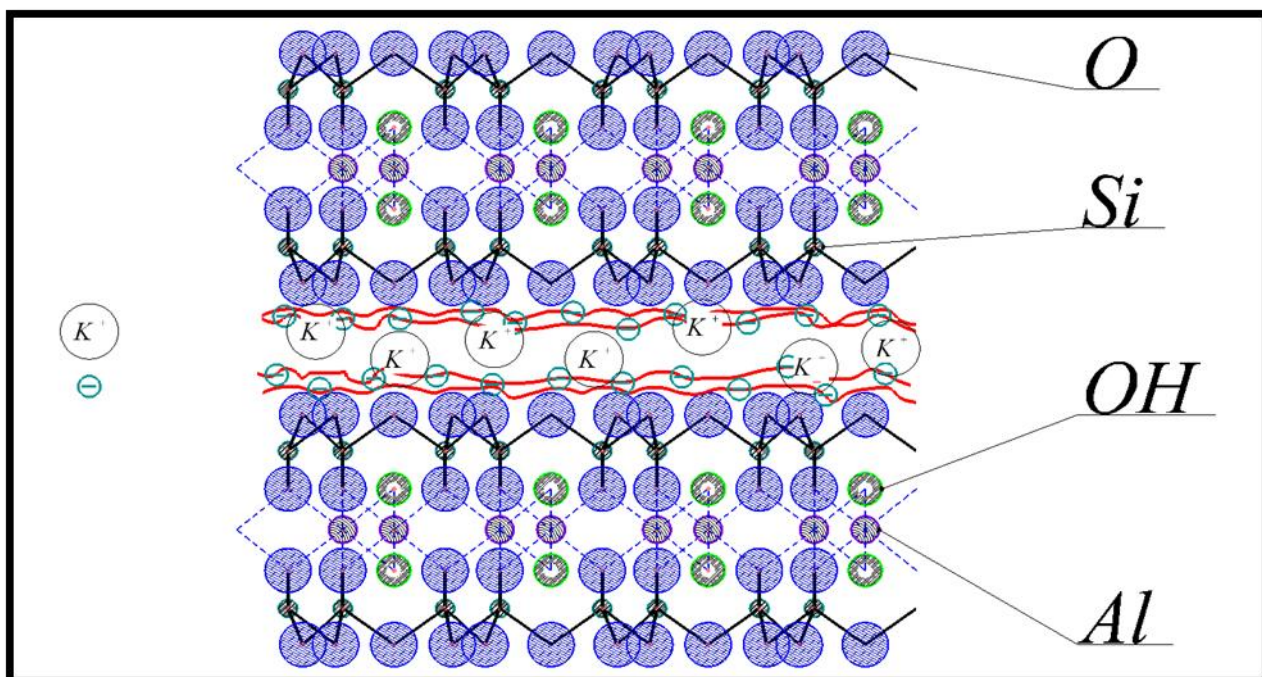


Рисунок 4 – Механизм проникновения соли KCl

Силикат натрия – одно из немногих растворимых силикатных соединений. Он обладает уникальными химическими свойствами, такими как буферная способность, способность модифицировать поверхностные заряды, тепловая и химическая стабильность, способность к полимеризации и регулированию вязкости. Важным достоинством силиката натрия является возможность его применения в качестве ингибитора глинистых отложений в буровом растворе на водной основе, поскольку он обладает рядом полезных свойств. В частности, широкий диапазон дисперсности частиц силиката обуславливает сильное адсорбционное воздействие на минеральные породы. Силикат натрия блокирует микропоры и микроразрывы глинистых пород. В то же время силикат натрия не осложняет каротаж и проведение геодезических исследований. Силикаты мало влияют на окружающую среду, а также обладают низкой стоимостью.

Силикатный буровой раствор впервые использовался в 1930-х годах из-за его высокой ингибирующей способности по сравнению с другими буровыми растворами на водной основе. Однако высокие значения предела текучести и трудности с регулированием реологических свойств

ограничивали его применение. В 1960-х годах открытие возможности увеличения термической устойчивости растворов путем добавления разбавленных силикатных композиций с модулем от 2,8 до 3,2 (мольное отношение  $\text{SiO}_2 / \text{Na}_2\text{O}$ ) и концентрацией 2–5% к буровому раствору с карбоксиметилцеллюлозой привело к новой волне исследований.

Одним из таких исследований является следующая работа [10], в которой авторы рассмотрели ингибирующее воздействие буровых промывочных жидкостей с добавлением силикатных реагентов различного соотношения. В качестве ингибиторов сравнения выступили: PL – полигликоль; KCL; FT-1 – сульфированный битум; MFG – кремнийорганическая гуминовая кислота. Наилучший ингибирующий эффект продемонстрировал силикат натрия с мольным отношением равным 3,5, что показано на рисунке 5. Стоит, однако, отметить, что и другие ингибиторы показали отличные результаты: разброс составил всего около 10%.

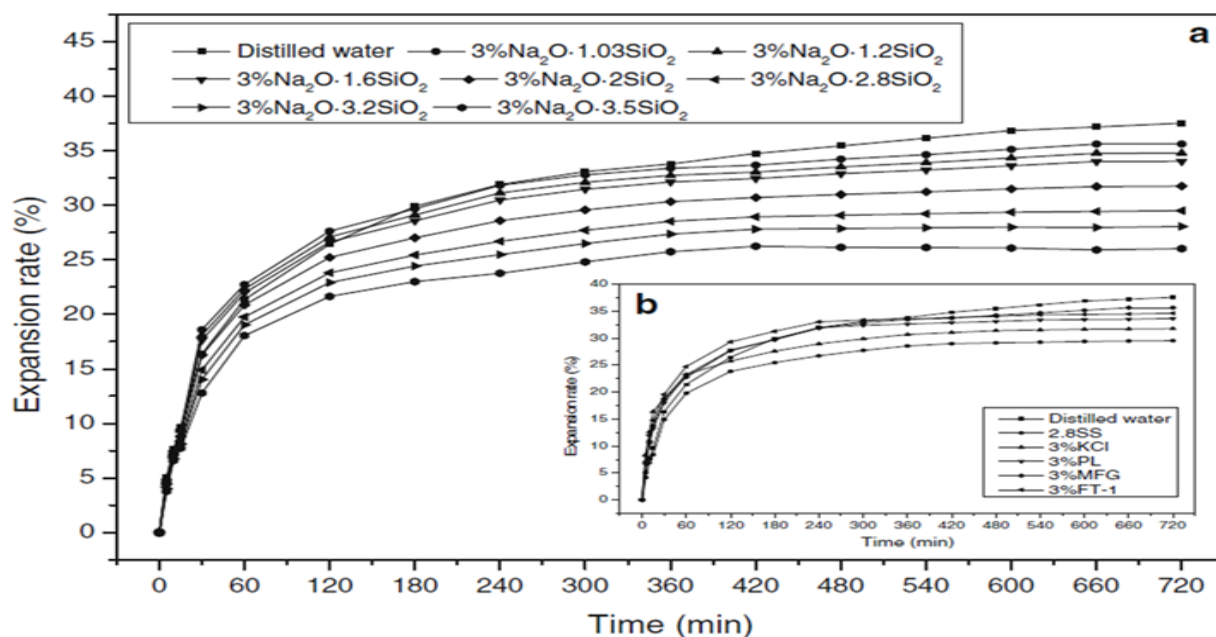


Рисунок 5 –Результаты линейного увеличения глинистого образца: а) ингибирующий эффект силиката натрия в различном мольном соотношении; б) сравнение между силикатом натрия и другими ингибиторами

Помимо силикатов, в качестве ингибиторов используются различные электролиты: хлориды натрия, калия, аммония, магния, кальция и т.д.



Некоторые из них оказывают упорядочивающее действие на молекулы воды, другие – разрушающее. Соли, оказывающие упорядочивающее действие на молекулы воды, структурируют их, при этом вязкость водной фазы возрастает, и наоборот, соли, оказывающие разрушающее действие на ассоциированные молекулы воды, деструктурируют систему, при этом вязкость водной фазы снижается. Таким образом, скорость проникновения водных растворов солей аммония, калия и цезия по микротрещинам сланцев и их расклинивающее и разрушающее действие будут значительно выше, чем у водных растворов солей натрия, магния и кальция.

Таблица 2 – Влияние концентрации солей на вязкость водных растворов

Соль	Вязкость (мПа*с) при концентрации соли, % масс							
	5	10	15	20	25	30	35	40
Соли, уменьшающие вязкость воды								
CsCl	0,983	0,968	0,952	0,939	0,928	0,922	0,924	0,930
KCl	0,988	0,986	0,992	1,011	1,041	-	-	-
KNO <sub>3</sub>	0,988	0,977	0,965	0,968	0,983	1,015	-	-
NH <sub>4</sub> Cl	0,981	0,970	0,970	0,983	1,006	-	-	-
NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	0,972	0,954	0,954	0,948	0,963	0,992	1,036	1,098
Соли, увеличивающие вязкость воды								
NaCl	1,081	1,188	1,339	1,555	1,879	-	-	-
NaNO <sub>3</sub>	1,027	1,076	1,150	1,255	1,399	1,599	1,870	2,238
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1,202	1,499	1,945	2,631	-	-	-	-
MgBr <sub>2</sub>	1,114	1,244	1,396	1,584	1,840	2,202	2,729	3,507
MgCl <sub>2</sub>	1,235	1,559	2,041	2,818	4,160	6,655	-	-
MgSO <sub>4</sub>	1,312	1,824	2,680	4,151	-	-	-	-
CaCl <sub>2</sub>	1,124	1,302	1,559	1,936	2,511	3,427	-	-

При использовании систем, содержащих гидроокиси бария и кальция, также может быть достигнут ингибирующий эффект. Он связан с новообразованиями, которые формируются в кристаллической решетке глины[11].

### 1.3 Влияние органических реагентов на ингибирующие свойства буровых растворов

Наиболее используемые в отечественной практике бурения органические реагенты, такие как КМЦ, УЩР, гипан, КССБ, ОЭЦ, сами по себе не способны обеспечить устойчивость глинистых отложений, однако в

совокупности с другими реагентами, регулирующими водоотдачу, могут снизить интенсивность гидратации.

Способность полимеров, применяющихся для регулирования свойств буровых растворов, ингибировать набухание глин, имеет большое значение при бурении скважин, стенки которых состоят из отложений глинистых сланцев.

Отечественный ученый А.И. Пеньков проводил испытание на основе определения ингибирующей и герметизирующей способности глин, чтобы определить степень воздействия различных реагентов на глину.

В таблице 3 приведены результаты исследования нескольких химических реагентов, используемых в качестве ингибиторов и стабилизаторов, которые указывают на различную способность реагентов предотвращать вредные последствия контакта глин с водой. Для этого из 2 частей бентонита, 1 части гидрослюдистой глины и 1 части искусственной морской воды готовили путём прессования шарики диаметром 25мм, взвешивали их и помещали в раствор полимера определенной концентрации или полимера с электролитами, в котором выдерживали при комнатной температуре ( $\approx 25^{\circ}\text{C}$ ) 24 часа. Затем описывали внешний вид образца и, если он оставался достаточно твердым, определяли увеличение его массы.

Как видно из таблицы, при контакте с пресной водой и водой, содержащей различные электролиты, образцы полностью разрушаются. Электролиты предотвращают набухание глин, но не сохраняют их устойчивость. В то же время в присутствии многих полимеров тенденция к разрушению образцов отсутствует, но набухание при этом полностью не предотвращается, о чем свидетельствует сильное увеличение их влажности.

Таблица 3 – Влияние полимеров на устойчивость глинистого образца

Испытываемый раствор	Добавка, %		Увеличение влажности образца, %	Внешний вид образца
	полимера	Электролита		
Дизельное топливо	–	–	0	Изменений нет
Пресная вода	–	–	–	Полностью разрушился

Вода и	М-14	0,65	–	26,5	Набухший, мягкий
	КМЦ	0,65	–	29,0	Набухший, мягкий
	ОЭЦ	0,65	–	30,0	Набухший, очень мягкий
	метас	0,65	–	–	Набух до гелеобразного состояния, потерял прочность
NaCl		–	10	–	Полностью разрушился, но не набух
NaCl +	М-14	0,65	10	10,0	Средней твердости
	КМЦ	0,65	10	10,0	Средней твердости
	ОЭЦ	0,65	10	22,0	Мягкий, крошится
	метас	0,65	10	28,0	Очень мягкий, набухший
KCl			10	10,0	Сохранил форму. Небольшие трещины и отслоения
KCl +	М-14	0,65	10	5,5	Практически не изменил объёма, твёрдый
	КМЦ	0,65	10	8,5	Практически не изменил объёма, средней твердости
	ОЭЦ	0,65	10	9,5	Практически не изменил объёма, средней твердости
	метас	0,65	10	12,0	Средне набухший
CaCl <sub>2</sub>		–	5	–	Полностью разрушился, но не набух
CaCl <sub>2</sub> + ОЭЦ		0,65	5	7,0	Практически не изменил объёма, средней твердости.

Из исследуемых полимеров наименее увлажняет образцы М-14. Наилучшие результаты по ингибированию и стабилизации глин достигаются при совместном действии полимеров с солей. При этом увлажнение образцов минимально, они сохраняют свою форму и достаточно высокую прочность. Однако действие различных электролитов и полимеров не одинаково.

Как видно в таблице 4, при постоянном содержании электролита лучшие показатели по предотвращению гидратации, набухания и разрушения глин достигаются при использовании полимеров с малой концентрацией (от 0,2 до 0,3%). Эффективность эфиров целлюлозы (КМЦ, М-14 и ОЭЦ) примерно одинаковая. Максимальная эффективность действия КМЦ и ОЭЦ проявляется при концентрациях 0,3 – 0,6%. При меньших и больших концентрациях они менее эффективны, чем М-14.

Таблица 4 – Влияние концентраций различных полимеров на увлажнение глин при постоянном содержании электролита (3%-ный KCl)

С(%)	М-14	Метас	КССБ	КМЦ	ОЭЦ
------	------	-------	------	-----	-----

0	11	11	11	11	11
0,1	6,5	6,8	8	7,5	8
0,2	6	7	7,3	6,5	6,2
0,3	6,8	8,2	7,9	6	5,4
0,4	6,5	9,5	7	5,5	5
0,65	6,6	8,9	6,5	6	5,8
1,5	6	6,5	6,8	7,2	7,7

Другим исследованием, направленным на изучение ингибирующего воздействия органических реагентов, является работа [12]. В качестве ингибитора набухания глинистых сланцев использовался гликоксаль, который, взаимодействуя с крахмалом, содержащимся в буровом растворе, увеличивает вязкость и структурообразующие свойства суспензии. Результаты исследований (рисунок 6) были получены при взаимодействии раствора с бентонитом на протяжении 70 часов. Очевидно, что наихудший ингибирующий потенциал демонстрирует вода. Буровые растворы, в состав которых входит крахмал и реагент Бур-С, снижают увеличение глинистого образца, однако хуже на 40%, чем модифицированный глиоксальем раствор.

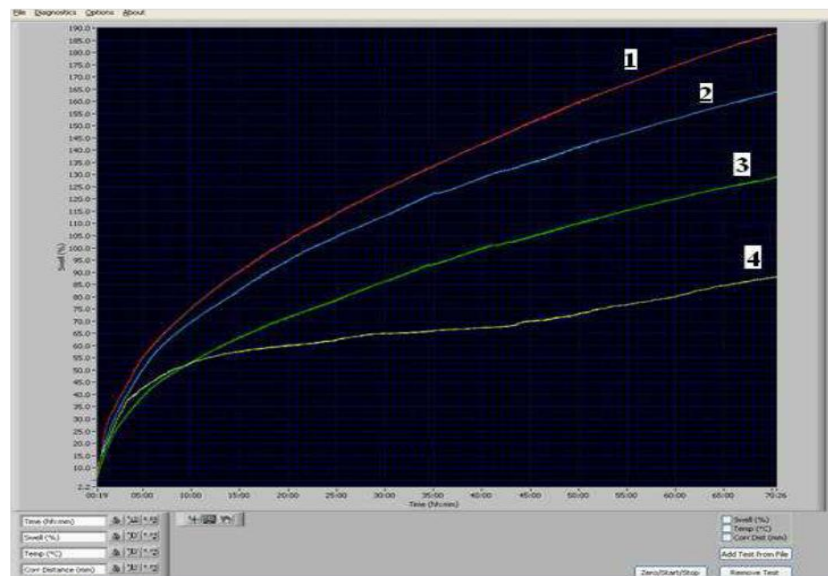


Рисунок 6 – Линейное увеличение бентонитового образца. 1 – Вода; 2 – Бентонит + модифицированный крахмал Бур-С; 3 – Бентонит + крахмал; 4 – Бентонит + крахмал + глиоксаль

### 1.3.1 Ингибирование незаряженными полимерами

Одна из основных групп химических добавок, используемых в промышленности в качестве ингибиторов набухания глины, представляет собой незаряженные водорастворимые полимеры. Они включают в себя, но не ограничиваются ими, низкомолекулярные полимеры или олигомеры, такие как полиэтиленгликоль (ПЭГ) и полипропиленоксиды (ППО), с концентрацией ввода в раствор до 10% [13]. Было выдвинуто предположение, что эти полимеры хорошо проявляют себя в качестве ингибиторов набухания, нарушая водородную связь между молекулами воды и функциональными группами оксида кремния или оксида алюминия на поверхности глины. Предполагается, что гликолевая молекула, способная образовывать водородные связи, конкурирует с водой на глинистой поверхности, а также с водой, гидратирующей катионы.

Полимеры типа ПЭГ использовались в буровых растворах на водной основе для предотвращения набухания за счет повышения стабильности глинистого сланца [14]. Небольшие концентрации ввода ПЭГ в раствор делают его использование относительно дешевым; при достаточно низких концентрациях он не оказывает существенного влияния на другие важные свойства бурового раствора, такие как вязкость и водоотдача. Высокомолекулярные ПЭГ также уменьшают степень разрушения твердых, не набухающих частиц глины. Токсичность ПЭГ относительно низка, хотя ПЭГ с более высоким молекулярным весом будет сохраняться дольше в окружающей среде из-за низкой биоразлагаемости. Считается, что ингибирующее действие ПЭГ основывается на трех эффектах:

- 1) Они диффундируют и вытесняют молекулы воды из межслойного пространства. Считается, что это обусловлено повышением энтропии в результате взаимодействия результирующих систем с несвободными молекулами воды, имеющими более высокие степени свободы, чем замещающий их полимер.

2) Тепловая энергия, вызванная реакцией воздействия ингибитора на глинистый сланец. В работе [15] предполагается, что этот эффект может быть более важным, чем энтропийный вклад.

3) На макроскопическом уровне ингибирование набухания глины высокомолекулярными ПЭГ-полимерами связано с осмотическим обезвоживанием глинистой системы. Тем не менее, Смолли в своей книге [16] предлагает мостиковую модель флокуляции, в которой высокомолекулярные молекулы полимера адсорбируются на глинистых частицах и удерживают их в непосредственной близости друг от друга. Это также подтверждают исследования, проведенные Ченом и Эвансом [17], которые показали, что ПЭГ-полимеры с более высокой молекулярной массой предпочтительнее адсорбируются на частицах глинистого минерала.

Ученые [18] провели тест линейного набухания глинистого образца для оценки ингибирования кальциевого монтмориллонита полиэтиленгликолем. В растворе ПЭГ набухание уменьшалось на одну треть по сравнению водой. Это наблюдение подтверждает мнение о том, что ПЭГ способен проникать в межслойное пространство глины, в то время как факт того, что набухание все еще увеличивается после 8 часов, добавляет достоверности сообщаемой способности ПЭГ адсорбироваться на поверхности монтмориллонита. Как показано на рисунке 7, 3%-ный водный раствор ПЭГ уменьшает набухание менее чем на 10%, тогда как при 7%-ном KCl набухание снижается примерно на 15%. Было показано, что введение 3% ПЭГ в 7% KCl не улучшает ингибирование.

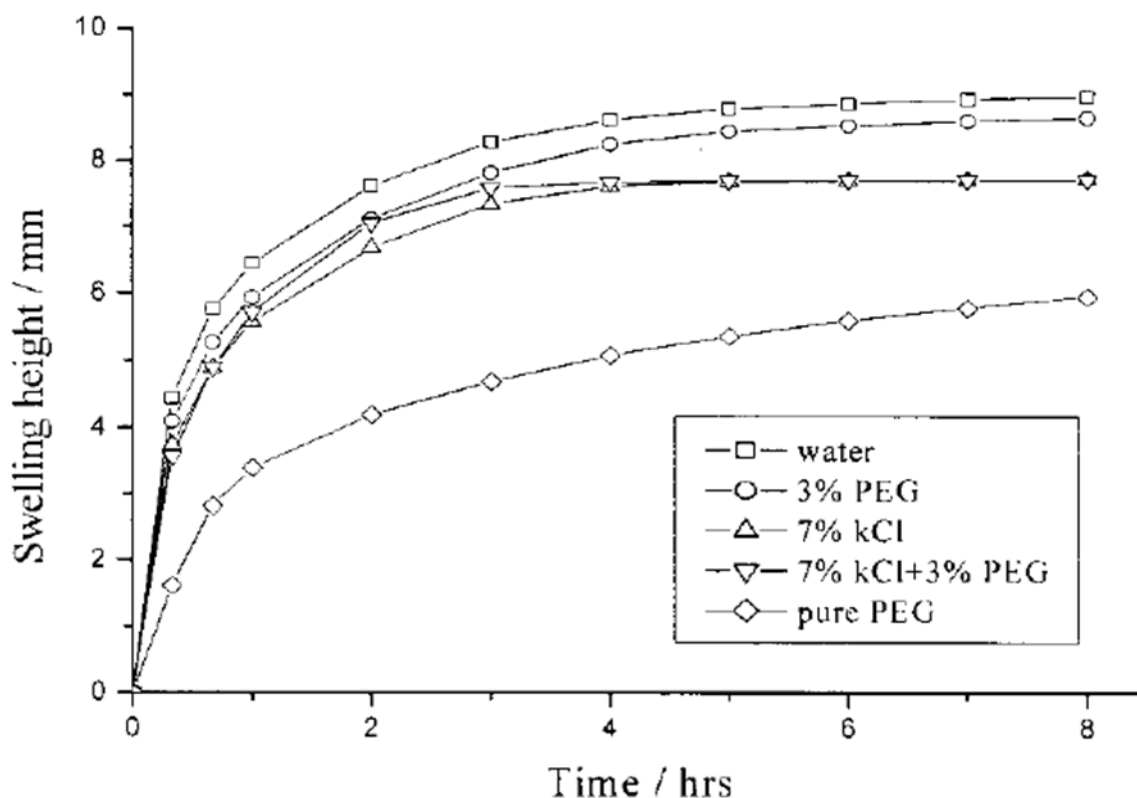


Рисунок 7. Зависимость набухания монтмориллонита в растворах ПЭГ и KCl от времени

Лазерные дифракционные измерения монтмориллонитовых дисперсий при pH 8 проводились в присутствии 0,5% KCl и различных полиалкилгликолей (ПАГ), включая сополимеры ПЭГ-ППО с их различным соотношением. Молярные массы этих материалов были стандартизованы при 600 г/моль. Было очевидно, что повышенное содержание ППО приводит к увеличению размера частиц глины. Был сделан вывод, что данный эффект стал результатом увеличившейся агрегации глинистых частиц, из чего вытекает ингибирующий потенциал ППО. Полагалось, что ключевую роль в этом отношении играет гидрофобность адсорбированных звеньев ППО. Данное воздействие типично для множества комплексов ПАГ-глина, подразумевающих адсорбцию ПАГ в межслойном пространстве и на поверхности глинистых минералов, что приводит к замещению молекул воды [19].

Таким образом, несмотря на общий консенсус относительно их эффективности в снижении степени набухания глины, еще в 2004 году сообщалось, что механизм, с помощью которого они оказывали ингибирующее воздействие, был «спорным» [18]. В немного более раннем обзоре [13] обсуждаются два альтернативных механизма действия этих полимеров. В первом из них предполагается, что фазовое разделение при температуре, известной как «точка помутнения», осаждало богатую полимером фазу на поверхности минерала. Полярная часть молекул полимеров притягивается к заряженным слоям глинистого минерала, тем самым вводя в минерал гидрофобные неполярные группы, которые препятствуют проникновению дополнительной воды.

Во втором случае предполагается, что поверхностно-активные вещества, образуя более прочные водородные связи с глинистым минералом, вытесняют воду из межслойного пространства. Предложена синергетическая роль электролитов, которая дополняет обе вышеупомянутые теории. В первом случае электролит предназначен для изменения температуры фазового разделения, тогда как в последнем он играет роль в формировании «комплекса», образованного между водой и межслойными катионами. Точная природа комплекса не понята, но важным аспектом эффективности таких комплексов является то, что они, предположительно, имеют многочисленные водородные связи с обменными катионами и, следовательно, менее подвижны, чем вода, связанная водородом. Таким образом, происходит успешное вытеснение воды. Дополнительный аспект набухания глинистых минералов, освещенный в обзоре [13], заключается в важности баланса осмотических сил в процессе переноса воды и растворенных веществ между минеральной поровой водой и буровым раствором.

Механизм, посредством которого органические реагенты препятствуют набуханию глинистых минералов, был исследован аналитически [20], который смоделировал адсорбцию простых полиэфиров и



родственных соединений в межслойном пространстве натриевого монтмориллонита. Эти модели показали, что органические молекулы сорбируются в межслойном пространстве предпочтительнее воды. Связано это с энтропийными факторами: один длинноцепочечный полиэфир может вытеснять большое количество небольших молекул воды внутри глинистой частицы, трансляционная энтропия каждой из которых значительно увеличивается при удалении из межслойного пространства.

К тем же выводам пришел и Маркес в своей работе [21]. Исследование взаимодействия, происходящего в межслойном пространстве глины, показало, что лучшими ингибиторами набухания являются среднемолекулярные и высокомолекулярные эфиры, которые имеют четко определенные гидрофобные части, разделенные гидрофильными областями. Считается, что гидрофобные части инкапсулируют глину, препятствуя проникновению воды, в то время как гидрофильные части способствуют связыванию неорганических катионов с глинистой поверхностью, предотвращая их гидратацию и, следовательно, набухание.

К сожалению, не имеется достаточного количества отчетов, в которых моделируется ингибирование набухания глины незаряженными водорастворимыми полимерами. Однако было опубликовано много отчетов, в которых изучается структура органо-модифицированных глин для нанокompозитных применений [22]. Это также верно для моделирования заряженных полимеров - ингибиторов. Тем не менее, хотя эти статьи и не направлены на изучение ингибирования набухания глины, результаты этих исследований полезны для понимания взаимодействий систем полимер-катион-вода-глина, важных для ингибирования набухания глинистых минералов. Также использовались возможности крупномасштабного атомно-молекулярного симулятора с широким параллельным расположением [23], чтобы имитировать различные системы глина-полимер [24, 25; 26, 19]. В своей работе [24] авторы моделировали гидратированные  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$  и  $\text{K}^+$  Монтмориллонит/ПЭГ нанокompозиты. Крупномасштабные симуляции,

выполненные в этой работе, ясно показали, что межслойные катионы не только сольватируются водой, но также полимерами ПЭГ. Это было также обнаружено [19, 26]. Показано, что для композита на основе  $K^+$  в межслойном пространстве образуется ПЭГ монослой, тогда как в случае использования композитов  $Na^+$  и  $Li^+$  образуется двухслойный полимер. Кроме того, было показано, что маленькие катионы  $Li^+$  способны проникать в тетраэдрический слой глины. Последующее моделирование показало отсутствие водородной связи между протонами спиртовых групп ПЭГ и тетраэдрическими атомами кислорода на поверхности глины. Поэтому в присутствии воды и катионов ПЭГ вряд ли образует сильные водородные связи с глинистой поверхностью.

### **1.3.2 Ингибирование заряженными полимерами**

Заряженные полимеры, используемые в качестве потенциальных ингибиторов набухания, могут быть катионными, анионными или содержать как катионные, так и анионные группы, т.е. амфотерные. Они могут быть полностью синтетическими по своему происхождению, например, на основе полиакриламида (ПАА) или могут быть производными природных полимеров. В последней группе представлены модифицированные целлюлозы и крахмалы. В последнее время растет интерес к разработке улучшенных и все более экологически чистых ингибиторов набухания глин для буровых растворов на основе различных полимеров, включающих аминные и четвертичные алкиламмониевые соединения [27, 28, 29].

Эффективность модифицированных катионных, анионных и нейтральных ПАА с высокой молярной массой (приблизительно от 106 до 107 г/моль) была оценена с использованием специально созданного имитатора небольших скважин и испытаний, направленных на определение степени восстановления сланца [30]. Из данных по адсорбции была получена дополнительная информация о процессе ингибирования. В то время как стабилизация нейтральными и анионными ПАА, как полагают, является

результатом только связывания сланцевых зерен адсорбированным полимером, катионные ПАА в дополнение к этому демонстрируют частичное ингибирование набухания глины. Был сделан вывод, что это является следствием катионных (четвертичных аммониевых) заместителей. Авторы предположили, что катионный ПАА сильно связан с поверхностью глины и поэтому эффективно скрепляет её слои. Для сравнения нейтральные и анионные ПАА адсорбировались слабо, что вызвало определенную величину дисперсии глины при взаимодействии с фильтратом бурового раствора.

Одним из исследований, направленных на изучение ингибирующего воздействия четвертичных катионных аммониевых групп, является работа [31]. В этом исследовании было оценено синергетическое воздействие трех различных катионных ингибиторов набухания глины в совокупности с неорганическими солями NaCl и KCl. Эти ингибиторы основаны на катионном четвертичном полиаминохлориде с четвертичной аммониевой группой (INIB 1), на катионном полиакриламидхлориде с четвертичной аммониевой группой (INIB 2) и на четвертичной аммонийхлоридной соли (INIB 3). Авторами также был описан механизм воздействия катионного ингибитора на глинистый сланец, который показан на рисунке 8. В то время как катионный азот этих полимеров связывается с анионной поверхностью глины, гидрофобные углеродные цепи образуют пространственную структуру, предотвращающую миграцию мелких глинистых частиц (дисперсию глины), а также снижающую сорбции молекулы воды.

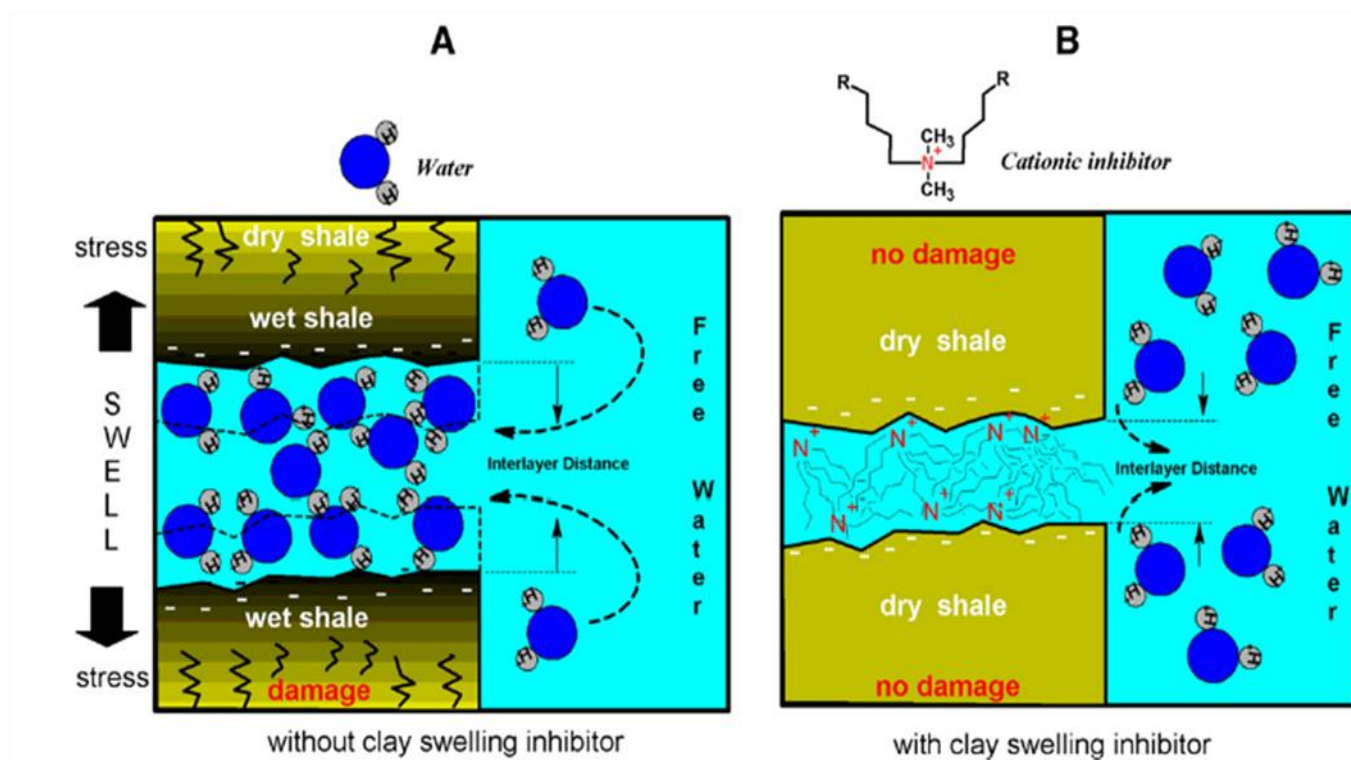


Рисунок 8 – Схематическое изображение механизма набухания глинистого сланца: (а) без катионных ингибиторов и (б) в присутствии катионного ингибитора

Кривые набухания бентонита в зависимости от времени контакта с различными растворами представлены на рисунке 9. Время эксперимента составило 24 часа. Раствор, соответствующий кривой 11, показал наилучший ингибирующий результат, подтвердив тем самым наличие синергетического эффекта катионных полимеров и неорганических солей. Однако, принимая во внимание экономическую выгоду, было бы целесообразно использовать жидкость, ингибированную только KCl.

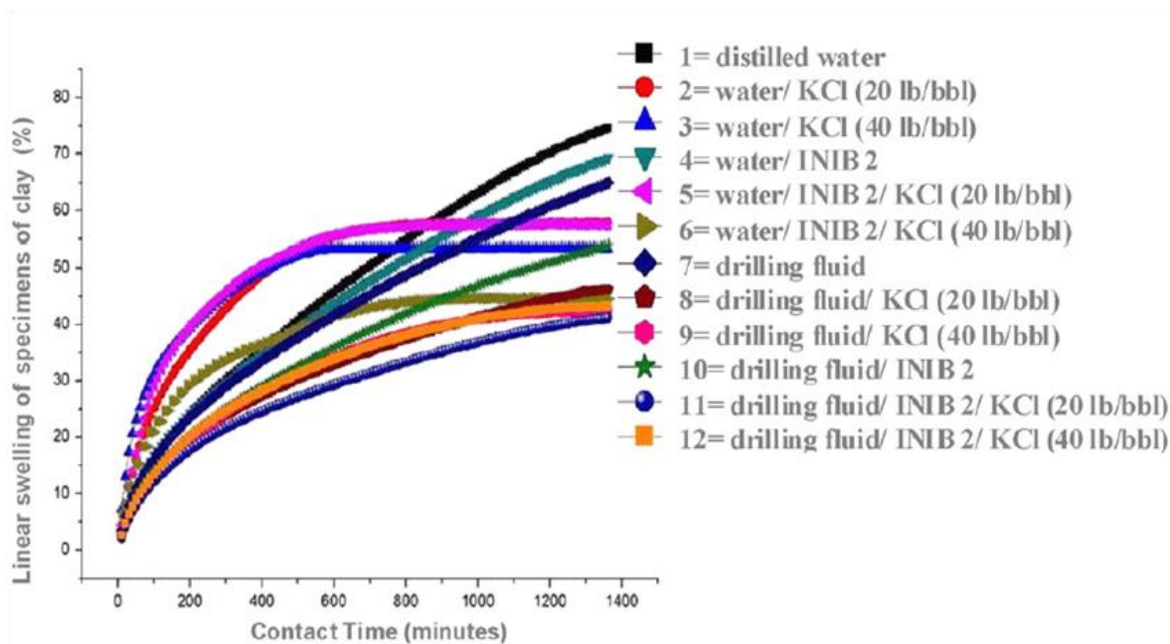


Рисунок 9 – Относительное линейное увеличение бентонита в различных растворах

Гидроксиэтилцеллюлоза (ГЭЦ) обладает своей историей применения в буровых растворах и определенными свойствами ингибирования набухания глинистых сланцев. ГЭЦ была выбрана [32] в качестве исходного материала для ряда новых реагентов, которые, как надеялись авторы, будут обладать улучшенными характеристиками ингибирования набухания глинистых сланцев. Эти молекулы включали главную цепь ГЭЦ с мономерами акриламида (АА) и диметилдиаллиламмония (ДМДАА), привитыми на полимерную основную цепь. Оценка ингибирования набухания растворов трех таких полимеров в различной концентрации была предпринята для кальциевого монтмориллонита методом рентгеновской дифрактометрии, сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), линейного метода расширения и измерения дзета-потенциала. Результаты теста на набухание, показанные на рисунке 9, и измерения рентгеном подтвердили, что полимер (АА / ДМДАА) - ГЭЦ действительно обладает улучшенными ингибирующими свойствами по сравнению с исходной молекулой ГЭЦ. В частности, было продемонстрировано, что ингибирующая эффективность положительно коррелирует с повышенным содержанием катионного заряда

(% ДМДАА) и характеристической вязкостью. Испытания также показали, что ингибирующий эффект был улучшен путем увеличения концентрации полимера в диапазоне от 0,2 до 1,0 %. Использование этого полимера увеличивало дзета-потенциал от -38,3 мВ до +8 мВ при концентрациях от 0,002 до 0,03%. Предположительно, это связано с эффективной нейтрализацией анионного поверхностного заряда глины катионными ДМДАА - группами. В свете уменьшившегося расширения кальцевого монтмориллонита, как это было подчеркнуто в измерениях дифрактометрией, было предположено, что ингибитор проникает в межслойное пространство минерала. Понятие о том, что эти модифицированные ГЭЦ функционируют главным образом на внешней поверхности глины, было дополнительно подтверждено анализом изображений СЭМ.

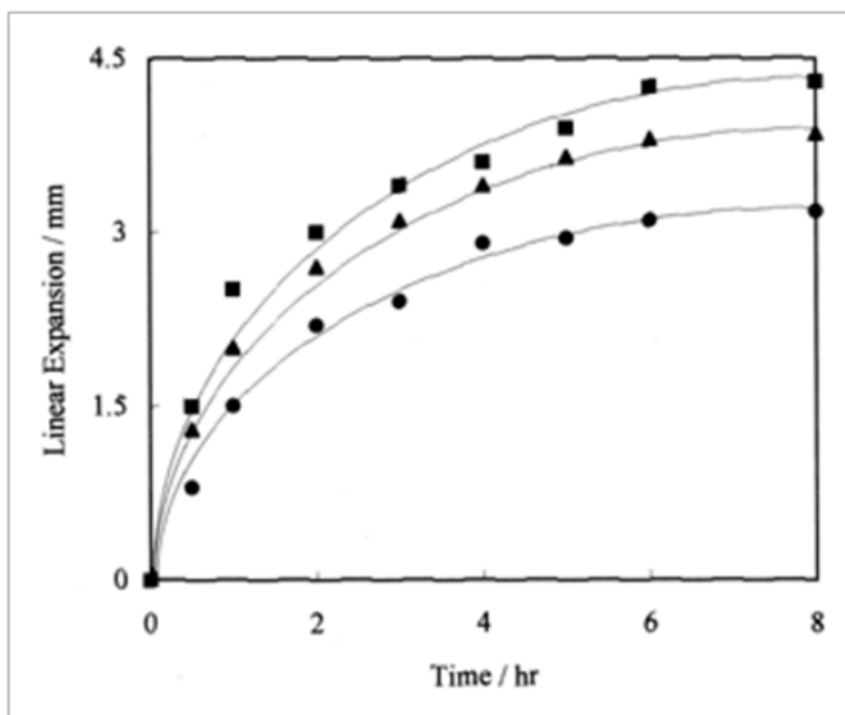


Рисунок 9 – Влияние концентрации (АА / ДМДАА) – ГЭЦ на линейное увеличение образца: (▪) 0.2%, (▲) 0.5%, (●) 1.0%

Аналогичное исследование проводилось с использованием ГЭЦ с молярной массой  $\sim 3,5 \times 10^5$  г/моль, модифицированной хлоридом

четвертичного хлоргидрина 3 - хлор - 2 - гидроксипропилтриметиламмония (ГПТМА) [33]. Среднее молярное замещение катионных групп составило 0,48 и 0,30. Для исследования набухания кальциевого монтмориллонита, обработанного водой, ГЭЦ и двумя модифицированными ГЭЦ, проводили линейные исследования набухания с использованием 1% растворов полимеров. Как показано на рисунке 10, Наиболее эффективным ингибитором оказался ГЭЦ с самым высоким содержанием ГПТМА, хотя и при более низком замещении ГПТМА он был более эффективным, чем обычный ГЭЦ. Как и ожидалось, наибольшее набухание наблюдалось при использовании пресной воды. Усиление эффекта ингибирования объяснялось способностью катионных четвертичных групп к образованию электростатических связей с отрицательно заряженными поверхностями глины в дополнение к водородным связям, которые, как полагают, связывали гидроксильные группы в немодифицированной ГЭЦ.

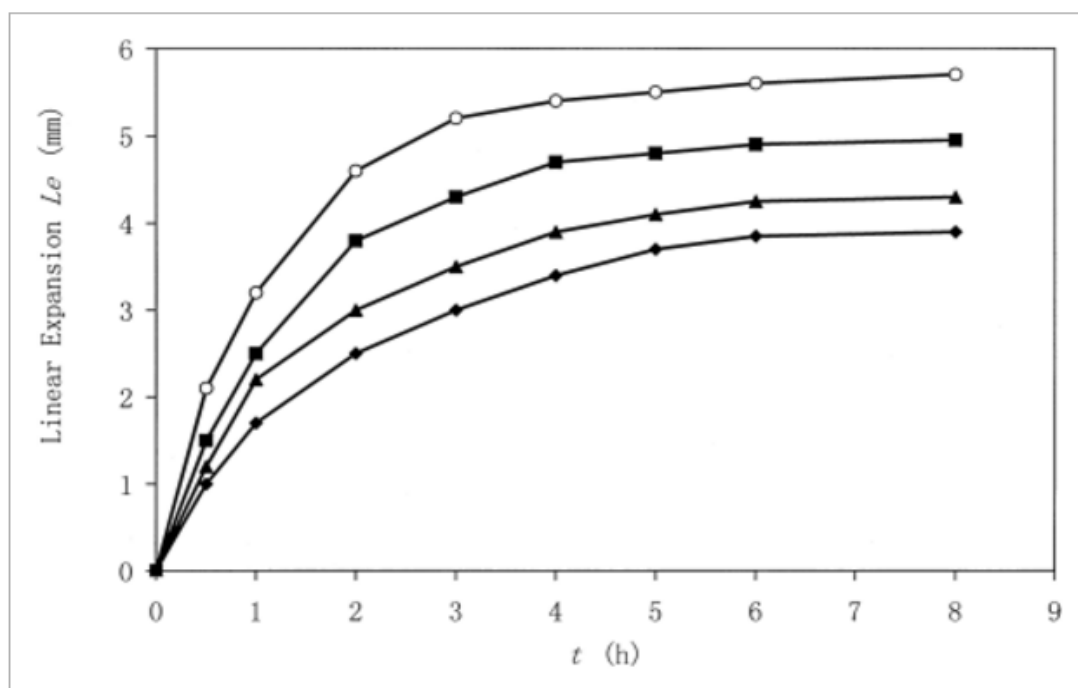


Рисунок 10 – Линейное расширение глинистого образца во времени, где (○) H<sub>2</sub>O; (■) 1.0% ГЭЦ; (▲) 1.0% ГПТМА (0,30); (◆) 1.0% ГПТМА (0,48)

Другим распространенным реагентом, используемым в буровых растворах в качестве ингибитора набухания глинистых сланцев, является

натрийкарбоксиметилцеллюлоза (Na - КМЦ). Считается, что в этой роли он действует путем адсорбции на поверхности глинистых частиц. Отталкивание между анионными карбоксиметильными заместителями и отрицательно заряженными поверхностями глины может, однако, ограничивать адсорбцию полимера на положительно заряженных краях пластинок глины (Zhang, 2000). Попытка преодолеть этот недостаток была предпринята путем сополимеризации Na - КМЦ с молярной массой  $\sim 105$  г/моль с катионными ДМДАА - группами [34]. Эффективность двух таких улучшенных ингибиторов при 0,5% концентрации полимера оценивали на кальциевом монтмориллоните с помощью тестов линейного расширения и СЭМ изображений. Как видно на рисунке 11, оптимальное ингибирование было достигнуто при использовании Na-КМЦ с наивысшей степенью замещения ДМДАА, но даже при более низких степенях замещения ингибирование было более эффективным, чем в случае применения немодифицированного Na-КМЦ.

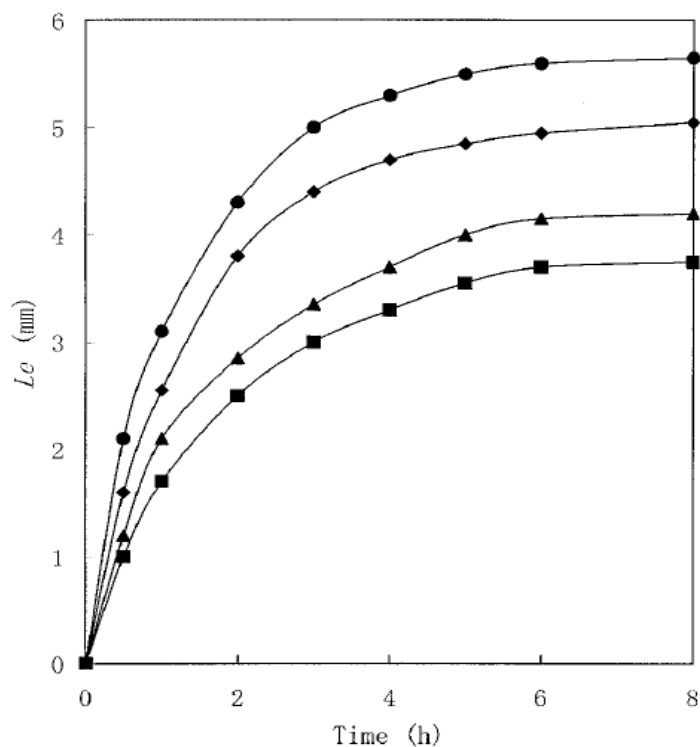


Рисунок 11 – Линейное расширение глинистого образца во времени, где (●) H<sub>2</sub>O; (■) 0,5 % Na-КМЦ-7 мод.; (▲) 0,5 % Na-КМЦ-4 мод.; (◆) 0,5 % Na-КМЦ



Ингибирование набухания монтмориллонитовой глины с использованием картофельного крахмала, модифицированного путем прививки мономеров АА и 2 - (диметиламино) этилметакрилата (ДМЭМА) было продемонстрировано [35]. АА был включен для повышения растворимости в воде и увеличения молярной массы, в то время как включение ДМЭМА служило для добавления полимеру катионного характера. Эффективность ингибирования двух таких модифицированных крахмалов с различной степенью включения ДМЭМА сравнивалась с коммерческим частично гидролизированным полиакриламидом (ЧГПАА) с молярной массой  $\sim 5 \times 10^6$  г/моль. Как показано на рисунке 12, наиболее эффективным ингибитором на основе крахмала является полимер, который имеет самое высокое включение катионных групп. АА-ДМЭМА-крахмал с более низкой катионной модификацией по-прежнему считался более эффективным, чем ЧГПАА. Результат СЭМ выявил гораздо более плотную структуру в монтмориллонитах, обработанных АА-ДМЭМА. Предполагалось, что благодаря наличию как катионных групп, так и полярных гидроксильных и амидных групп, АА-ДМЭМА-крахмалы могут адсорбироваться на отрицательно заряженных глинистых поверхностях как электростатическим взаимодействием, так и при помощи водородных связей. Для крахмала с наибольшей степенью замещения испытания с концентрациями полимера от 0,2% до 0,6% показали, что с увеличением концентрации ингибирование набухания глинистого образца также возрастает.

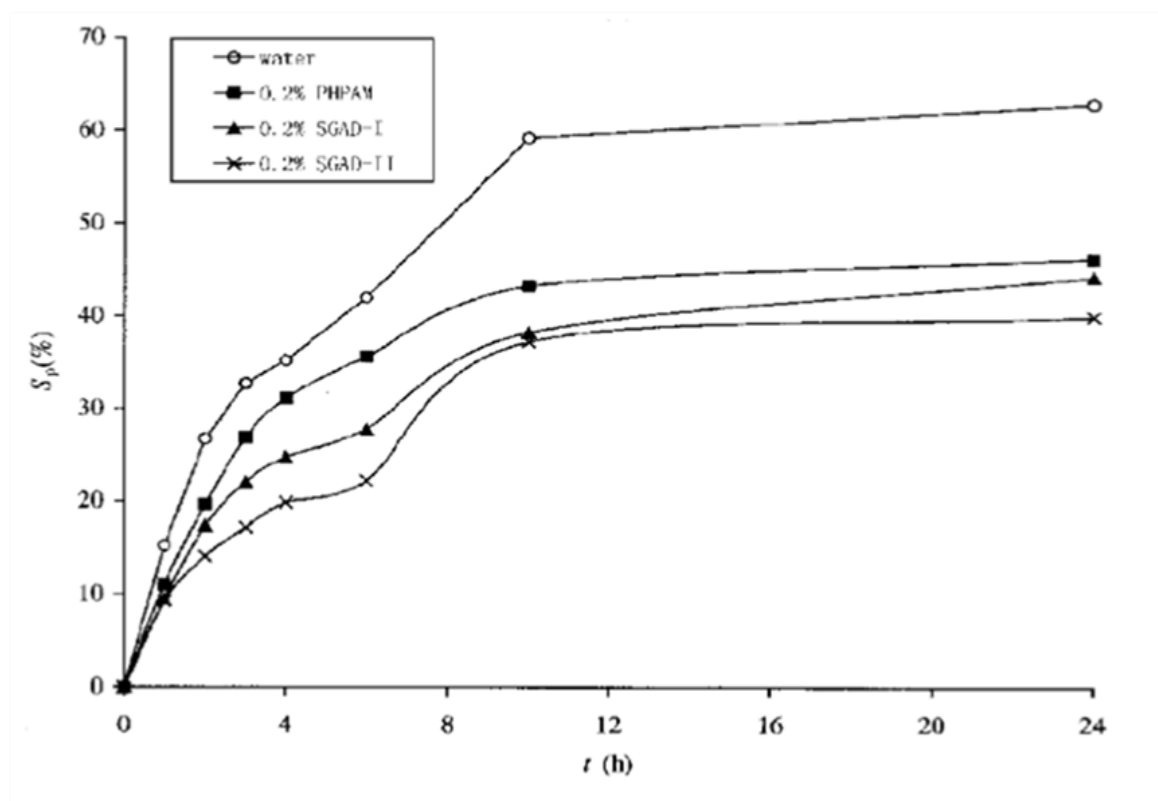


Рисунок 12 – Линейное увеличение глинистого образца во времени под действием различных реагентов

Следующая работа [36] включает в себя получение амфотерных модифицированных крахмалов путем прививки катионных групп ДМЭМА и анионной 2-акриламидо-2-метил-1-пропансульфоновой кислоты (АМПС) к картофельному крахмалу. Как и в предыдущем исследовании, оценка ингибирования набухания проводилась с использованием тестов линейного набухания монтмориллонита, результаты которого показаны на рисунке 13, и изображений СЭМ в контакте с 0,2% растворами полимера. Фотографии, сделанные под микроскопом, видно на рисунке 14. В качестве эталона использовался ЧГПАА. Состав модифицированных крахмалов определялся типом крахмала, содержанием групп ДМЭМА и АМПС. Все три таких крахмала превзошли ЧГПАА в качестве ингибиторов набухания. Степень ингибирования напрямую зависела от содержания ДМЭМА в полимере. Результаты этих испытаний можно объяснить следующим образом: полимер адсорбируется на заряженных анионных поверхностях глины, связывая их. В

то время как анионные ЧГПАА образуют только водородные связи, бифункциональные крахмалы, имеющие анионные, полярные и катионные группы, связываются электростатическими силами и адсорбируются как на отрицательно, так и на положительно заряженных поверхностях глины.

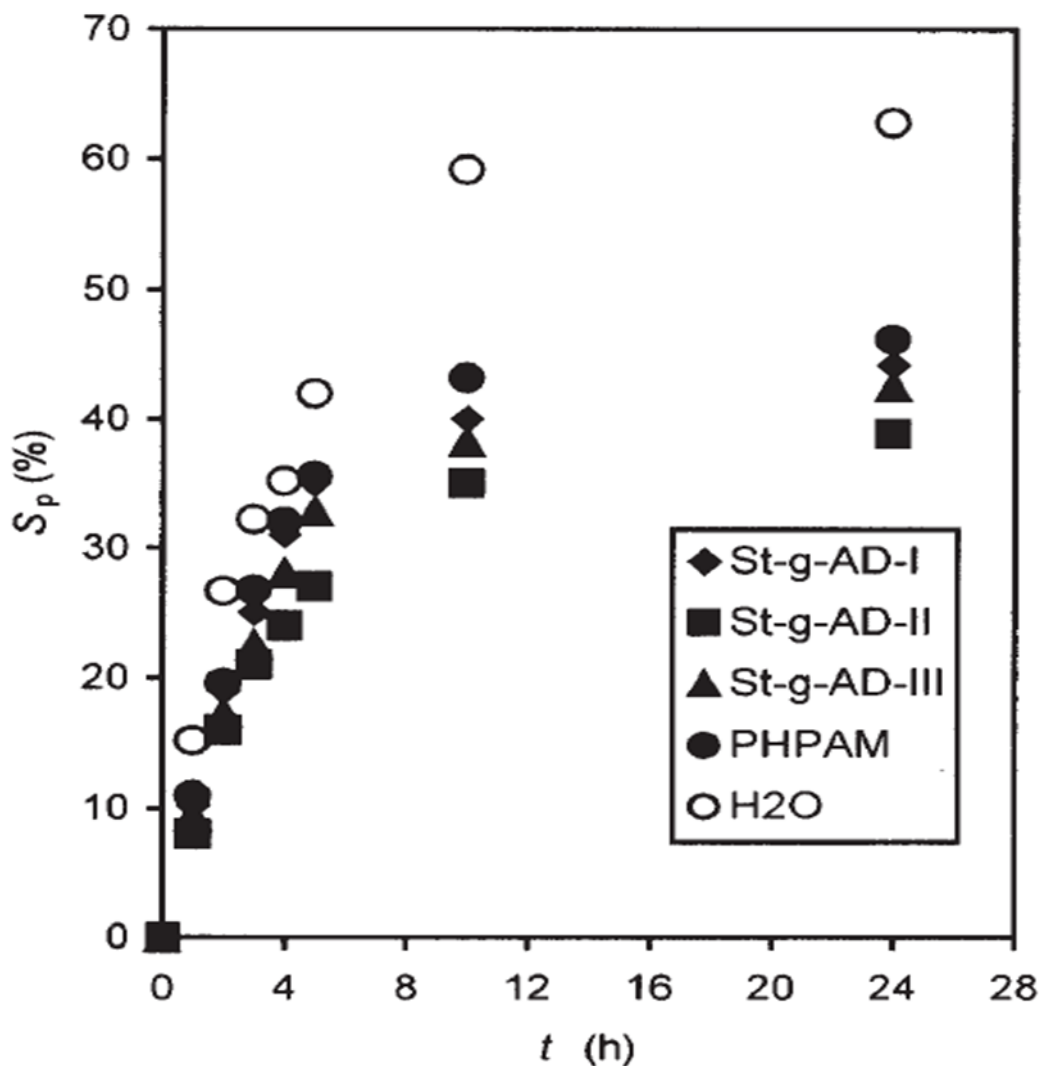


Рисунок 13 – Относительное набухание ( $S_p$ ) образцов глины в зависимости от времени гидратации ( $t$ ) в воде и различных растворах

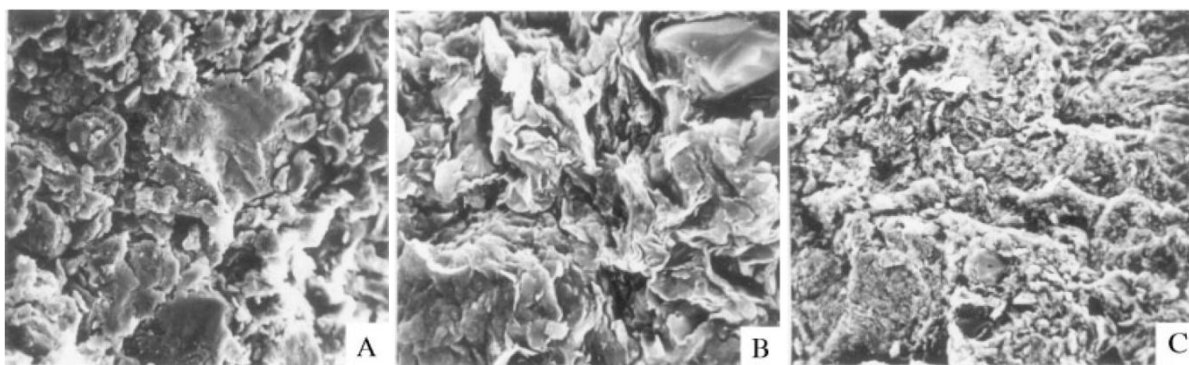


Рисунок 14 – СЭМ изображения глинистых образцов, обработанных (А) водой, (В) 0,2% ЧГПАА и (С) 0,2% модифицированным крахмалом.

Фотографии сделаны с тысячекратным увеличением.

На снимках СЭМ, показанных на рисунке 14, видно, что образец глины, обработанный модифицированным крахмалом (рисунок 14С), имеет относительно компактную и упорядоченную структуру по сравнению с образцом, обработанным ЧГПАА (рисунок 14В), в то время как глина, не обработанная полимерами, становится пористой и рыхлой (рис. 14А).

В последнее время были разработаны и успешно применялись ингибиторы набухания сланцев на основе полиэфираминов (ПЭА), которые обеспечивают устойчивость глинистых отложений в скважине без неблагоприятного воздействия на окружающую среду [37]. Чтобы лучше понять, почему ПЭА с определенными молекулярными структурами обладают превосходными ингибирующими свойствами, авторами статьи [38] были выбраны несколько ПЭА с различным молекулярным весом, количеством аминогрупп, а также с различными основными цепями. Структурная информация о ПЭА показана в таблице 7.

Таблица 7. Структурная информация о полиэфираминах

Sample	Molecular weight	Backbone	Number of amine groups
PEA-1	176	polyoxyethylene	2
PEA-2	220	polyoxyethylene and polyoxypropylene	2
PEA-3	230	polyoxypropylene	2
PEA-4	400	polyoxypropylene	2
PEA-5	403	polyoxypropylene	3
PEA-6	1000	polyoxyethylene and polyoxypropylene	1

В результате теста на линейное увеличение глинистого образца, который показан на рисунке 14, лучшей ингибирующей способностью по сравнению с другими ингибиторами обладает ПЭА-3, тогда как ПЭА-4 показал худший результат по сравнению с другими полимерами.

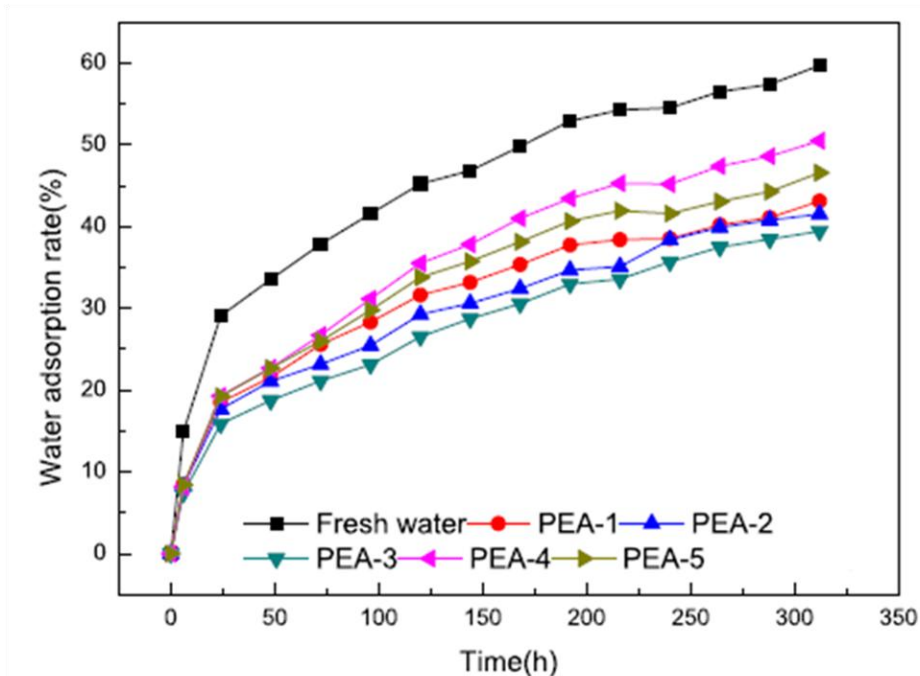


Рисунок 14 – Изменение величины адсорбции воды во времени

Механизм ингибирования гидратации и набухания глины ПЭА объясняется несколькими факторами. Первым было статическое электрическое взаимодействие. Водный раствор ПЭА был слабощелочным, а частичные аминогруппы – катионными. Положительно заряженные ионы аммония нейтрализуют отрицательные участки глинистой поверхности, что приводит к стабильности глины. Обширные водородные связи между аминогруппами и силикатными тетраэдрами частиц глины усиливали адсорбцию полимера [39]. Как сообщается в статье, гидрофобная часть, состоящая из полиоксипропиленовых цепей, после адсорбции на поверхности глины защищала её от проникновения молекул воды в межплоскостное пространство [25]. Механизм ингибирования ПЭА показан на рисунке 15.

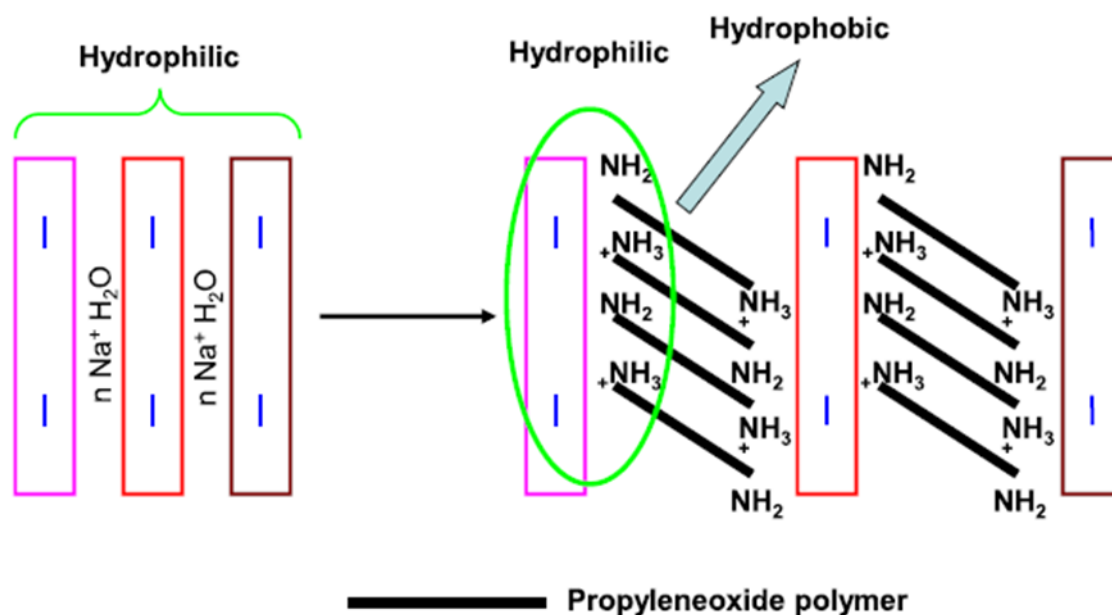


Рисунок 15 – Механизм ингибирования ПЭА

Смолли и др. [40] исследовали гель-тактоидные фазовые переходы для модельной набухающей глины, содержащей вермикулит н-бутиламмония. Глина помещалась в раствор, содержащий соли, нейтральные и заряженные полимеры. Добавление в эту систему нейтральных полимеров оказывало незначительное влияние на температуру фазового перехода, указывая на наличие движущей силы, в то время как заряженные полимеры этот переход останавливали. Данное наблюдение полностью поддерживает представление о том, что именно заряд полимера играет ключевую роль в процессах фазового перехода.

## 1.4 Современные рецептуры ингибирующих растворов

### 1.4.1 Системы на основе неорганических реагентов

Основываясь на коагулирующем воздействии катиона K<sup>+</sup>, Билецким М.Т., Касеновым А.К., Сушко С.М. [41,42] были предложены следующие рецептуры ингибированных буровых растворов для прохождения пучащихся глин месторождений Республики Казахстан:

Таблица 8. Рецепттура ингибирующего бурового раствора

Назначение компонента	Исходная рецепттура	
	Марка	Содержание кг/м <sup>3</sup>
Пептизатор	КМЦ	8
Регулятор pH	КОН	6
Пенегаситель	Defoamer	4
Пептизатор	КССБ-4	70
Ингибитор	KCl	60

Таблица 9. Рецепттура ингибирующего бурового раствора

Назначение компонента	Окончательная рецепттура	
	Марка	Содержание кг/м <sup>3</sup>
Пептизатор	КМЦ	4
Регулятор pH	КОН	6
Пенегаситель	Defoamer	12
Пептизатор	КССБ-4	45
Ингибитор	KCL	37

Катионы  $K^+$  адсорбируются на базальных поверхностях глинистых частиц, заряженных отрицательно. У сланца, слагающего стенку скважины, нейтрализуется заряд, происходит его коагуляция. Как результат, значительно снижается гидратация и степень набухания породы.

С целью недопущения потери устойчивости промывочной жидкости были использованы реагенты пептизаторы — КМЦ и КССБ-4. По предположению авторов данных статей эти компоненты способствуют образованию тонкой пленки вокруг элементарных глинистых частиц: увеличивается их отрицательный заряд и, как следствие, степень отталкивания друг от друга. Тем самым достигается минимизация

коагулирующего воздействия КСЛ на буровой раствор, и реагент преимущественно воздействует на породы, слагающие стенку скважины.

Егоровой Е.В. в её диссертации [43] была предложена рецептура высокоингибированного бурового раствора на основе талового пека (КЛСП). Данный реагент прошел апробацию на Астраханском газоконденсатном месторождении. В результате лабораторных, а также промышленных исследований был утвержден компонентный состав бурового раствора, который показан в таблице 10.

Таблица 10. Компонентный состав высокоингибированного бурового раствора на основе талового пека

№ п/п	Реагент	Назначение	Количество, кг/м <sup>3</sup>
1	Глинопорошок (ПББ, ПБВ, ПБС)	Структурообразователь	40-60
2	Барит	Утяжелитель	0-1200
3	NaOH (Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> )	Регулятор щелочности	1-5
4	КЛСП-Ингибитор	Ингибирование гидратации и диспергирования глинистых минералов, стабилизация бурового раствора	30-40
5	T-80 (дизельное топливо)	Пеногаситель	2-5

#### 1.4.2 Система ULTRADRIL

Данная разработка принадлежит компании MI SWACO. Система выступает в качестве альтернативы растворам на углеводородной основе, обладая при этом гораздо большей экологической безопасностью [44].

Три добавки специально разработаны для приготовления бурового раствора на водной основе.

ULTRADRIL является полиаминами, специально разработанными для уменьшения проникновения воды в базальное расстояние в кристаллических решетках глинистых пород (это расстояние между плоскостью в одном пакете и аналогичной плоскостью в другом пакете). Этот ингибитор может



быть добавлен непосредственно к раствору, без каких-либо побочных эффектов для вязкости или фильтрационных свойств. ULTRAHIB работает путем химического связывания с реакционноспособными центрами внутри структуры глинистых частиц, а затем стягивает их плотно вместе таким образом, что молекулы воды не могут проникать в пространство между элементарными пакетами.

ULTRACAP является инкапсулирующим полимером, предназначенным для эффективного устранения диспергирования глинистых пород. ULTRACAP ограничивает проникновение водных молекул в глинистые частицы путем построения мостов между пакетами в кристаллических решетках. С помощью ULTRACAP можно контролировать набухание глины с минимальным действием и уменьшить его влияние на изменение реологических свойств бурового раствора.

ULTRAFREE является смазывающей добавкой, предотвращающей сальникообразование, накопление выбуренного шлама на поверхности долота, компоновке низа бурильной колонны и бурильных трубах.

Таблица 11 – Состав системы Ultradril

Название	Назначение	Концентрация, кг/м <sup>3</sup>
Хлорид калия, KCl	Повышение плотности, ингибирование глинистых пород	100
ULTRAHIB	ингибитор сланцевых пород	30
ULTRACAP	Ингибитор диспергирования сланцев	10
ULTRAFREE	Смазывающая добавка, предотвращение сальникообразования	14,25
POLYPAC UL	Понизитель фильтрации	5 – 6
DUOVIS	Структурообразователь	3
Барит, BaSO <sub>4</sub>	Утяжелитель	115
Кальцинированная сода, Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Понизитель жесткости воды затворения	0,7
Каустическая сода, NaOH	Регулятор pH	1,4
FLOTROL	Понизитель фильтрации	2
Biosafe	Бактерицид	1,4

Система ULTRADRIL разрабатывается со специальным сочетанием компонентов, которые обеспечивают тройной подход ингибирования, чтобы

эффективно ингибировать наиболее реактивные глинистые породы и последовательно сохранить стабилизацию ствола скважины.

Таблица 2 – Степень набухания глинистой пробы, загруженной в ингибирующих системах на технической воде до нагрева (в %)

Время	1ч	2ч	18ч	24ч	48ч	72ч	96ч
ULTRADRIL	в технической воде до нагрева						
	0	0	0	3,7	3,7	3,7	3,7
	в морской воде до нагрева						
	0	0,36	5,45	7,64	8,0	8,0	8,0
	в морской воде после нагрева						
	1,45	2,18	7,27	7,27	7,64	7,64	7,64

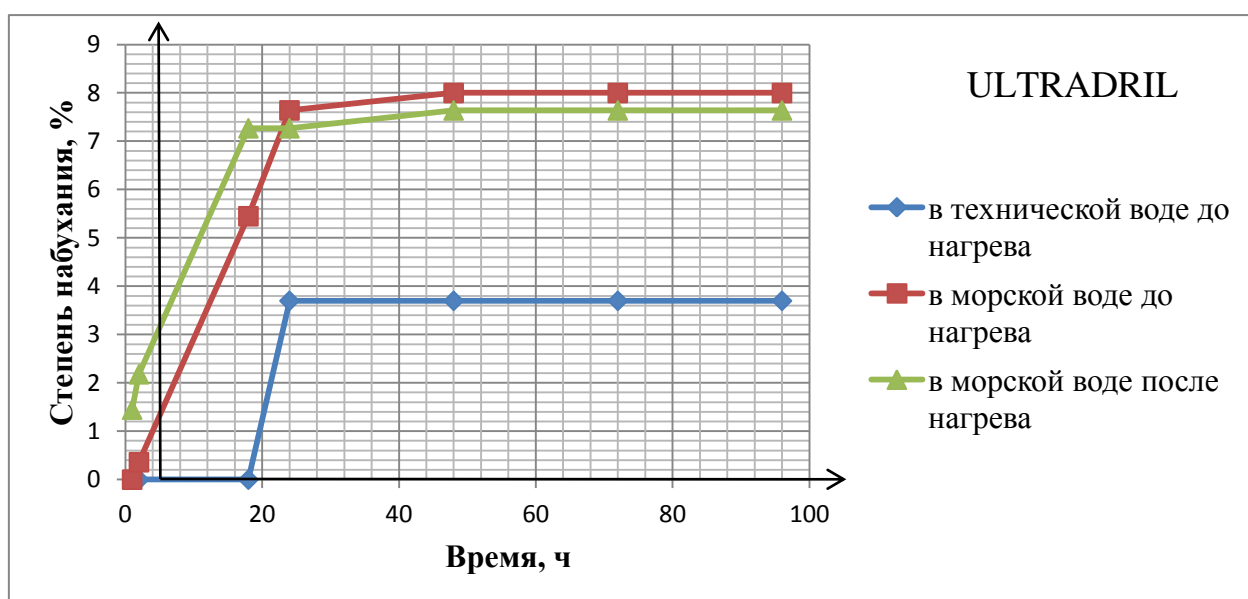


Рисунок 16 – Изменение набухаемости глинистого образца под действие системы Ultradril (в %)

### 1.4.3 Система GLYDRIL

Система GLYDRIL (MI SWACO) является развивающимся решением от традиционной системы KCl – ЧГПАА – гликоль, при замене ЧГПАА (частично гидролизованый полиакриламид, продукт компании MI SWACO) химическим веществом IDCAP D [45], система способна предотвращать засорение на вибрационных сетках сита, а также не вызывает резкий скачок реологических свойств. Кроме того, химреагент IDCAP D загрязняет окружающую среду в меньшей степени, чем ЧГПАА (так как ЧГПАА, как правило, имеет тенденцию осаждаться при уровне кальция более 800 мг / л).

Следовательно, повышается эффективность бурового раствора в случае, когда разбураются горные породы с высокой концентрацией кальция.

Таблица 3 – Компонентный состав системы KCl/GLYDRIL MC/IDCAP D

Химические реагенты	Концентрация кг/м <sup>3</sup>	Назначение
IDCAP D	10	Ингибиторы
GLYDRIL MC	45	
KCl	100	
Вода (пресная или морская)	1(л)	
Барит	100	Утяжелитель
Biosafe	3	Бактерицид
Каустическая сода (NaOH)	3	Регулятор pH
Кальцинированная сода (Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> )	0,8	Понизитель жесткости воды затворения
DUO-VIS	3	Регулятор реологических свойств, улучшение выноса шлама
MI PAC UL	10	Понизитель фильтрации
CaCO <sub>3</sub>	40	Утяжелитель и кольматант

Таблица 4 – Степень набухания глинистой пробы, загруженной в ингибирующих системах на технической воде до нагрева (в %)

Время	1ч	2ч	18ч	24ч	48ч	72ч	96ч
KCl/GLYDRIL MC/IDCAP D	в технической воде до нагрева						
	1,89	5,66	5,66	13,21	13,21	13,21	13,21
	в морской воде до нагрева						
	0,78	4,65	8,53	8,53	12,4	14,34	14,34
	в морской воде после нагрева						
	5,45	7,27	7,27	9,09	9,09	9,09	9,09

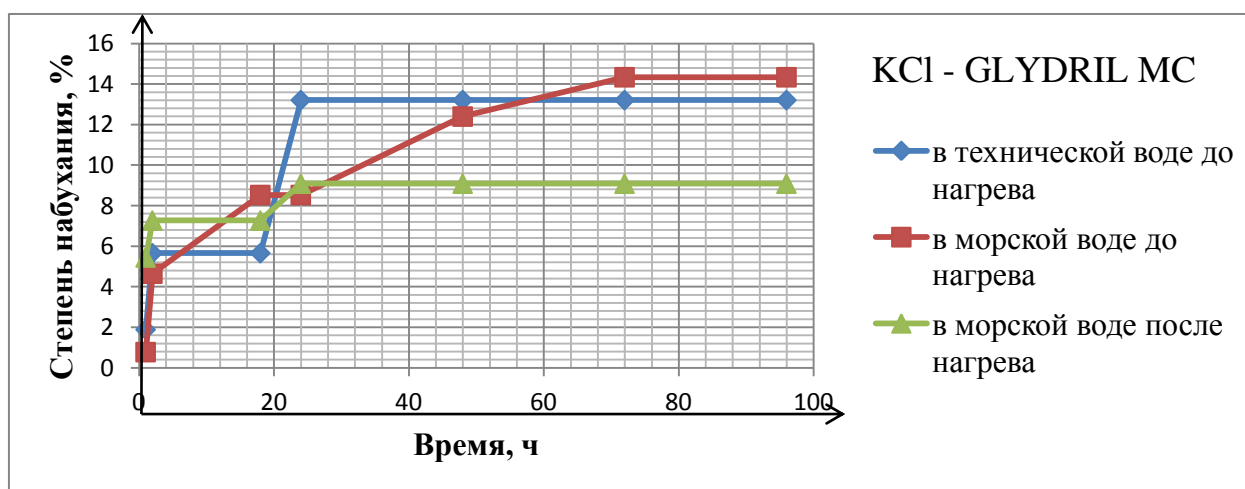


Рисунок 17 – Изменение набухаемости глинистого образца под действием системы Glydril (в %)

#### 1.4.4 Система КЛЛ/АКК/КСЛ/ПАГ

Алюмокалиевые квасцы (E522) —  $K Al(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$  применяется с целью повышения ингибирующей способности при вскрытии интервалов, сложенных высококоллоидальными глинистыми породами. Квасцы, вступая во взаимодействие с глинистой частицей, обволакивают её полупроницаемой мембраной, предотвращая гидратацию.

Таблица 5 – Компонентный состав системы КЛЛ/АКК/КСЛ/ ПАГ

Химические реагенты	Концентрация кг/м <sup>3</sup>	Назначение
КЛЛ	40	Контроль водоотдачи
Алюмокалиевые квасцы (АКК)	7	Ингибитор глинистых пород
Полиалкиленгликоль (ПАГ)	45	Ингибитор диспергирования глинистых пород
КСЛ	100	Ингибитор
Вода (пресная или морская)	1(л)	
Барит	100	Утяжелитель
Biosafe	3	Бактерицид
Кальцинированная сода (Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> )	0,8	Понизитель жесткости воды затворения
DV-PAS LV	20	Понизитель фильтрации
DV-HI VIS	3	Регулятор вязкости
КОН	15	Регулятор pH, источник ионов калия

В качестве полиалкиленгликолевого компонента система содержит ассоциативный бинарный продукт, состоящий из водорастворимого сополимера окиси этилена и окиси пропилена. При повышении температуры полиалкиленгликоли перестают растворяться в воде. Это приводит к образованию новой фазы, сгущающей суспензию, что в итоге оказывает положительный эффект на гидротранспорт выбуренного шлама. Данное свойство особенно полезно при бурении наклонных и горизонтальных участков скважины.

Таблица 6 – Степень набухания глинистой пробы, погруженной в ингибирующие системы на технической воде (в %)

Время	1ч	2ч	18ч	24ч	48ч	72ч	96ч
КЛЛ/АКК/КСИ/ ПАГ	в технической воде до нагрева						
	0	0	0	7,69	7,69	7,69	7,69
	в морской воде до нагрева						
	0	0	9,43	11,32	11,32	11,32	11,32
в морской воде после нагрева							
	7,69	7,69	7,69	7,69	9,62	9,62	9,62

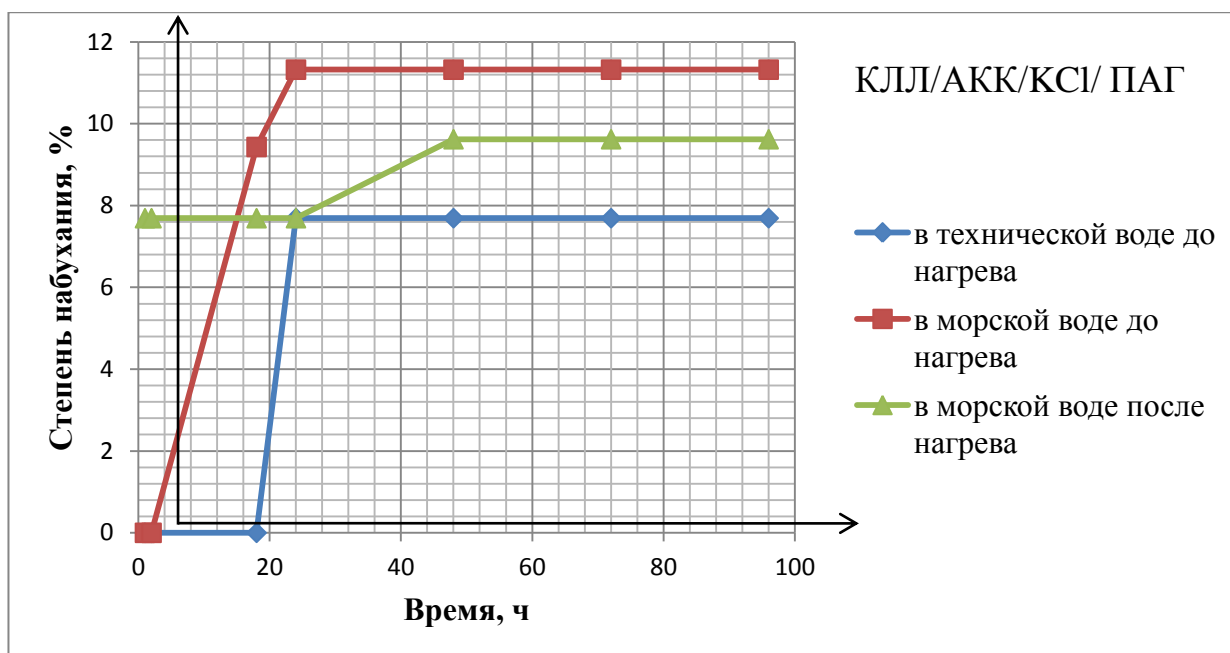


Рисунок 18 – Изменение набухаемости глинистого образца (в %)

#### 1.4.5 Система KLATROL

DV-KLATROL является смесью полиаминов и органических солей четвертичного порядка, способных полностью раствориться в воде. Ингибирующая способность DV-KLATROL основывается на усилении связей между глинистыми пакетами. Исходя из сильного сродства аминных комплексов (положительно заряженные) к активным отрицательным центрам на поверхностях элементарных пакетов, эти полиаминные радикалы или соли быстро адсорбируются на поверхности глинистых частиц и нейтрализуют все отрицательные заряды. Кроме того, ингибиторы с аминными группами действуют как поливалентные ионы в процессе ингибирования, тесно

связывая и усиливая связи между поверхностями в глинистых молекулах. Поэтому, даже если водные молекулы проникают в пространство между слоями и увлажняют глинистые молекулы, расстояние между пакетами не увеличивается, тем самым ограничивается набухание глин.

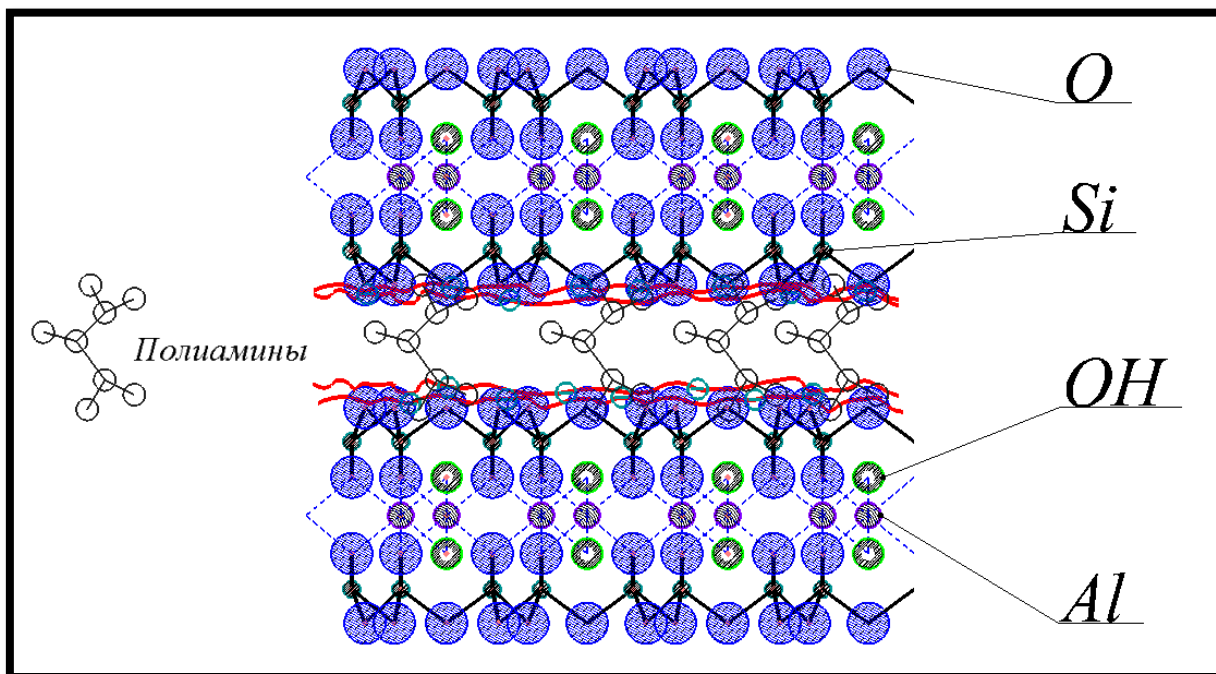


Рисунок 19 – Механизм проникновения ингибитора DV-KLATROL

DV-CAP LV является смесью сополимеров полиакриламидов короткой цепочки, которая ингибирует набухаемость по механизму замыкания. В отличие от полиакриламидов длинной цепочки с отрицательным зарядом, в DV-CAP LV преобладают полимеры с положительно заряженными центрами. Таким образом, они легко адсорбируются на поверхности глинистых минералов, полностью покрывают каждый глинистый слой в решетке и предотвращают проникание воды. Связь с глинистыми пакетами и степень взаимодействия положительных полимеров во много раз выше, чем отрицательно заряженных полимеров. Вследствие этого, глина мало насыщается водой.

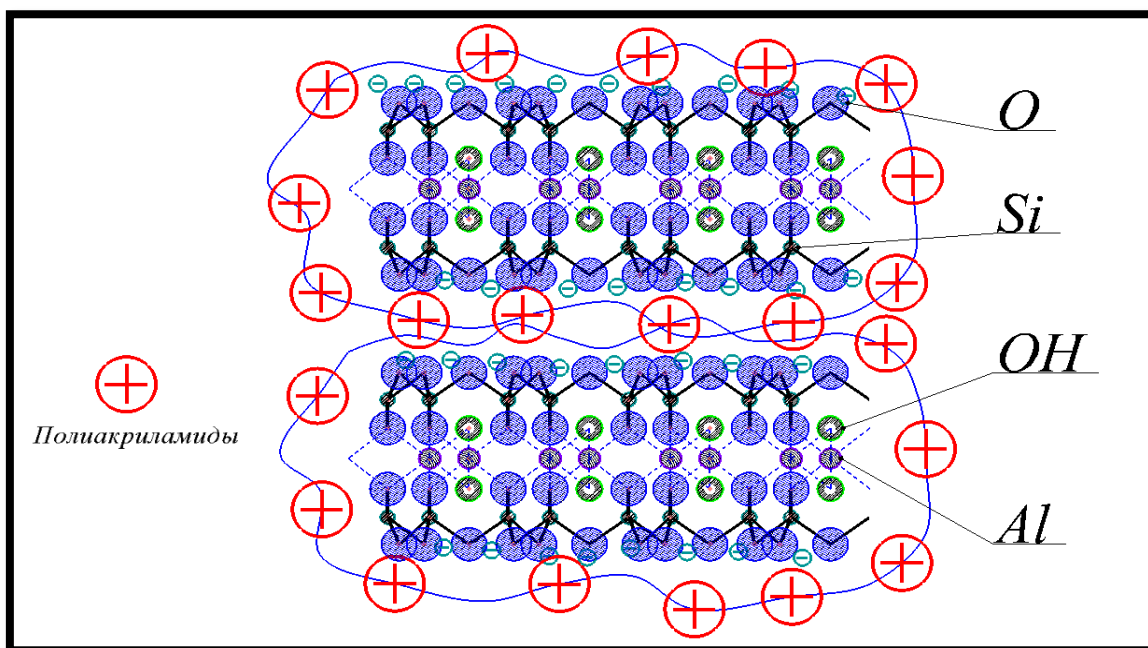


Рисунок 20 – Механизм проникновения DV-CAP LV

Таблица 7 – Компонентный состав системы КЛАТРОЛ

Химические реагенты	Концентрация кг/м <sup>3</sup>	Назначение
KCl	100	Ингибитор
DV-KLATROL	2,5 – 3	Ингибитор глинистых пород
DV-PAC LV	7 – 10	Ингибитор диспергирования глинистых пород
DV-CAP LV	7 – 12	Ингибитор
DV-HIVIS D	2 – 4,5	Регулятор вязкости
DV-KLASEAL	3 – 10	Стабилизатор
DV-FLO HT	3 – 6	Понизитель фильтрации
Кальцинированная сода (Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> )	0,5 – 1	Понизитель жесткости воды затворения
DV-CIDE/Biosafe	0,5 – 1	Бактерицид
DV-CARB F	10 – 20	Регулятор вязкости
Барит	100	Утяжелитель

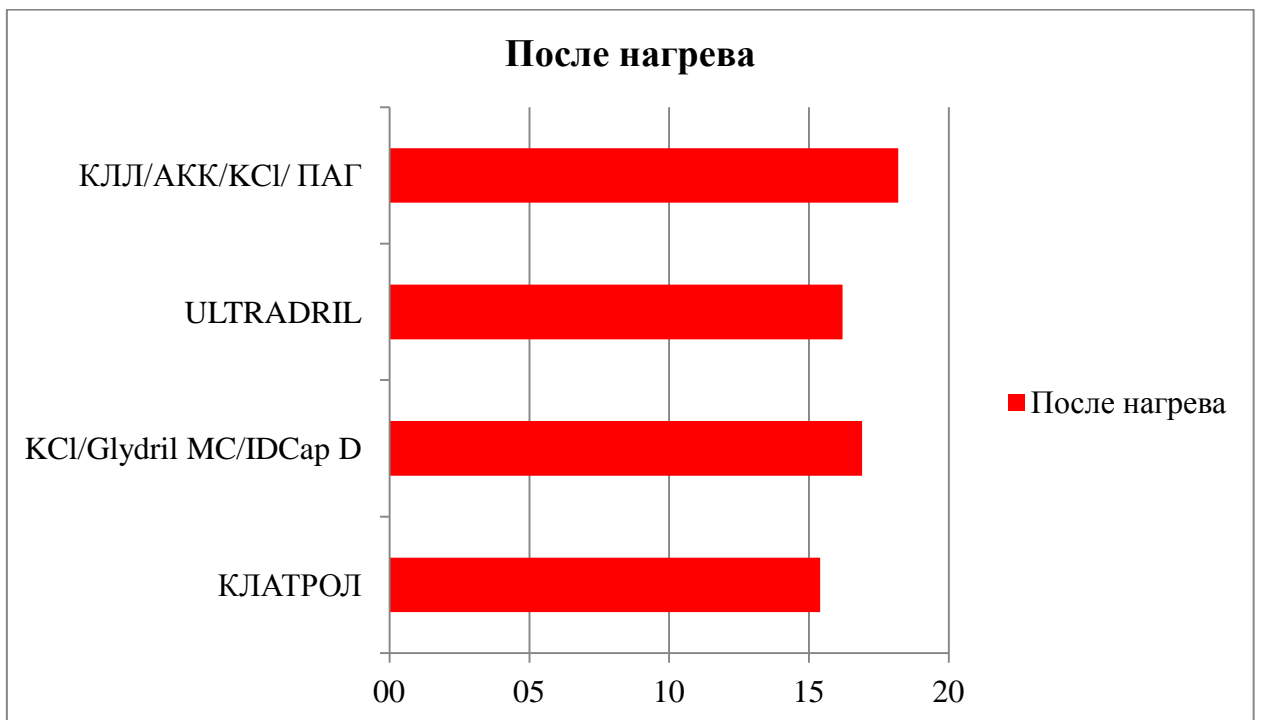
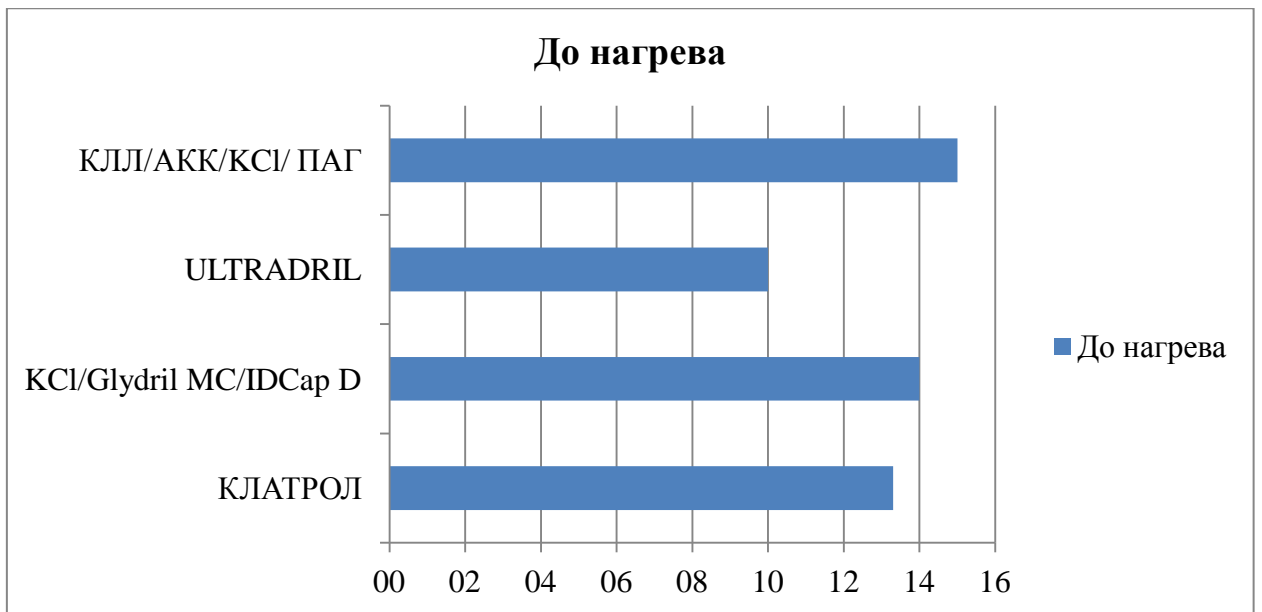


Рисунок 22 – Сравнение ингибирующей способности нескольких систем буровых растворов

Благодаря низкой молекулярной массе и короткой цепочке полимера, DV-CAP LV не приводит к резкому увеличению вязкости промывочной жидкости и не забивает ячейки на сетках вибросита. Следовательно, исключается засорение жидкости на вибрационном сите или другие проблемы, вызванные слишком высокой вязкостью раствора, в том числе непрокачиваемость промывочной жидкости.



## 2 Методы исследований

### 2.1 Методика измерения реологических параметров буровых растворов

Оборудование для исследований:

- весы электронные;
- вискозиметр ВБР – 2;
- вискозиметр OFITE 800;
- высокоскоростная мешалка;

1. При перемешивании в высокоскоростной мешалке (10000 об/мин) к  $(1000 \pm 1)$  см<sup>3</sup> воды в течение временного интервала 60 с прибавляют  $(0,5 \pm 0,01)$  г щелочи, а также другие реагенты (глина, полимеры, соли). Полимер должен добавляться вдали от шпинделя крыльчатки для минимизации пылеобразования.

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

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

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

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

6. Наливают раствор в чашку вискозиметра, поставляемую вместе с вискозиметром OFITE 800. Добавляют 2-3 капли пеногасителя «Пента 465» (если есть необходимость в удалении пены) и перемешивают лопаточкой,

разбивая пену на поверхности. Показания на шкале вискозиметра должно считываться при скорости вращения ротора 600 об/мин. до достижения постоянного значения. Показания должны считываться при температуре испытуемого раствора, равной  $(25 \pm 3) ^\circ\text{C}$ .

## 2.2 Оборудование для исследования реологических свойств буровых растворов

### 2.2.1 Определение условной вязкости с помощью воронки ВБР-2

Вискозимтер ВБР – 2, изображенный на рисунке 23, обладает следующими параметрами: постоянная вискозиметра (время истечения  $500 \text{ см}^3$  дистиллированной воды) при температуре  $(20 \pm 5) ^\circ\text{C}$  – 15 с. Абсолютная погрешность постоянной вискозиметра –  $\pm 0.5$ . Диаметр отверстия трубки вискозиметра – 5 мм. Длина трубки вискозиметра 100 мм. Вместимость при температуре  $20 ^\circ\text{C}$ , воронки вискозиметра –  $700 \text{ см}^3$ , кружки мерной –  $500 \text{ см}^3$ .



Рисунок 23 – Воронка ВБР – 2

Методика определения условной вязкости:

- держа воронку в вертикальном положении, закрывают пальцем отверстие снаружи;
- наливают через сетку, в воронку перемешанную пробу раствора до уровня сетки;
- убирают палец от отверстия и замеряют время истечения  $500 \text{ см}^3$ ;

- значение условной вязкости рассчитывают как среднеарифметическое из трех последовательных измерений, отличие между которыми не должно быть более 2 секунд.

После каждого использования вискозиметр промывают водой.

Калибровку воронки ВБР – 2 осуществляют по времени истечения чистой пресной воды ( $15 \pm 0,5$ ) с при  $21 \text{ }^{\circ}\text{C}$ .

### 2.2.2 Весы электронные Massa-K ВК-600.1

Весы лабораторные для измерения массы предметов, материалов, сыпучих и жидких веществ (рисунок 24).



Рисунок 24 – электронные весы Massa-K ВК-600.1

Общие характеристики:

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

Технические характеристики:

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

### **2.2.3 Вискозиметр OFITE 800**

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

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

Для сохранения постоянной скорости сдвига в условиях перепада напряжения и изменяющегося потока бурового раствора частота вращения (RPM, об/мин) двигателя вискозиметра непрерывно контролируется и автоматически настраивается электронным импульсным регулятором скорости OFITE. Имеется возможность выбора более высокой скорости перемешивания, причем с помощью специального переключателя частоту вращения можно изменять не останавливая двигатель. Прибор снабжен электронным блоком управления механическим приводом, что предоставляет в распоряжение инженеров по буровым растворам очень точный и универсальный инструмент (рисунок 25).

Технические характеристики:

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

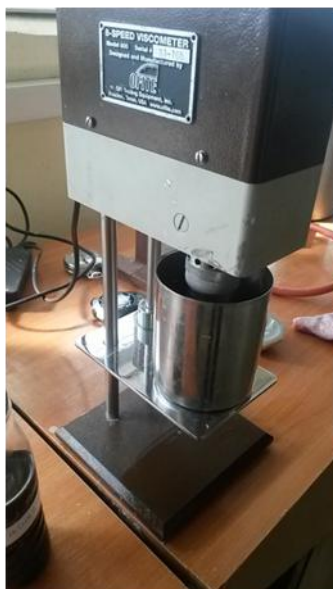


Рисунок 25 – вискозиметр OFITE 800

#### **2.2.4 Высокоскоростная мешалка**

Материал стакана выполнен из нержавеющей стали, что позволяет работать с любым видом жидкостей. Пригоден для профессионального и полупрофессионального использования. На рисунке 26 показан миксер, с закрепленным на нем контейнером.



Рисунок 26 – высокоскоростная мешалка

### **2.3 Методика определения фильтрации бурового раствора**

#### 1. Средства измерения:

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

#### 2. Проведение испытания.

Ячейку фильтр-пресса берут вверх дном (широким открытым концом вверх) и заполняют ее перемешанным буровым раствором, не доходя до верхнего края 0,25 дюйма (0,6 см). Затем накрывают сухим бумажным фильтром и закрывают крышкой; переворачивают собранный прибор вертикально и укрепляют в держателе. Помещают чистый сухой градуированный цилиндр под выходное отверстие и открывают впускной клапан. Создают в фильтрационной камере давление 100 фунтов/дюйм<sup>2</sup> (0,7 МПа) и фильтруют в течение 30 минут. Через 30 минут сбрасывают давление, закрывают впускной клапан и измеряют объем собранного фильтрата в мл.

#### **2.3.1 Оборудование для определения фильтрации бурового раствора**

Одной из важнейших характеристик бурового раствора являются его фильтрационные свойства и его способности формировать на стенке скважины тонкую, но при этом почти непроницаемую глиняную корку (рисунок 27).



Рисунок 27 - фильтр-пресс настольный

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

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

Американский Институт Нефти (API) рекомендует стандартное давление в ячейке  $100 \pm 1,0$  psi ( $690 \pm 6,9$  кПа) в пределах времени выполнения испытания от 30 секунд до 30 минут.

#### **2.4 Методика определения степени ингибирования бурового раствора**

Эксперименты проводятся в двух условиях: при комнатной и при повышенной температурах. Измерение уровня набухаемости производится с помощью прибора Swell Metter в течение 24 часов.

Пробный глинистый образец, приготовленный из кальциевого бентонита марки «Б», сжимается при давлении 40 МПа соответственно уровню сжатия породы на глубине 3500м. Это глубина верхнего Олигоцена, содержащего много активированных глин. Данная активированная глина обладает мощной способностью набухания, соответственно будет объективно отражать способность ингибирования исследуемых буровых растворов. Время контакта глинистого образца в буровом растворе составляет 24 часа при комнатной и повышенной температурах.



## 2.4.1 Устройство для измерения набухания

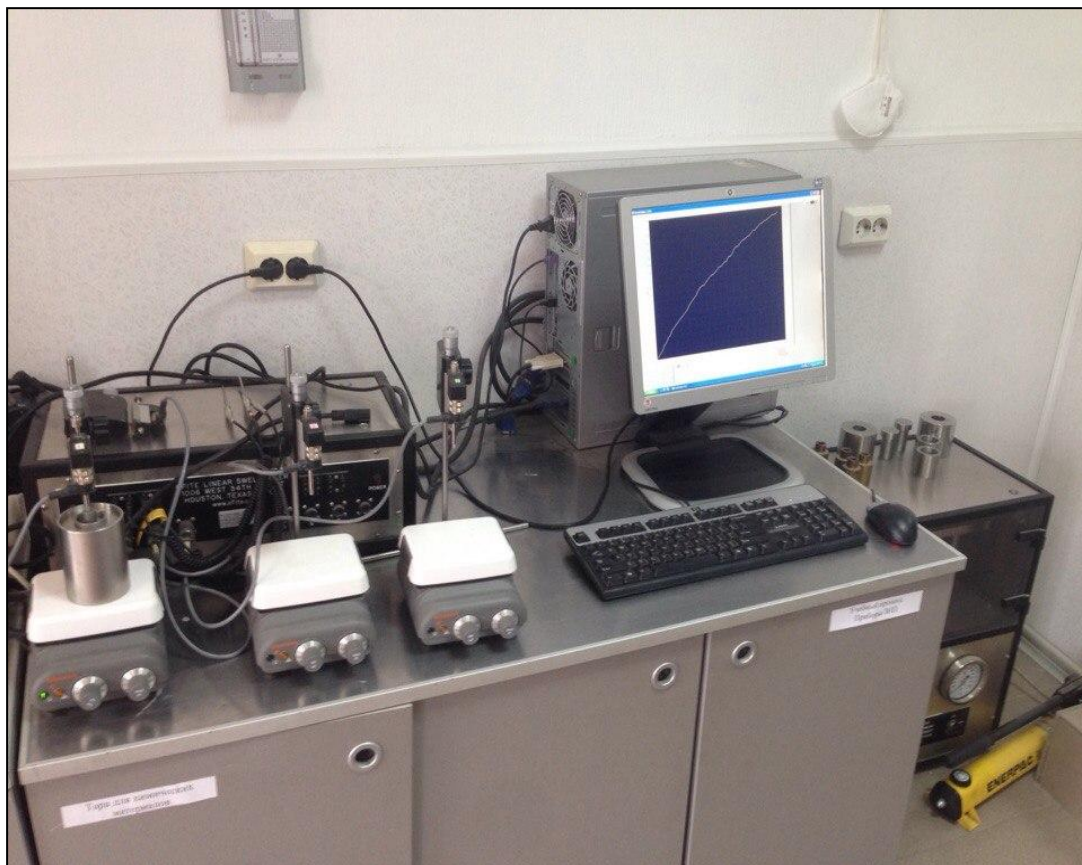


Рисунок 28 – Линейный Swell метр

Модель для измерения линейного набухания глины фирмы OFITE (LSM) - это прибор, используемый для определения гидратирования или дегидротирования аргиллитов путем измерения увеличения или уменьшения с течением времени линейных размеров реконструированного или цельного керна глинистого сланца. Испытание LSM проводится наряду с испытанием таймером капиллярной пропитки (CST) для определения рекомендуемой системы бурового раствора при бурении сложного участка пласта сложенного глинами и аргиллитами. Сначала проводится испытание CST для определения правильного ингибитора для глинистого сланца. Затем исследуются разные растворы. Результаты испытания отображаются в виде графиков, показывающих процент набухания в зависимости от времени набухания в минутах.

## **2.4.2 Эксплуатация прибора**

Система оснащена автоматической электронной измерительной системой. Четыре измерительные головки позволяют одновременно анализировать четыре керна. Данные измерений обрабатываются на ПК специальной программой, которая обеспечивая мгновенную регистрацию данных и вывод их на экран. Стандартная комплектация включает: измерительное устройство с четырьмя головками; компактом; программное обеспечение для сбора и графического отображения данных LSM. LSM позволяет подключить дополнительный блок с четырьмя головками к существующему измерительному блоку. Для этого не требуется ни дополнительные аппаратные средства, ни дополнительное программное обеспечение.

## **2.4.3 Программное обеспечение**

Изготовленное по техническим условиям заказчика программное обеспечение оснащено функцией регистрации данных в реальном времени и обновления файла данных. Константы, детали конфигурации, местоположения файла данных и другая информация загружается из меню. Программное обеспечение осуществляет сбор данных испытаний, количество которых может достигать восьми. Программа позволяет осуществлять одновременный просмотр любой комбинации данных текущего испытания.

### 3 Результаты экспериментальных исследований и их обсуждение

Экспериментальная часть магистерской диссертация была проведена в 3 этапа. В таблице 16 представлены исследуемые органические и неорганические ингибиторы буровых растворов.

Таблица 16 – Исследуемые реагенты

Производитель	Реагент
ОАО «Уралкалий»	KCl
ООО «Химпром»	CaCl <sub>2</sub>
ОАО «Уралкалий»	NaCl
	Праестол 2500
	Реасар
ООО «СХТ»	Поливиниламин
АО «НИИнефтепромхим»	СНПХ
ООО «Химпром»	Полигликоль
ПАО «Нижекамскнефтехим»	Оксаль Т66
ПАО «Нижекамскнефтехим»	Оксаль Т92

#### 3.1 Исследование набухания глинистых пород в мерных стаканах под действием солей и полимеров

В качестве ингибиторов использовались соли:

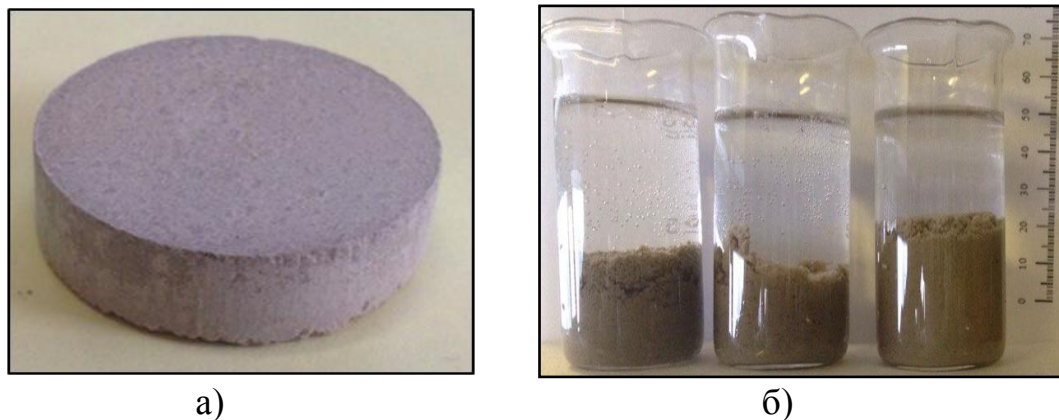
- KCl,
- CaCl<sub>2</sub>,

а также полимеры:

- Полиакриламид (Праестол 2500),
- Поливиниламин (опытный образец компании ООО «СХТ»),
- Полигликоль (смесь гликолей разной молекулярной массы).

Исследование ингибирующего эффекта данных реагентов проводилось в водных растворах. Также в качестве объекта исследования выступили спрессованные образцы глинопорошка ПБМБ (ООО «Бентонит Хакасии»). Глинистые образцы цилиндрической формы (рисунок 29 - а) получали в результате прессования модифицированного бентонита в компакторе OFITE под давлением 41 МПа на протяжении 30 минут. В качестве емкостей для проведения эксперимента использовались мерные

стаканы. В каждый из трех мерных стаканов помещались бентонитовые образцы, заполненные соответствующими ингибированными жидкостями. Для измерения увеличения пород применялась линейка и графический редактор MS Paint (рисунок 29 - б). Фиксация результатов набухания глины производилась при помощи камеры, установленной на штативе, каждые 30 минут.



а) Спрессованный глинистый образец; б) Образцы бентонита, погруженные в ингибированные жидкости

Рисунок 29 – Отображение экспериментальных результатов

Как было отмечено выше, специфичность действия ионов калия  $K^+$  обусловлена соотношением геометрических размеров гидратированного и негидратированного иона, межплоскостными расстояниями и размером гексагональных колец, образуемых кремнекислородными тетраэдрами элементарных пластин бентонита. Размер иона  $K^+$  в негидратированном состоянии равен 0,266 нм, а в гидратированном - 0,76 нм. Размер гексагонального кольца монтмориллонита составляет 0,28 нм, межплоскостное расстояние соответствует 0,96 нм. Это позволяет иону  $K^+$  свободно проникать в межплоскостное пространство и встраиваться в гексагональные кольца, связывая частицы между собой, уменьшая гидратацию и диспергирование. Однако в ходе эксперимента было отмечено, что соли, вступая во взаимодействие с бентонитом, наоборот проявляют каталитический эффект, увеличивая образец даже больше, чем вода (рисунок

30). Данный эффект вызван невозможностью проявления растворами солей осмотического эффекта ввиду того, что исследуемая глина не содержит фильтра в своих порах. Встраивание катионов калия имеет место быть, однако в текущем эксперименте играет незначительную роль. Изначально происходит насыщение глины жидкостью, её набухание, а так как раствор еще и обогащен катионами, его реакционная способность повышается. Как следствие, интенсивность гидратации глинистого образца тоже возрастает. Для того чтобы не допустить этот неблагоприятный эффект, в дальнейшем были утверждены соответствующие рецептуры буровых растворов, в которых вода была бы максимально «связана» химическими реагентами и глиной.

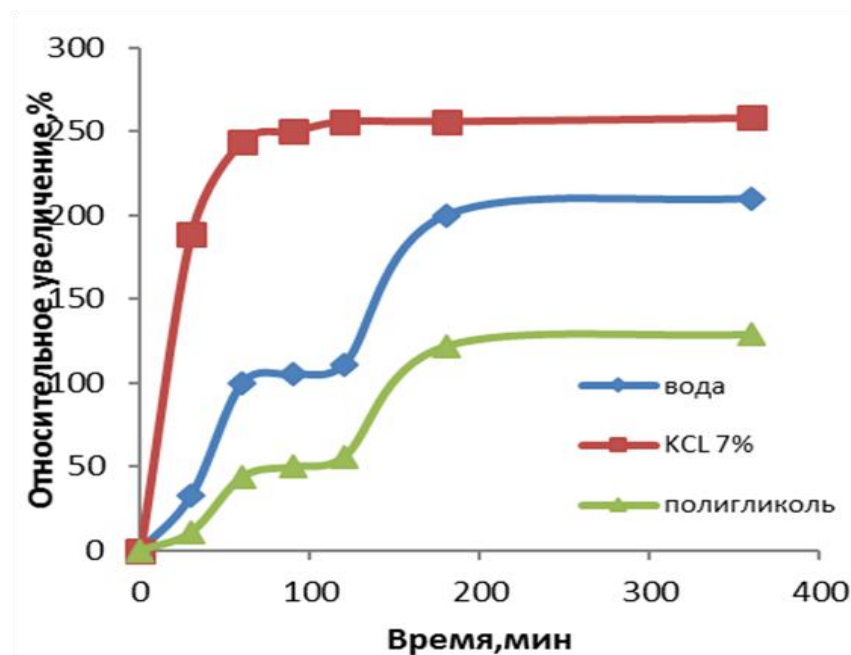


Рисунок 30 – Зависимость увеличения бентонита от времени в водном растворе

На основании проведенных исследований, отображенных на рисунке 31, также установлено, что отсутствует синергетический эффект от совместного применения полимеров и солей, что противоречит, например [31]. Данный результат можно списать на незначительность ингибирующего эффекта как анионных, так и нейтральных полимеров в 7% растворе хлорида калия.

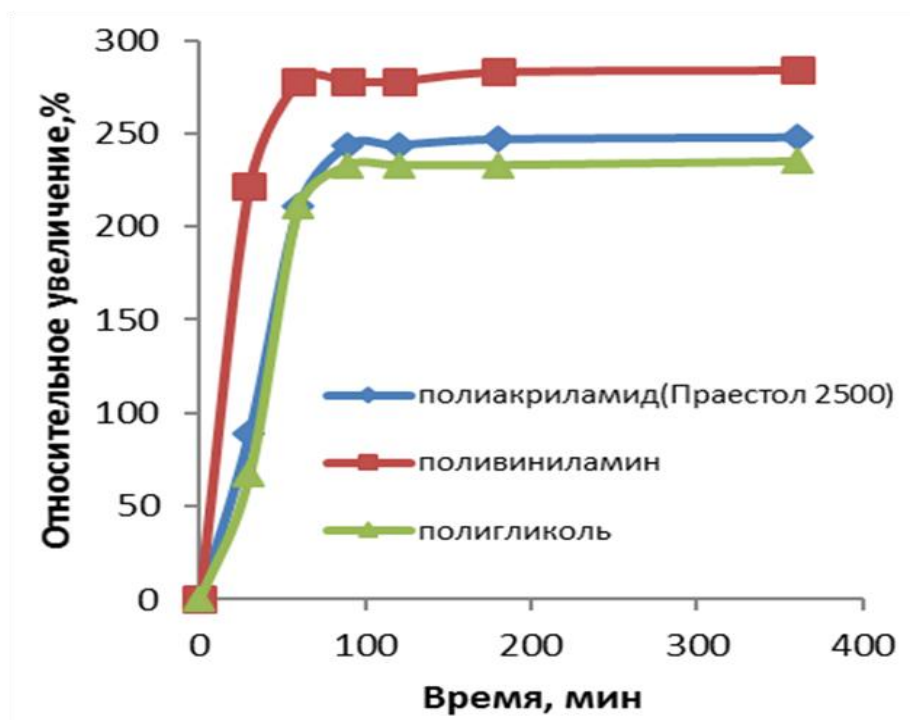


Рисунок 31 – Зависимость увеличения глинистой породы от времени в минерализованном растворе

Так как раствор смеси полигликолей проявил лучшие из исследуемых полимеров ингибирующие свойства, было проведено изучение влияния концентрации полигликоля на набухание глинистого материала, результаты представлены на рисунке 32.

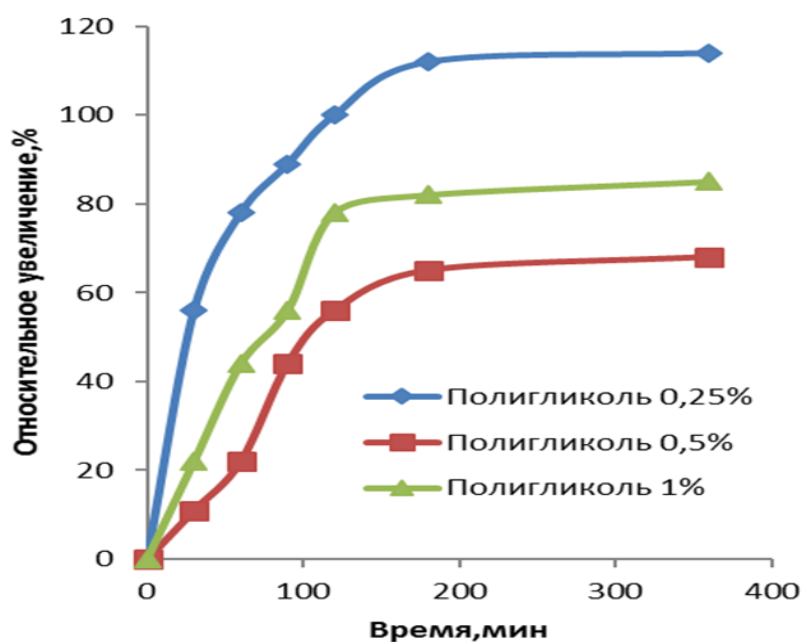


Рисунок 32 – Влияние концентрации полигликоля на относительное линейное увеличение глинистого образца

В соответствие с литературными данными [14], молекулы полигликоля способны нарушать водородную связь между молекулами воды и функциональными группами оксида кремния или оксида алюминия на поверхности глины. Предполагается, что гликолевая молекула, способная образовывать водородные связи, конкурирует с водой на глинистой поверхности, а также с водой, гидратирующей катионы.

### **3.2 Исследование ингибирующих свойств органических и неорганических реагентов полимерглинистого бурового раствора**

В настоящее время применяются как органические, так и неорганические химические реагенты, способные свести к минимуму взаимодействия в системе «глина-фильтрат». Они затрудняют проникновение молекул воды и эффективно уменьшают гидратацию глинистых минералов. Широкое распространение получили органические реагенты на основе частично гидролизованного полиакриламида, Полиакриламид образует полимерную пленку на поверхности глинистой частицы (инкапсулирующий эффект), а также уменьшает количество свободной воды в буровом растворе. Как было отмечено в предыдущей главе, неорганические соединения, в частности хлориды натрия и калия, широко используются для снижения проникновения воды в пространство между слоев глинистых минералов. Происходит это в результате адсорбции катионов на поверхности глины и осмотического давления. Осмотическое давление возникает в результате того, что промывочная жидкость обладает более высокой концентрацией катионов, нежели порода, стимулируя приток воды из породы в буровой раствор и, как следствие, уменьшая гидратацию породы [6].

Органические ингибиторы считаются относительно дорогими. По этой причине их обычно применяют в паре с неорганическими солями натрия и калия, при этом наблюдается синергетический эффект [14]. На данном этапе исследования в качестве ингибиторов набухания глин нами было

проведено сравнение эффективности различных неорганических солей и их смесей с органическими полимерами. Для испытания реагентов использовали модельный полимерглинистый раствор, который помимо ПБМБ (бентонитовый глинопорошок марки «Б») включает в себя также полианионную целлюлозу низкой вязкости (ПАЦ НВ). ПАЦ НВ была добавлена с целью придания необходимых структурных и фильтрационных свойств промывочной жидкости.

В качестве ингибиторов использовались следующие реагенты:

- KCl,
- NaCl,
- СНПХ,
- Частично гидролизованный полиакриламид (Реасар).

Глинистые образцы цилиндрической формы получали прессованием глины в компакторе OFITE. Линейную деформацию образцов определяли с помощью прибора ПКН-2, изображенного на рисунке 33.



Рисунок 33 – Прибор ПКН – 2



Фиксацию результатов набухания глины производили при помощи камеры, установленной на штативе, на протяжении 24 часов. Это позволило построить более детальную модель зависимости относительной линейной деформации глины от времени и представить её в графическом виде на рисунке 34.

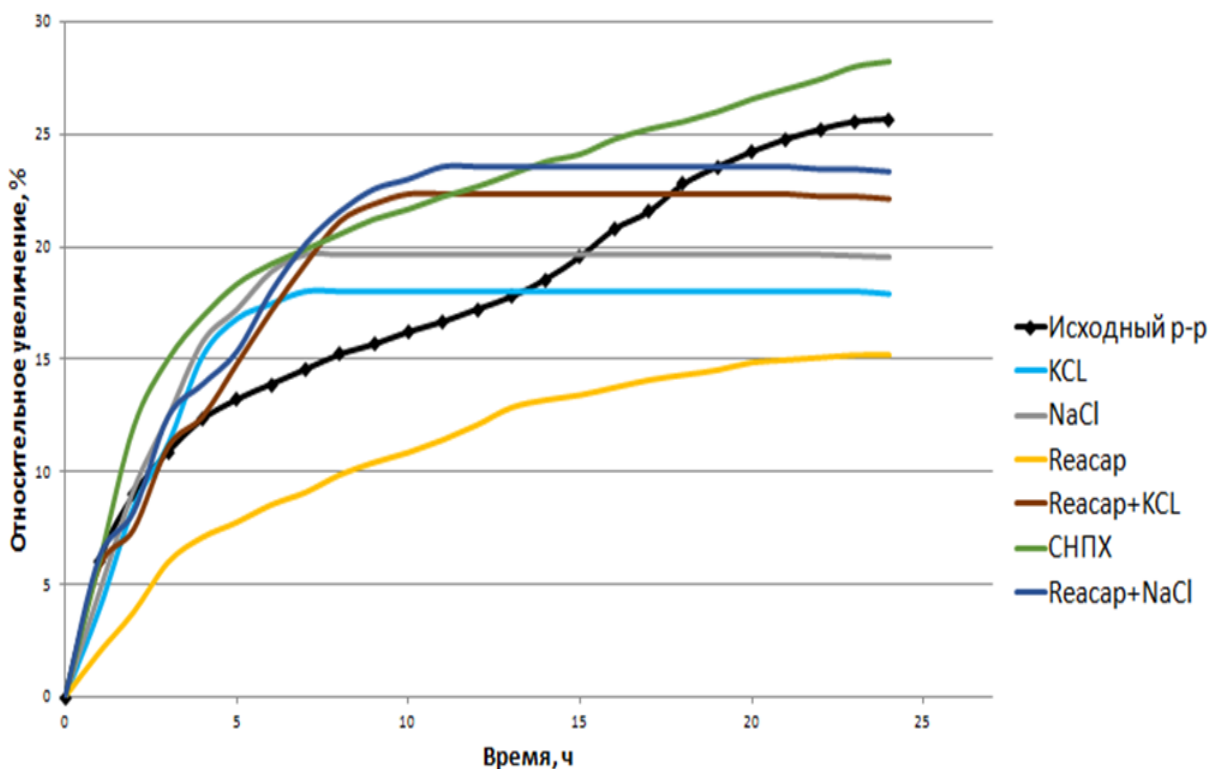


Рисунок 34 – Зависимость относительного линейного увеличения глинистых пород от времени

Так как ион дегидратированного калия плотно помещается в отверстие в слое глины, можно предположить, что он замедлит проникновение воды. Ионы дегидратированного натрия имеют меньшие по сравнению с калием размеры. В связи с этим они не настолько плотно встраиваются в межплоскостное пространство и не так эффективно смыкают края глинистой породы [6].

При исследовании солей наблюдается достаточно интенсивное всасывание воды глинистым образцом и его увеличение в начале эксперимента. Происходит это из-за того, что исследуемая глина не содержит в своих порах фильтрата. Это делает невозможным ингибирующее влияние

осмотического давления. Однако, так как модельный раствор в своем составе содержит полисахаридный реагент ПАЦ НВ и глину ПБМБ, часть воды, присутствующая в система, «связывается» и не может насыщать глинистый образец настолько же интенсивно, как в водном растворе. Данный эффект позволяет нам наблюдать адсорбционное ингибирование глины катионами  $\text{Na}^+$  и  $\text{K}^+$ . При использовании растворов, ненасыщенных солями, увеличение глинистого образца носит более плавный характер.

Наилучший ингибирующий эффект при добавлении в модельный полимерглинистый раствор продемонстрировал частично гидролизованный полиакриламид Реасар. Как было отмечено выше, связано это с тем, что механизм данного ингибитора основан на уменьшении количества несвязанной воды в буровом растворе и образовании полупроницаемой мембраны, препятствующей проникновению воды в глубокие слои глинистого образца. Следует отметить, что при добавлении ЧГПАА в модельную полимерглинистую систему, значительно возрастает её вязкость, достигая 120 секунд истечения из воронки ВБР – 2. Не было обнаружено синергетического эффекта от совместного применения органического реагента Реасар и неорганических солей  $\text{KCl}$  и  $\text{NaCl}$ . Органический реагент СНПХ ингибирующего эффекта не продемонстрировал, увеличив глинистый образец даже больше, чем исходный модельный раствор.

### **3.3 Исследование ингибирующих свойств гликолевых реагентов на тестере набухания глинистых сланцев в динамических условиях**

Проанализировав результаты предыдущих исследований, нами было решено сфокусировать внимание финальных экспериментов на гликолевых реагентах, один из которых – полигликоль – продемонстрировал значительный ингибирующий эффект еще на первом этапе испытаний. Также в качестве исследуемых ингибиторов выступили флотореагенты Оксаль Т – 66 и Оксаль Т – 92, которые являются диоксановыми спиртами.

Объекты исследования:

- Глинистые образцы ПБМБ, спрессованные в компакторе,
- Полимерглинистый, полимерглинистый минерализованный и биополимерный буровые растворы.

Рецептуры перечисленных промывочных систем представлены в таблицах 17 – 19.

Таблица 17 – Рецепттура полимерглинистого бурового раствора

Название компонента раствора	Концентрация % (масс.)
Вода	100,0
NaOH	0,05
ПБМБ	2,0
ПАЦ НВ	1,0

Таблица 18 – Рецепттура полимерглинистого минерализованного бурового раствора

Название компонента раствора	Концентрация реагента в буровом растворе, % (масс.)
Вода	100,0
NaOH	0,05
ПБМБ	2,0
NaCl	20,0
CaCl <sub>2</sub>	1,0
ПАЦ НВ	1,0

Таблица 19 – Рецептúra биополимерного бурового раствора

Название компонента раствора	Концентрация реагента в буровом растворе, % (масс.)
Вода	100,0
NaOH	0,05
KCL	8,0
Ксантан	0,4
ПАЦ НВ	1,0
Мраморная крошка	1,0

Концентрация вводимого исследуемого ингибитора составляла 1 % (масс).

Методика определения относительного линейного увеличения глинистого образца на тестере линейного набухания описана в главе 5.4. Основным преимуществом проведения экспериментов на swell – метре является создание динамических условий, т.е. имитации циркуляции бурового раствора. Это преимущество исключает возможную недостоверность получаемых данных в результате образования статической структуры промывочной жидкости. Также благодаря нагревательному элементу возможно варьирование температуры в ячейке прибора, что опять же приближает условия проведения эксперимента к аналогичным в скважине.

Реологические и фильтрационные свойства исходных буровых растворов, а также после добавления ингибиторов, представлены в таблицах 20 – 22

Таблица 20 – реологические и фильтрационные свойства полимерглинистого бурового раствора

Параметр	Исходный	Т – 66	Т – 92	Полигликоль
Динамическое напряжение сдвига $\tau_0$ , Па	15,0	12,0	14,0	15,0
Десятисекундное СНС $\theta_{10}$ , Па	2,0	2,0	3,0	3,0
Десятиминутное СНС $\theta_{600}$ , Па	4,0	4,0	6,0	3,0
Пластическая вязкость $\eta$ , сП	27,0	27,0	28,0	28,0
Условная вязкость УВ, с	53,0	54,0	55,0	57,0
Величина фильтратоотдачи, см <sup>3</sup> /30мин	12,0	9,4	10,5	11,0

Таблица 21 – реологические и фильтрационные свойства полимерглинистого минерализованного бурового раствора

Параметр	Исходный	Т – 66	Т – 92	Полигликоль
Динамическое напряжение сдвига $\tau_0$ , дПа	4,0	7,0	5,0	4,0
Десятисекундное СНС $\theta_{10}$ , Па	2,0	2,0	2,0	2,0
Десятиминутное СНС $\theta_{600}$ , Па	2,0	3,0	2,0	2,0
Пластическая вязкость $\eta$ , сП	15,0	19,0	16,0	17,0
Условная вязкость УВ, с	27,0	33,0	28,0	29,0
Величина фильтратоотдачи, см <sup>3</sup> /30мин	11,0	4,8	10,5	6,9

Таблица 22 – реологические и фильтрационные свойства биополимерного бурового раствора

Параметр	Исходный	Т – 66	Т – 92	Полигликоль
Динамическое напряжение сдвига $\tau_0$ , Па	30,0	33,0	32,0	33,0
Десятисекундное СНС $\theta_{10}$ , Па	9,0	8,0	8,0	6,0
Десятиминутное СНС $\theta_{600}$ , Па	12,0	11,0	10,0	8,0
Пластическая вязкость $\eta$ , сП	30,0	28,0	29,0	28,0
Условная вязкость УВ, с	92,0	90,0	91,0	89,0
Величина фильтратоотдачи, см <sup>3</sup> /30мин	12,5	10,8	11,0	11,5

Результаты экспериментов по определению относительного увеличения глинистых образцов ПБМБ представлены на рисунках 35 – 38.

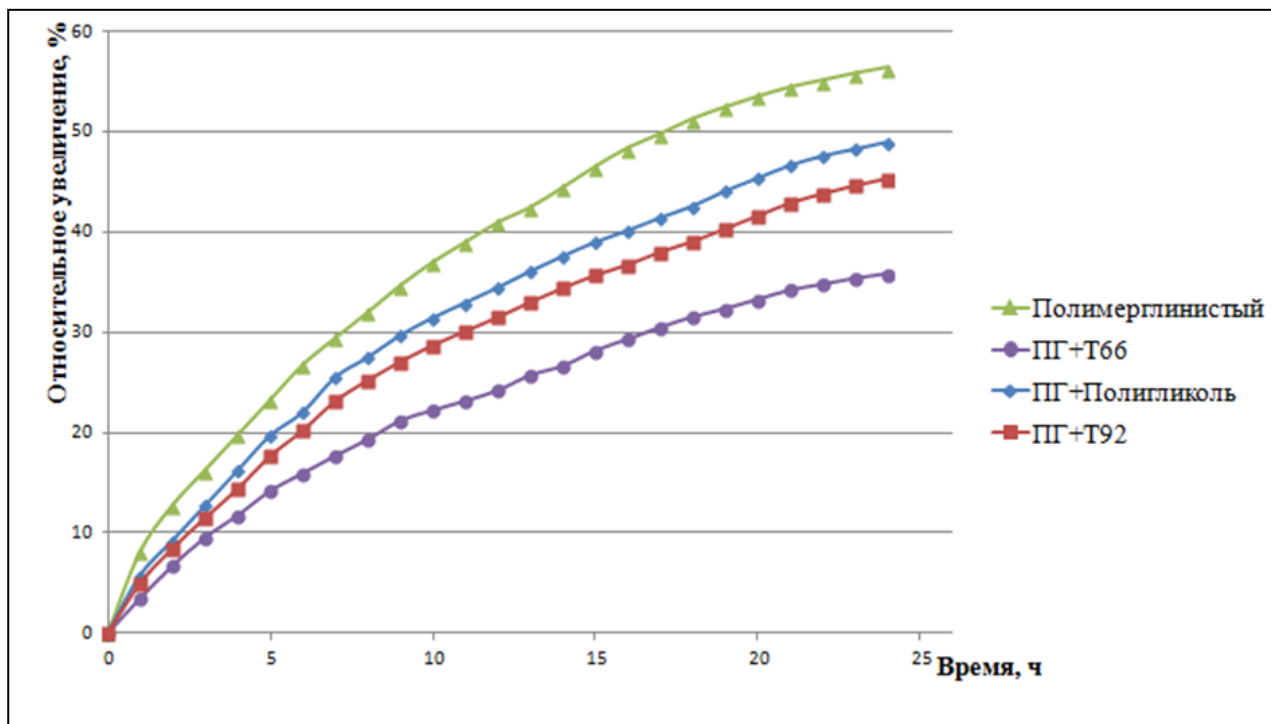


Рисунок 35 – Относительное линейное увеличение глинистого образца под действием полимерглинистого бурового раствора

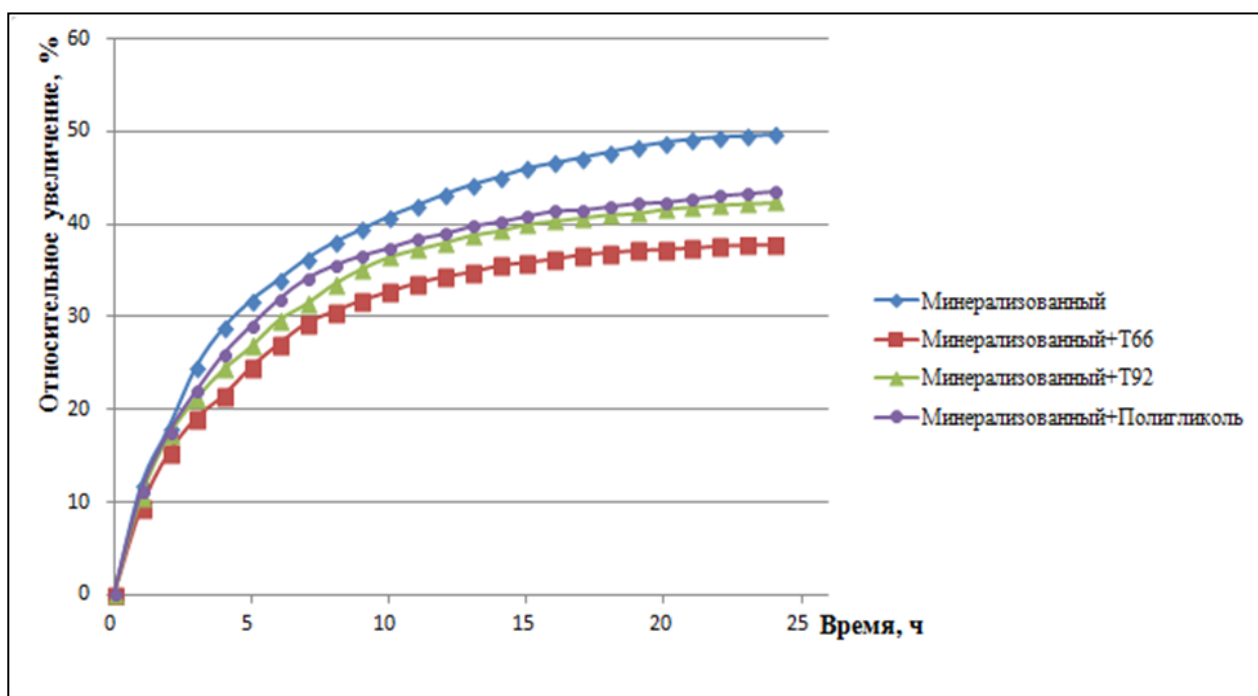


Рисунок 36 – Относительное линейное увеличение глинистого образца под действием минерализованного полимерглинистого бурового раствора

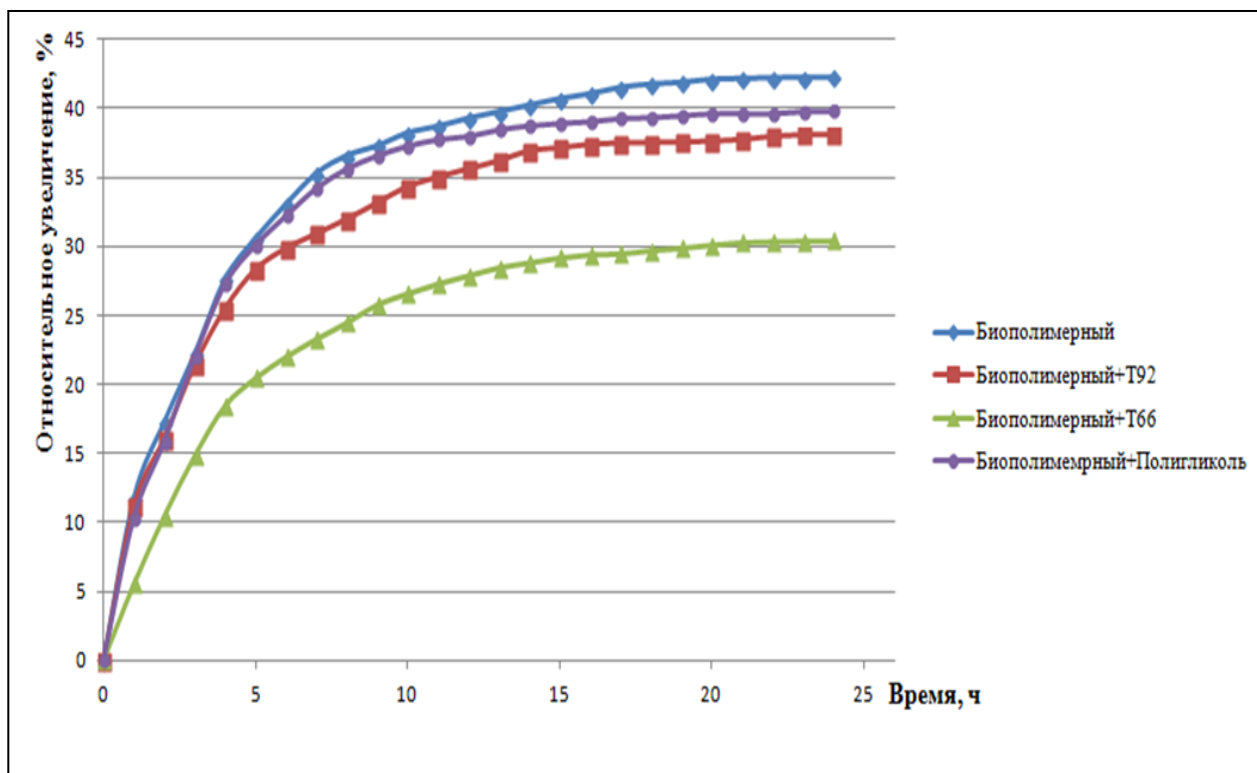


Рисунок 37 – Относительное линейное увеличение глинистого образца под действием биополимерного бурового раствора

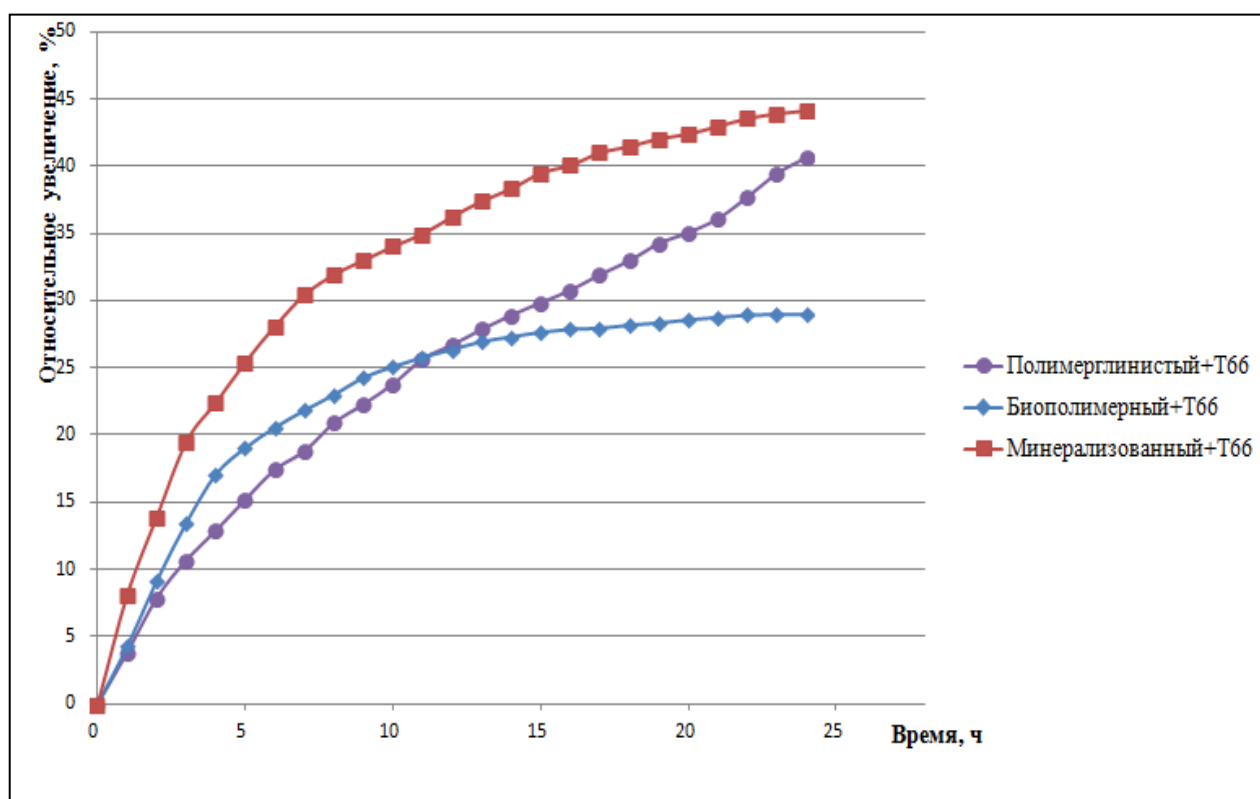


Рисунок 38 – Относительное линейное увеличение глинистого образца под действием ингибированных буровых растворов при температуре 60 °С

При добавлении во все типы исследуемых буровых растворов наилучшие результаты продемонстрировал Оксаль Т – 66. Данный флотореагент также значительно снизил фильтрацию рассматриваемых промывочных систем. То же можно сказать и о других ингибиторах: все они уменьшили количество свободной воды в растворах. Особенно отчетливо влияние полигликоля и оксаля Т – 66 в качестве понизителей фильтрации заметно в минерализованной системе. Принимая во внимание факт значительного снижения степени увеличения глинистых образцов можно сделать вывод, что ингибирующий эффект гликолевых реагентов, помимо адсорбционного взаимодействия с отрицательно заряженными поверхностями глинистых частиц, также основан на взаимодействии с водой, находящейся в буровом растворе.

Неоднозначно влияние гликолевых реагентов на реологический профиль промывочной жидкости: в совокупности с полимерглинистым раствором значения вязкостных параметров остались практически неизменными, в минерализованном немного возрасли, а в биополимерной системе наоборот снизились.

Одновременно с вышеизложенным можно заключить, что ингибирующее действие бурового раствора в значительной степени зависит от его реологических свойств. Биополимерная система, обладая наибольшими значениями условной и пластической вязкости, статического и динамического напряжения сдвига, продемонстрировала наилучший эффект по стабилизации глинистого образца.

При увеличении температуры в экспериментальной ячейке до 60 °С полимерглинистый и минерализованный растворы ухудшили свой ингибирующий потенциал примерно на 5%, в то время как биополимерный раствор показал идентичный результат по сравнению с экспериментом, проведенном при комнатной температуре, что свидетельствует о его повышенной термоустойчивости.



## **4 Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение**

### **Экономическое обоснование разработки ингибированного бурового раствора на основе гликолевых реагентов**

Магистерская диссертация направлена на исследование влияния органических и неорганических ингибиторов буровых растворов, однако в процессе работы основной упор был сделан на изучение гликолевых органических реагентов. В данной главе отражены и проведены расчеты всех видов расходов, направленных на проведение научного исследования и разработки ингибированного гликолевого бурового раствора.

Затраты на выполнение научно-исследовательского проекта включают в себя следующие элементы:

- затраты на приобретение химических реагентов;
- затраты на специальное измерительное оборудование;
- затраты на оплату труда;
- затраты на страховые взносы;
- накладные расходы.

#### **4.1 Расчет материальных затрат НТИ**

Величина расходов, затраченных на приобретение реагентов, используемых, непосредственно, в разработке ингибированного бурового раствора, рассчитывается по формуле:

$$Z_M = (1 + k_t) \cdot \sum_{i=1}^m C_i \cdot N_{\text{расх}i} ; \quad (1)$$

где:  $m$  – количество видов материальных ресурсов, потребляемых при выполнении научного исследования;

$N_{\text{расх}i}$  – количество материальных ресурсов  $i$ -го вида, планируемых к использованию при выполнении научного исследования (шт.);

$C_i$  – цена приобретения единицы  $i$ -го вида потребляемых материальных ресурсов (руб./шт.);

$k_T$  – коэффициент, учитывающий транспортно-заготовительные расходы

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

Все рассчитанные материальные затраты, необходимые для разработки ингибированного бурового раствора, представлены в таблице 4.1.

Таблица 4.1 – Рассчитанные материальные затраты, необходимые для разработки ингибированного бурового раствора

<i>Наименование</i>	<i>Ед. изм.</i>	<i>Кол-во</i>	<i>Цена, руб.</i>
Полигликоль	Кг	1	150
Оксаль Т-66	Кг	1	98
Оксаль Т-92	Кг	1	98
РАС LV	Кг	1	280
ПБМБ	Кг	1	10
KCL	Кг	3	189
NaCL	Кг	3	300
NaOH	Кг	0,5	75
Ксантановая смола	Кг	1	240
Мраморная крошка	Кг	2	100
Суммарная стоимость			1540
Итого, с учетом транспортных расходов (15% от суммарной стоимости материалов)			1771

Таким образом, стоимость приобретения реагентов для приготовления ингибированного бурового раствора по расчетам составила 1771 руб. = 1,77 тыс. руб.

#### **4.2 Расчет затрат на специальные оборудования и компоненты для проведения научных исследования и экспериментальных работ**

Для проведения экспериментов, направленных на измерение реологических, фильтрационных и ингибирующих свойств разрабатываемого бурового раствора, требуется следующее оборудование:

- Вискозиметр OFITE – 9000;
- Настольный фильтр – пресс OFITE;

- Воронка Марша;
- Тестер линейного набухания OFITE;
- Мешалка с верхним приводом;
- Электронные весы.

За исключением стоимости спецоборудования необходимо учитывать затраты на его доставку, которые принимаются равными 15% от его цены.

Стоимость всего перечня оборудования, которое необходимо для приготовления и измерения свойств бурового раствора, представлена в таблице 4.2.

Таблица 4.2 – Стоимость оборудования

Наименование	Кол-во	Цена единицы оборудования, руб.
1	2	3
Вискозиметр OFITE – 9000	1	450000
Настольный фильтр – пресс OFITE	1	80000
Воронка Марша	1	50000
Тестер линейного набухания с компактором OFITE	1	2500000
Мешалка с верхним приводом	1	40000
Электронные весы	1	20000
Суммарная стоимость		3140000
Итого, с учетом транспортных расходов (15% от суммарной стоимости материалов)		3611000

$$З_d = 3611000 \text{ руб.} = 3611 \text{ тыс. руб.}$$

#### 4.3 Затраты по основной заработной плате

Время, отведенное на проведение научно – технического исследования, представлено в таблице 4.3.

Таблица 4.3 – Продолжительность работ, выполняемых научно-техническим персоналом

Показатели рабочего времени		Руководитель	Инженер	Лаборант
1		2	3	4
Календарное число дней	с 01.01 по 31.05 2017 г.	152		
Количество нерабочих дней - выходные и праздничные дни	с 01.01 по 31.05 2017 г.	36		56

Продолжительность работ, выполняемых научно-техническим работником в период с 01.01.2017 по 31.05.2017 г., раб. дн.	116	96	96
---	-----	----	----

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

Месячный должностной оклад работника:

$$Z_m = Z_{tc} \cdot (1 + k_{пр} + k_d) \cdot k_p \quad (2)$$

где:  $Z_{tc}$  – заработная плата по тарифной ставке, руб.;

$k_{пр}$  – премиальный коэффициент, равный 0,3;

$k_d$  – коэффициент доплат и надбавок составляет примерно 0,2;

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

Таблица 4.4 – Рассчитанные должностные месячные оклады

Исполнители	Разряд	$k_t$	$Z_{tc}$ , руб.	$Z_m$ , руб.
Руководитель	4	2,18	13080	25500
Инженер	3	1,68	10080	19700
Лаборант	1	1	6000	11700

Среднедневная заработная плата рассчитывается по формуле:

$$Z_{дн} = \frac{Z_m \cdot M}{F_d} \quad (3)$$

где:  $Z_m$  – месячный должностной оклад работника, руб. (таблица 5);

$M$  – количество месяцев работы без отпуска в течение года:

при отпуске в 24 раб. дня  $M = 11,2$  месяца, 5-дневная неделя;

при отпуске в 48 раб. дней  $M = 10,4$  месяца, 6-дневная неделя;

$F_d$  – действительный годовой фонд рабочего времени научно-технического персонала, раб. дн. (таблица 4.4).

Годовой фонд рабочего времени научно – технического персонала представлен в таблице 4.5.

Таблица 4.5 – Годовой фонд рабочего времени научно-технического персонала в 2016 г.

Показатели рабочего времени	Руководитель	Инженер	Лаборант
-----------------------------	--------------	---------	----------

1	2	3	4
Календарное число дней	365		
Количество нерабочих дней - выходные и праздничные дни	98	118	118
Потери рабочего времени, дни - отпуск - невыходы по болезни	48 16	24 18	24 10
Действительный годовой фонд рабочего времени, дни	203	205	213

Произведя расчет по формуле 3 с учетом годового фонда рабочего времени, получим среднедневную заработную плату для каждого рабочего (таблица 4.6).

Таблица 4.6 – Среднедневная заработная плата для научно-технического персонала

Исполнитель	Руководитель	Инженер	Лаборант
Среднедневная ЗП, руб.	1307	1074	615

Основная заработная плата рассчитывается по следующей формуле:

$$Z_{\text{осн}} = Z_{\text{дн}} \cdot T_p \quad (4)$$

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

$T_p$  – продолжительность работ, выполняемых научно-техническим работником, раб. дн. (таблица 4.3);

$Z_{\text{дн}}$  – среднедневная заработная плата работника, руб. (таблица 4.6).

Произведя расчет по формуле 4 с учетом продолжительности работ для каждого научно-технического работника, получим основную заработную плату работника за период с 01.01.2017 по 31.05.2017 г. (таблица 4.7).

Таблица 4.7 – Основная заработная плата для научно-технического персонала за период с 01.01.2017 по 31.05.2017 г

Исполнитель	Руководитель	Инженер	Лаборант
Основная ЗП, руб.	151612	103104	59040

Общие затраты на основную заработную плату научно-технического персонала, непосредственно участвующего в проводимых работах, составляют 313756 руб. (триста тринадцать тысяч семьсот пятьдесят шесть рублей).

#### 4.4 Затраты на единоразовые выплаты в связи со сдачей этапа

В результате работы были понесены затраты на единовременные выплаты работникам денежных средств в связи со сдачей этапа. Следовательно, при расчете затрат на проведение опытно-конструкторской работы необходимо их учесть. Результаты затрат на единовременные выплаты в связи со сдачей этапа, представлены в таблице 4.8.

Таблица 4.8 – Суммы единовременных выплат

Исполнитель	Сумма выплаты, руб.
Руководитель	100 000
Инженер	100 000
Лаборант	60 000

#### 4.5 Отчисления в государственные внебюджетные фонды

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

Величина отчислений во внебюджетные фонды определяется исходя из следующей формулы:

$$З_{\text{внеб}} = k_{\text{внеб}} \cdot (З_{\text{осн}} + З_{\text{доп}}) \quad (5)$$

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

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

Таблица 4.9 – Размер обязательных отчислений страховых взносов

Вид затрат	Руководитель	Инженер	Лаборант
Основная ЗП, руб.	151612	103104	59040
Единоразовые выплаты, руб.	100 000	100 000	60 000
Размер страховых взносов, руб.	75986,8	61337,4	35950,1
Суммарные страховые взносы для всего персонала составили			173274,3

#### 4.6 Накладные расходы

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

$$Z_{\text{накл}} = k_{\text{нр}} \cdot \sum_5^1 Z_i \quad (6)$$

где:  $k_{\text{нр}}$  – коэффициент, учитывающий накладные расходы.

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

$$Z_{\text{накл}} = 0,16 \times (1,77 + 3611 + 313,76 + 260 + 173,27) = 697,57 \text{ тыс. руб.}$$

#### 4.7 Формирование бюджета научно-исследовательского проекта

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

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

Таблица 4.10 – Перечень работ и их стоимость, относящихся к НТИ

Наименование статьи	Сумма, тыс. руб.	Примечание
1. Материальные затраты НТИ	1,77	Пункт 4.1
2. Затраты на специальные оборудования и компоненты	3611	Пункт 4.2
3. Затраты по основной заработной плате	313,76	Пункт 4.3
4. Затраты по дополнительной заработной плате	260	Пункт 4.4
5. Отчисления во внебюджетные фонды	173,27	Пункт 4.5
6. Накладные расходы (16% от суммы расходов, рассчитанных в пунктах 4.1 – 4.5)	697,57	Пункт 4.6
7. Итоговая величина затрат	5057,37	Сумма ст. 1-6

Бюджетный фонд, сформированный для проведения научно-исследовательской работы по разработке ингибированного бурового раствора, составил 5057,37 тыс. руб.



## **5 Социальная ответственность**

Социальная ответственность – ответственность перед людьми и данными им обещаниями (обязательствами) когда организация учитывает интересы коллектива и общества, возлагая на себя ответственность за влияние их деятельности на заказчиков, поставщиков, работников, акционеров. Основными законодательными актами по охране труда являются Конституция России, Основы законодательства и др. В этих документах отражены правовые вопросы охраны труда и здоровья трудящихся. На основании вышеперечисленных источников, а также исходя из соответствующих правил безопасности и норм производственной санитарии в данном проекте, разрабатываются основные мероприятия по созданию безопасных условий работы операторов при интерпретации результатов гидродинамических исследований нефтяных скважин.

### **5.1 Производственная безопасность**

Человек подвергается воздействию опасностей и в своей трудовой деятельности. Эта деятельность осуществляется в пространстве, называемом производственной средой. В условиях производства на человека в основном действуют техногенные, т.е. связанные с техникой, опасности, которые принято называть опасными и вредными производственными факторами.

Опасным производственным фактором (ОПФ) называется такой производственный фактор, воздействие которого на работающего в определенных условиях приводит к травме или к другому внезапному резкому ухудшению здоровья. Травма – это повреждение тканей организма и нарушение его функций внешним воздействием. Травма является результатом несчастного случая на производстве, под которым понимают случай воздействия опасного производственного фактора на работающего при выполнении им трудовых обязанностей или заданий руководителя работ.

Вредным производственным фактором (ВПФ) называется такой производственный фактор, воздействие которого на работающего в

определенных условиях приводит к заболеванию или снижению трудоспособности. Заболевания, возникающие под действием вредных производственных факторов, называются профессиональными.

К опасным производственным факторам следует отнести, например:

- электрический ток определенной силы;
- раскаленные предметы;
- возможность падения с высоты самого работающего либо различных деталей и предметов;
- оборудование, работающее под давлением выше атмосферного, и т.д.

К вредным производственным факторам относятся:

- неблагоприятные метеорологические условия;
- запыленность и загазованность воздушной среды;
- воздействие шума, инфра- и ультразвука, вибрации;
- наличие электромагнитных полей, лазерного и ионизирующих излучений и др.

Все опасные и вредные производственные факторы в соответствии с ГОСТ 12.0.003-74 подразделяются на физические, химические, биологические и психофизиологические [47].

### **5.1.1 Анализ вредных производственных факторов и обоснование мероприятий по их устранению**

#### **Вредные вещества**

По степени воздействия на организм вредные вещества подразделяют на четыре класса опасности:

- 1-й – вещества чрезвычайно опасные;
- 2-й – вещества высокоопасные;
- 3-й – вещества умеренно опасные;
- 4-й – вещества малоопасные.

Класс опасности вредных веществ устанавливают в зависимости от норм и показателей, указанных в таблице 5.1.

Таблица 5.1 – Класс опасности вредных веществ в зависимости от норм и показателей

Наименование показателей	Норма для класса опасности			
	1-го	2-го	3-го	4-го
Предельно допустимая концентрация (ПДК) вредных веществ в воздухе рабочей зоны, мг/м <sup>3</sup>	Менее 0,1	0,1-1,0	1,1-10,0	Более 10,0
Средняя смертельная доза при введении в желудок, мг/кг	Менее 15	15-150	151-5000	Более 5000
Средняя смертельная доза при нанесении на кожу, мг/кг	Менее 100	100-500	501-2500	Более 2500
Средняя смертельная концентрация в воздухе, мг/м <sup>3</sup>	Менее 500	500-5000	5001-50000	Более 50000
Коэффициент возможности ингаляционного отравления (КВИО)	Более 300	300-30	29-3	Менее 3
Зона острого действия	Менее 6,0	6,0-18,0	18,1-54,0	Более 54,0
Зона хронического действия	Более 10,0	10,0-5,0	4,9-2,5	Менее 2,5

В таблице 5.2 представлены некоторые вредные вещества, использованные при проведении исследования, и их предельно допустимые концентрации (ПДК) в воздухе рабочей зоне.

Таблица 5.2 – предельно допустимые концентрации (ПДК) вредных веществ в воздухе рабочей зоне [55]

№	Наименование вещества	Величина ПДК, мг/м <sup>3</sup>	Класс опасности
1	Полианионная целлюлоза	10	4
2	Полигликоли	5	3
3	Натрий хлорид	5	3
4	Калий хлорид	5	3
5	Глина	-/8	4
6	Моющее синтетическое средство	5	3
7	Гидроксид натрия	0,5	2

На предприятиях, производственная деятельность которых связана с вредными веществами, должны быть:

- разработаны нормативно-технические документы по безопасности труда при производстве, применении и хранении вредных веществ;
- выполнены комплексы организационно-технических, санитарно-гигиенических и медико-биологических мероприятий.

Мероприятия по обеспечению безопасности труда при контакте с вредными веществами должны предусматривать:

- замену вредных веществ в производстве наименее вредными, сухих способов переработки пылящих материалов – мокрыми;
- выпуск конечных продуктов вне пылящих форм;
- замену пламенного нагрева электрическим, твердого и жидкого топлива – газообразным;
- ограничение содержания примесей вредных веществ в исходных и конечных продуктах;
- применение прогрессивной технологии производства (замкнутый цикл, автоматизация, комплексная механизация, дистанционное управление, непрерывность процессов производства, автоматический контроль процессов и операций), исключающей контакт человека с вредными веществами;
- выбор соответствующего производственного оборудования и коммуникаций, не допускающих выделения вредных веществ в воздух рабочей зоны в количествах, превышающих предельно допустимые концентрации при нормальном ведении технологического процесса, а также правильную эксплуатацию санитарно-технического оборудования и устройств (отопления, вентиляции, водопровода, канализации);
- рациональную планировку промышленных площадок, зданий и помещений;
- применение специальных систем по улавливанию и утилизации абгазов, рекуперацию вредных веществ и очистку от них технологических выбросов, нейтрализацию отходов производства, промывных и сточных вод;
- применение средств индивидуальной защиты работающих;
- специальную подготовку и инструктаж обслуживающего персонала;
- проведение предварительных и периодических медицинских осмотров лиц, имеющих контакт с вредными веществами;

- разработку медицинских противопоказаний для работы с конкретными вредными веществами, инструкций по оказанию доврачебной и неотложной медицинской помощи пострадавшим при отравлении.

Контроль за содержанием вредных веществ в воздухе рабочей зоны должен проводиться в соответствии с требованиями ГОСТ 12.1.005-88 [48].

### **Отклонение показателей микроклимата в помещении**

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

Показателями, характеризующими микроклимат в производственных помещениях, являются:

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

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

Оптимальные параметры микроклимата на рабочих местах должны соответствовать величинам, приведенным в таблице 5.2, применительно к выполнению работ различных категорий в холодный и теплый периоды года.

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

Таблица 5.2 – Оптимальные величины показателей микроклимата на рабочих местах производственных помещений [3]

Период года	Категория работ по уровню энергозатрат, Вт	Температура воздуха, °С	Температура поверхностей, °С	Относительная влажность воздуха, %	Скорость движения воздуха, м/с
Холодный	Пб (233-290)	17-19	16-20	60-40	0,2
Теплый	Пб (233-290)	19-21	18-22	60-40	0,2

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

Допустимые величины показателей микроклимата на рабочих местах должны соответствовать значениям, приведенным в таблице 5.3 применительно к выполнению работ различных категорий в холодный и теплый периоды года.

Таблица 5.3 – Допустимые величины показателей микроклимата на рабочих местах производственных помещений [49]

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	Пб (233-290)	15,0-16,9	19,1-22,0	14,0-23,0	15-75	0,2	0,4
Теплый	Пб (233-290)	16,0-18,9	21,1-27,0	15,0-28,0	15-75	0,2	0,5

Для кондиционирования воздуха можем использовать системы автоматического кондиционирования или вентиляции.

Помещение аудитории не оборудовано системами кондиционирования или вентиляции, воздухообмен в нем обеспечивается

путем естественного проветривания помещения (открытие окон) на основании субъективных ощущений персонала. Вследствие этого температура в помещении неравномерно колеблется в пределах от 22 до 25 °С, влажность от 40 до 60 %. Из таблицы 5.2 можем сделать вывод, что рабочее место удовлетворяет оптимальным требованиям микроклимата для работы.

### **Недостаточная освещенность рабочей зоны**

Свет является одним из важнейших условий существования человека.

Согласно ГОСТ 12.0.003-74 [50] недостаточная освещенность рабочей зоны является вредным производственным фактором, который может вызвать озлобленность или привести к быстрому утомлению и снижению работоспособности.

Свет влияет на физиологическое состояние человека, правильно организованное освещение стимулирует протекание процессов высшей нервной деятельности и повышает работоспособность. При недостаточном освещении человек работает менее продуктивно, быстро устает, растет вероятность ошибочных действий, что может привести к травматизму. В зависимости от длины волны, свет может оказывать возбуждающее (оранжево-красный) или успокаивающее (желто-зеленый) действие.

Согласно ГОСТ 12.4.011-89 [51] к средствам нормализации освещенности производственных помещений рабочих мест относятся:

- источники света;
- осветительные приборы;
- световые проемы;
- светозащитные устройства;
- светофильтры.

## **5.1.2 Анализ опасных производственных факторов и обоснование мероприятий по их устранению**

### **Электробезопасность**

Опасное и вредное воздействия на людей электрического тока, электрической дуги и электромагнитных полей проявляются в виде электротравм и профессиональных заболеваний.

Степень опасного и вредного воздействия на человека электрического тока, электрической дуги и электромагнитных полей зависит от:

- рода и величины напряжения и тока;
- частоты электрического тока;
- пути тока через тело человека;
- продолжительности воздействия электрического тока или электромагнитного поля на организм человека;
- условий внешней среды.

Нормы на допустимые токи и напряжения прикосновения в электроустановках должны устанавливаться в соответствии с предельно допустимыми уровнями воздействия на человека токов и напряжений прикосновения и утверждаться в установленном порядке.

Электроустановки и их части должны быть выполнены таким образом, чтобы работающие не подвергались опасным и вредным воздействиям электрического тока и электромагнитных полей, и соответствовать требованиям электробезопасности.

Для обеспечения защиты от случайного прикосновения к токоведущим частям необходимо применять следующие способы и средства:

- защитные оболочки;
- защитные ограждения (временные или стационарные);
- защитные барьеры.
- безопасное расположение токоведущих частей.
- изоляция токоведущих частей (основная, дополнительная, усиленная, двойная);
- изоляция рабочего места;
- малое напряжение;
- защитное отключение;



- электрическое разделение;
- предупредительная сигнализация, блокировки, знаки безопасности.

Для обеспечения защиты от поражения электрическим током при прикосновении к металлическим нетоковедущим частям, которые могут оказаться под напряжением в результате повреждения изоляции, применяют следующие способы:

- защитное заземление;
- зануление.
- выравнивание потенциалов;
- защитное экранирование;
- систему защитных проводов;
- защитное отключение;
- изоляцию нетоковедущих частей;
- электрическое разделение сети;
- простое и защитное разделения цепей;
- малое напряжение;
- контроль изоляции;
- компенсацию токов замыкания на землю;
- электроизоляционные средства;
- средства индивидуальной защиты [52].

### **Пожарная безопасность**

Пожарная безопасность, в том числе электрических установок, регламентируется техническим регламентом о требованиях пожарной безопасности [53].

В помещении возможны пожары, относящиеся к классам А и Е [53]. Пожары класса А связаны с горением твердых веществ, в основном органического происхождения, горение сопровождается тлением (древесина, текстиль, бумага). Пожары класса Е связаны с горением электрооборудования. При защите помещений работ, данные помещения рекомендуется оборудовать углекислотными огнетушителями.

Все помещения лаборатории должны соответствовать требованиям пожарной безопасности по ГОСТ 12.1.004-91 и иметь средства пожаротушения по ГОСТ 12.4.009-83.

Лаборатория должна быть оснащена пожарными кранами (не менее одного на этаж) с пожарными рукавами. В каждом рабочем помещении должны быть в наличии огнетушители и песок, а в помещениях с огнеопасными и легковоспламеняющимися веществами – дополнительные средства пожаротушения.

В помещении лаборатории на видном месте должен быть вывешен план эвакуации сотрудников в случае возникновения пожара.

Распоряжением по лаборатории из числа сотрудников назначается группа (3-5 человек), которая организует все противопожарные мероприятия, получив инструктаж местной пожарной команды.

Все сотрудники лаборатории должны быть обучены правилам обращения с огне- и взрывоопасными веществами, газовыми приборами, а также должны уметь обращаться с противоголоном, огнетушителем и другими средствами пожаротушения, имеющимися в лаборатории.

В помещениях лаборатории и в непосредственной близости от них (в коридорах, под лестницами) запрещается хранить горючие материалы и устанавливать предметы, загромождающие проходы и доступ к средствам пожаротушения.

Курить разрешается только в отведенном и оборудованном для этой цели месте.

Курить в помещениях лаборатории строго запрещается!

Без разрешения начальника лаборатории и лица, ответственного за противопожарные мероприятия, запрещается установка лабораторных и нагревательных приборов, пуск их в эксплуатацию, переделка электропроводки.

Все нагревательные приборы должны быть установлены на термоизолирующих подставках.

Запрещается эксплуатация неисправных лабораторных и нагревательных приборов.

После окончания работы необходимо отключить электроэнергию, газ и воду во всех помещениях.

Каждый сотрудник лаборатории, заметивший пожар, задымление или другие признаки пожара, обязан:

- немедленно вызвать пожарную часть по телефону;
- принять меры по ограничению распространения огня и ликвидации пожара;
- поставить в известность начальника лаборатории, который в свою очередь должен известить сотрудников, принять меры к их эвакуации и ликвидации пожара.

### **Механические опасности**

Механические опасности – опасности, способные причинить травму в результате контакта объекта или его частей с человеком. Такой контакт возможен при выполнении технологических операций или случайном нахождении человека в опасной зоне (пространство, в котором возможно проявление опасностей). Размеры опасной зоны могут быть постоянными (зона между вальцами, ремнем и шкивом) и переменными (зона резания при изменении режима и характера обработки).

К механическим опасностям относят:

- движущиеся машины, механизмы и их части, передвигающиеся изделия, заготовки, материалы;
- острые кромки, заусенцы, шероховатость поверхности;
- разрушающиеся конструкции, обрушающиеся горные породы;
- расположение рабочего места на значительной высоте;
- повышенная запыленность воздуха;
- горячие и скользкие поверхности.

В зависимости от возможности защиты человека в условиях взаимодействия его с потенциально опасными объектами можно рассматривать два основных метода:

- обеспечение недоступности к опасно действующим частям машин и оборудования;
- применение приспособлений, непосредственно защищающих человека от опасного производственного фактора.

Определение метода, которому нужно следовать при разработке мероприятий для защиты, имеет принципиальное значение, так как с его помощью можно согласовать индивидуальные характеристики человека и производственной среды.

Средства индивидуальной защиты (СИЗ) обеспечивают защиту отдельного человека или отдельных органов его с помощью специальной одежды, обуви, защитных касок, масок, а также светофильтров, вибро- и шумозащищающих устройств.

Габаритные размеры рабочей зоны должны быть строго ограничены, и кроме пространства для необходимых движений могут включать лишь то, которое обеспечивает безопасность.

## **5.2 Экологическая безопасность**

Объекты нефтедобычи по степени воздействия на окружающую природную среду находятся среди лидеров во многих регионах Российской Федерации. При извлечении и подготовке нефти к подаче ее в магистральный нефтепровод в окружающую среду попадают (кроме нефти) высокоактивные пластовые воды, попутный нефтяной газ, многие химические реагенты, которые используются в бурении скважин и при интенсификации извлечения углеводородов.

Проектные решения технологического документа должны быть направлены на рациональное использование недр, т.е. наиболее эффективным способом, с минимальными потерями.

Охрана недр регламентируется «Правилами охраны недр». Эти правила разработаны с учетом требований Закона РФ «О недрах», Федерального закона «О промышленной безопасности опасных производственных объектов», Правил организации и осуществления производственного контроля за соблюдением требований промышленной безопасности на опасном производственном объекте, Положения о лицензировании деятельности по производству маркшейдерских работ, Положения о Федеральном горном и промышленном надзоре РФ.

В таблице 5.4 представлены вредные воздействия на окружающую среду и природоохранные мероприятия при геологоразведочных работах [54].

Таблица 5.4 – Вредные воздействия на окружающую среду и природоохранные мероприятия при геологоразведочных работах

Природные ресурсы и компоненты ОС	Вредные воздействия	Природоохранные мероприятия
Земля и земельные ресурсы	Уничтожение и повреждение почвенного слоя, сельхозугодий и других земель	Рациональное планирование мест и сроков проведения работ. Соблюдение нормативов отвода земель. Рекультивация земель
	Загрязнение почвы нефтепродуктами, химреагентами и др.	Сооружение поддонов, отсыпка площадок для стоянки техники. Вывоз, уничтожение и захоронение остатков нефтепродуктов, химреагентов, мусора, загрязненной земли и т.д.
	Засорение почвы производственными отходами	Вывоз и захоронение производственных отходов
	Создание выемок и неровностей, усиление эрозионной опасности. Уничтожение растительности	Засыпка выемок, горных выработок
Лес и лесные ресурсы	Уничтожение, повреждение и загрязнение почвенного покрова	Мероприятия по охране почв

	Лесные пожары	Уборка и уничтожение порубочных остатков и другие меры ухода за лесосекой
	Оставление недорубов, захламление лесосек	Оборудование пожароопасных объектов, создание минерализованных полос, использование вырубленной древесины
	Порубка древостоя при оборудовании буровых площадок, коммуникаций, поселков	Попенная плата, соблюдение нормативов отвода земель в залесенных территориях
Вода и водные ресурсы	Загрязнение сточными водами и мусором (буровым раствором, нефтепродуктами, минеральными водами и рассолами и др.)	Отвод, складирование и обезвреживание сточных вод, уничтожение мусора; сооружение водоотводов, накопителей, отстойников, уничтожение мусора
	Загрязнение бытовыми стоками	Очистные сооружения для буровых стоков (канализационные устройства, септики, хлораторные и др.)
	Механическое и химическое загрязнение водотоков в результате сталкивания отвалов, нарушение циркуляции водотоков отвалами, траншеями и др.	Рациональное размещение отвалов, сооружение специальных эстакад и т.д.
	Загрязнение подземных вод при смешении различных водоносных горизонтов	Ликвидационный тампонаж буровых скважин
	Нарушение циркуляции подземных вод и иссушение водоносных горизонтов при нарушении водоупоров буровыми скважинами и подземными выработками	Оборудование скважин головками
Недра	Нарушение состояния геологической среды (подземные	Ликвидационный тампонаж скважин. Гидрогеологические,

	воды, изменение инженерно-геологических свойств пород)	гидрогеохимические и инженерно- геологические наблюдения в скважинах и выработках
	Не комплексное изучение недр	Оборудование и аналитические работы на сопутствующие компоненты, породы вскрыши и отходы будущего производства. Научные исследования по повышению комплексности изучения недр
	Неполное использование извлеченных из недр полезных компонентов	Организация рудных отвалов и складов
Воздушный бассейн	Выбросы пыли и токсичных газов из подземных выработок, а также при наземных взрывах. Выбросы вредных веществ при бурении с продувкой воздухом, работа котельных и др.	Мероприятия предусматриваются в случаях непосредственного вредного воздействия
Животный мир	Распугивание, нарушение мест обитания животных, рыб и других представителей животного мира, случайное уничтожение	Проведение комплекса природоохранных мероприятий, планирование работ с учетом охраны животных
	Браконьерство	

### 5.3 Безопасность в чрезвычайных ситуациях

#### 5.3.1 Перечень возможных источников чрезвычайных ситуаций техногенного характера

##### Пожары, взрывы

Пожары и взрывы являются самыми распространенными чрезвычайными событиями в современном индустриальном обществе. В случае ЧС на пожаровзрывоопасных объектах возможно возникновение следующих поражающих факторов: воздушная ударная волна; обломки,

осколки; экстремальный нагрев среды; тепловое излучение; токсическое действие.

Пожары на предприятиях могут возникать вследствие повреждения электропроводки и машин, находящихся под напряжением, топок и отопительных систем, емкостей с легковоспламеняющимися жидкостями и т.д.

Технические мероприятия, обеспечивающие или снижающие взрыво- и пожароопасность:

- применение легкобрасываемых конструкций в наружных ограждениях зданий в соответствии со СНиП 2.09.02-85;
- применение аварийной вентиляции (в дополнение к основной);
- флегматизация атмосферы производственных помещений;
- контроль за накоплением в воздухе производственных помещений взрывоопасных и горючих газов и паров;
- исключение источников воспламенения взрыво- или пожароопасной среды.

Мероприятия, направленные на снижение материальных и человеческих потерь для соседних помещений и окружающих зданий и сооружений:

- обучение рабочих и служащих умелому применению средств и способов защиты, действиям в чрезвычайных ситуациях, а также в составе формирований при проведении спасательных и восстановительных работ;
- разделение больших зданий на секции несгораемыми стенами (брандмауэрами);
- рассредоточенное размещение зданий и сооружений, предусматривающее разрывы между зданиями шириной не менее суммарной высоты двух соседних зданий;
- размещение складских помещений для хранения легковоспламеняющихся и горючих веществ (бензин, керосин, нефть, мазут)



в отдельных блоках заглубленного и полузаглубленного типа у границ территории предприятия или за ее пределами;

- повышение устойчивости зданий и сооружений за счет устройства каркасов, рам, подкосов, контрфорсов, промежуточных опор для уменьшения пролета несущих конструкций;
- повышение прочности невысоких сооружений путем обсыпки грунтом;
- закрепление оттяжками высоких сооружений (труб, вышек, башен, мачт);
- защита емкостей с сильнодействующими ядовитыми веществами, легковоспламеняющимися и горючими жидкостями путем их обваловывания – устройства земляного вала вокруг емкости, рассчитанного на удержание полного объема жидкости;
- максимальное сокращение запасов взрывоопасных, горючих и сильнодействующих ядовитых веществ непосредственно на территории предприятия. Размещение сверхнормативных запасов этих веществ на безопасном для предприятия расстоянии.

Средства тушения пожаров. Для тушения пожаров используют воду, водяной пар или специальные химические средства. Вода для тушения пожаров обычно поступает из общего водопровода или из специального пожарного водоема, резервуара. Напор воды повышается специальными пожарными насосами и помпами. Для питания пожарных рукавов от водопроводной сети вне помещения в специальных колодцах устанавливают пожарные гидранты - незамерзающие краны для присоединения рукавов. Запрещается применять воду для тушения легковоспламеняющихся жидкостей (бензин, керосин, масло), т. к. вода скапливается внизу этих жидкостей и тем самым увеличивает поверхность горения. Нельзя тушить водой карбид кальция и селитру, т. к. они при контакте с водой образуют горючие вещества. Также запрещается применять воду для тушения электроустановок, находящихся под напряжением, во избежание поражения

током через струю. На некоторых предприятиях в пожароопасных цехах применяют автоматические водяные спринклерные установки.

Для ликвидации пожаров в начальной стадии используются подручные и первичные средства пожаротушения. Подручные средства – это вещества и предметы, заранее не подготовленные для тушения пожаров. К ним относится вода, песок, земля, различные предметы, набрасываемые на очаг горения. Первичные средства - это приборы и средства, заранее приготовленные для тушения пожаров. На объектах народного хозяйства часто можно видеть пожарные посты (щиты), где имеется набор первичных средств пожаротушения: огнетушители, песок и вода в емкостях, кошма, приборы для вскрытия конструкций.

### **Аварии с выбросом аварийно-химически опасных веществ**

Аварийно-химически опасные вещества (АХОВ) – это обращающиеся в больших количествах в промышленности и на транспорте токсические химические вещества, способные в случае разрушений (аварий) на объектах легко переходить в атмосферу и вызывать массовые поражения людей.

К особенностям химического заражения, влияющим на жизнеобеспечение населения, можно отнести следующее:

- опасные концентрации АХОВ могут существовать от нескольких часов до нескольких суток;
- незначительная вероятность поражения людей АХОВ через кожные покровы не требует применения средств защиты кожи при эвакуации населения;
- низкая способность к заражению предметов одежды, мебели, предметов обихода позволяет пользоваться ими после обычного проветривания без специальной обработки;
- чрезвычайная оперативность проведения защитных мероприятий, т. к. пребывание людей в течении нескольких минут в облаке АХОВ может привести к массовым поражениям.

Комплекс мероприятий по защите от АХОВ включает:

- инженерно-технические мероприятия по правильному хранению, транспортировке и использованию АХОВ;
- подготовку сил и средств для ликвидации химически опасных аварий;
- обучение порядку и правилам поведения в условиях возникновения аварии персонала объектов и населения;
- обеспечение средствами индивидуальной и коллективной защиты;
- повседневный химический контроль;
- прогнозирование зон возможного химического заражения;
- предупреждение (оповещение) о непосредственной угрозе поражения АХОВ;
- химическую разведку района аварии;
- временную эвакуацию персонала объектов и населения из опасных районов;
- поиск пострадавших и оказание им помощи;
- локализацию и ликвидацию последствий аварий.

План защиты персонала от АХОВ должен включать два раздела:

- организационные мероприятия;
- инженерно-технические мероприятия

Ликвидация химически опасных аварий включает в себя комплекс мероприятий, которые должны быть проведены в кратчайшие сроки для оказания помощи пострадавшим в районе аварии, предотвращения дальнейших потерь, восстановления жизнедеятельности населенных пунктов и функционирования объектов.

Комплекс этих мероприятий включает:

- прогнозирование возможных последствий химически опасных аварий;
- выявление и оценку последствий химически опасных аварий;
- осуществление спасательных и других неотложных работ;
- ликвидация химического заражения местности и сооружений;

- проведение специальной обработки техники и санитарной обработке людей;
- оказание медицинской помощи пораженным.

### **5.3.2 Перечень возможных источников чрезвычайных ситуаций природного характера**

#### **Землетрясение**

Землетрясение – подземные толчки и колебания земной поверхности, возникающие в результате внезапных смещений и разрывов в земной коре или верхней части мантии.

Поражающие факторы землетрясений приведены в таблице 5.5.

Таблица 8.5 – Поражающие факторы землетрясений

Первичные	Вторичные
- смещение, коробление, вибрация почвогрунтов;	- активизация вулканической деятельности;
- коробление, уплотнение, проседание, трещины;	- камнепады;
- разломы в скальных породах;	- обвалы, оползни;
- выброс природных подземных газов.	- обрушение сооружений;
	- обрыв линий электропередач, газопроводных и канализационных сетей;
	- взрывы, пожары;
	- аварии на опасных объектах, транспорте.

#### **Наводнение**

Наводнение – затопление водой местности, прилегающей к реке, озеру или водохранилищу, морю (нагонные явления – перемещение морской воды под воздействием сильного, длительного ветра). В результате наводнений причиняется значительный материальный ущерб, наносится вред здоровью людей, включая их гибель.

## **5.4 Правовые и организационные вопросы обеспечения безопасности**

### **5.4.1 Специальные правовые нормы трудового законодательства**

Законодательство РФ об охране труда основывается на Конституции РФ и состоит из федерального закона, других федеральных законов и иных нормативных правовых актов субъектов РФ. Среди них можно выделить федеральный закон “Об обязательном социальном страховании от

несчастных случаев на производстве и профессиональных заболеваний”. Для реализации этих законов приняты Постановления Правительства РФ “О государственном надзоре и контроле за соблюдением законодательства РФ о труде и охране труда”, “О службе охраны труда”, “О Федеральной инспекции труда” и др.

Правовую основу организации работ в чрезвычайных ситуациях и ликвидации их последствий составляет закон Российской Федерации “О защите населения и территорий от чрезвычайных ситуаций природного и техногенного характера” (1994), который определяет общие для Российской Федерации организационно-правовые нормы в области защиты ее граждан, иностранных граждан и лиц без гражданства, находящихся на территории Российской Федерации, всего земельного, водного, воздушного пространства в пределах Российской Федерации или его части, объектов производственного и социального назначения, а также окружающей природной среды от чрезвычайных ситуаций природного и техногенного характера.

В федеральном законе “О пожарной безопасности” (1994) определяются общие правовые, экономические и социальные основы обеспечения пожарной безопасности в России, дается регулирование отношений между органами государственной власти, органами местного самоуправления, предприятиями, организациями, крестьянскими хозяйствами и иными юридическими лицами независимо от форм собственности. Федеральный закон “О промышленной безопасности опасных производственных объектов” (1997) определяет правовые, экономические и социальные основы обеспечения безопасной эксплуатации опасных производственных объектов и направлен на предупреждение аварий на опасных производственных объектах и обеспечение готовности организаций к локализации последствий аварий.

Правовой основой обеспечения безопасности в техносфере является целый ряд федеральных законов:

- «О безопасности гидротехнических сооружений»;
- «О безопасности дорожного движения»;
- «О защите населения и территорий от чрезвычайных ситуаций природного и техногенного характера»;
- «О газоснабжении в Российской Федерации»;
- «О пожарной безопасности»;
- «О промышленной безопасности опасных производственных объектов»;
- «О радиационной безопасности населения»;
- «О санитарно-эпидемиологическом благополучии населения»;
- «Об аварийно-спасательных службах и статусе спасателей»;
- «Основы законодательства Российской Федерации об охране здоровья граждан».

#### **5.4.2 Организационные мероприятия при компоновке рабочей зоны исследователя**

За состоянием безопасности труда установлены строгие государственный, ведомственный и общественный надзор и контроль. Государственный надзор осуществляют специальные государственные органы и инспекции, которые в своей деятельности не зависят от администрации контролируемых предприятий. Это Прокуратура РФ, Федеральный горный и промышленный надзор России, Федеральный надзор России по ядерной и радиационной безопасности, Государственный энергетический надзор РФ, Государственный комитет санитарно-эпидемиологического надзора РФ (Госкомсанэпиднадзор России), Федеральная инспекция труда при Министерстве труда РФ (Рострудинспекция); Министерство РФ по атомной энергии.

Общий надзор за выполнением рассматриваемых законов возложен на Генерального прокурора РФ и местные органы прокуратуры. Надзор за соблюдением законодательства по безопасности труда возложен также на

профсоюзы РФ, которые осуществляют контроль за обеспечением безопасности на производстве через техническую инспекцию труда.

Государственный надзор и контроль за соблюдением требований охраны труда осуществляется федеральной инспекцией труда – единой федеральной централизованной системой государственных органов (статья 22 «Основ...» и 216 ТК РФ).

Контроль за состоянием условий труда заключается в проверке состояния производственных условий для работающих, выявлении отклонений от требований безопасности, законодательства о труде, стандартов, правил и норм охраны труда, постановлений, директивных документов, а также проверке выполнения службами, подразделениями и отдельными группами своих обязанностей в области охраны труда. Этот контроль осуществляют государственные инспектора труда —должностные лица и специалисты, утвержденные приказом по административному подразделению. Ответственность за безопасность труда в целом по предприятию несут директор и главный инженер.

Общественный контроль за соблюдением прав и законных интересов работников в области охраны труда осуществляется профессиональными союзами и иными представительными органами. Согласно статьям 13, 22 «Основ...» и 218 ТК РФ по инициативе работодателя и (или) по инициативе работников могут создаваться комитеты (комиссии) по охране труда.

Ведомственные службы охраны труда совместно с комитетами профсоюзов разрабатывают инструкции по безопасности труда для различных профессий с учетом специфики работы, а также проводят инструктажи и обучение всех работающих правилам безопасной работы.

Различают следующие виды инструктажа: вводный, первичный на рабочем месте, повторный внеплановый и текущий.

Вводный инструктаж проводят со всеми рабочими и служащими независимо от профессии до приема на работу, а также с командированными и учащимися, прибывшими на практику.

Первичный инструктаж на рабочем месте проводит непосредственный руководитель работ перед допуском к работе. Этот вид инструктажа должен сопровождаться показом безопасных приемов работ.

Повторный инструктаж на рабочем месте проводят с работниками независимо от их квалификации, стажа и оплаты работы не реже чем раз в шесть месяцев. Цель этого инструктажа – восстановить в памяти рабочего инструкции по охране труда, а также разобрать конкретные нарушения из практики предприятия.

Внеплановый инструктаж на рабочем месте проводят в случае изменения правил по охране труда, технологического процесса, нарушения работниками правил техники безопасности, при несчастном случае, при перерывах в работе – для работ, к которым предъявляются дополнительные требования безопасности труда – более чем на 30 календарных дней, для остальных работ – 60 дней.

Текущий инструктаж проводят для работников, которым оформляют наряд-допуск на определенные виды работ.

Результаты всех видов инструктажа заносят в специальные журналы.

За нарушение всех видов законодательства по безопасности жизнедеятельности предусматривается следующая ответственность:

- дисциплинарная, которую накладывает на нарушителя вышестоящее административное лицо (замечание, выговор, перевод на нижеоплачиваемую должность на определенный срок или понижение в должности, увольнение);
- административная (подвергаются работники административно-управленческого аппарата; выражается в виде предупреждения, общественного порицания или штрафа);
- уголовная (за нарушения, повлекшие за собой несчастные случаи или другие тяжелые последствия).



## Заключение

В рамках настоящей работы был проведен обширный литературный обзор и анализ результатов теоретических и экспериментальных исследований по ингибиторам набухания глинистых отложений буровых растворов.

Результаты и исследования настоящей работы представлялись на конференции всероссийского уровня и во время защиты производственной практики.

Отмечено, что реагенты на основе анионных полиакриламидов и хлориды калия находят наиболее широкое применение в качестве ингибиторов набухания буровых растворов. В то же время, гликолевые ингибиторы продемонстрировали достойные результаты как по снижению фильтрации буровых растворов, так и по уменьшению степени набухания глинистых образцов кальциевого бентонита. Данное обстоятельство создает предпосылки для разработки альтернативных рецептов высокоингибированных буровых систем.

В рамках работы проведены исследования реологических, ингибирующих и фильтрационных свойств наиболее распространенных в буровой практике полмимерглинистой, минерализованной и биополимерной промывочных систем как в исходном состоянии, так и после ввода исследуемых ингибиторов. Полученные результаты позволяют нам рекомендовать исследованные рецептуры буровых растворов для прохождения сильнонабухающих глинистых отложений.

В результате исследований по определению степени ингибирования глинистого образца наилучший результат продемонстрировал флотореагент Оксаль – Т66 в совокупности с биополимерным буровым раствором как при комнатной, так и при повышенной температурах. Стоит отметить, что при добавлении данного ингибитора в минерализованную систему фильтрация составила всего 4,8 см<sup>3</sup>.

Как итог, экспериментально продемонстрирована и теоретически обоснована корреляция между фильтрационными, реологическими и ингибирующими свойствами бурового раствора.

## Список использованных источников

1. Шарафутдинов З.З. Буровые и тампонажные растворы. Теория и практика — СПб.: Профессионал, 2007. — 416 с.
2. Середа Н.Г., Соловьев Е.М. Бурение нефтяных и газовых скважин. — М.: Недра, 1974. — 455 с.
3. McGill.C. V. Emerging Energy Technology, USSB, 2006 February 11.
4. М. М.-Р. Гайдаров. Устойчивость глинистых пород при строительстве скважин: обзорная информация. М.: Газпром ВНИИГАЗ, 2014. — 99 с
5. Новиков В.С. Устойчивость глинистых пород при бурении скважин. — М.: Недра, 2000. — 270с.
6. Грей Дж.Р., Дарли Г.С.Г. Состав и свойства буровых агентов. М.: Недра, 1985. — 509 с.
7. Chessen B.O. Design consideration for inhibitive stable water-based mud system. - SPE Drilling Eng, 1987, 4, 331-336.
8. Jones D., Love C.N. PHPA drilling fluid produces problem-free, in-gange holes. - World Oil, 1989, 209, 64-68.
9. L. Sawney. Selective sorption and fixation of cations by minerals: a review. - Clays and Clay Minerals, 1972, 20, 93-100.
10. W. Huang, Q. Lan, Z. Qiu, Y. Zhang, H. Zhong, G. Feng. Colloidal properties and clay inhibition of sodium silicate in solution and montmorillonite suspension. — Silicon, 2016, 8, 111–122.
11. Рязанов Я.А. Энциклопедия по буровым растворам. - Оренбург.: Летопись, 2005. - 664с.
12. Минаев К.М., Захаров А.С., Панасюк Е.В., Мартынова Д.О. Исследование свойств глинистых буровых растворов, модифицированных глиоксалем. — Вестник Томского государственного университета, 2014, 380, 227-229.

13. Quintero, L. An overview of surfactant applications in drilling fluids for the petroleum industry. - *Journal of Dispersion Science and Technology*, 2002, 23, 393–404.
14. Bloys, B., Davis, N., Smolen, B., Bailey, L., Houwen, O., Reid, P., Sherwood, J., Fraser, L., Hodder, M. Designing and managing drilling fluid. - *Schlumberger Oilfield Review*, 1994, 6, 33–43.
15. Chen, B., Evans, J.R.G. On the thermodynamic driving force for polymer intercalation in smectite clays. - *Philosophical Magazine*, 2005, 85, 1519–1538.
16. Smalley, M. *Clay Swelling and Colloid Stability*. – Florida: CRC Press, 2006.
17. Chen, B., Evans, J.R.G. Preferential intercalation in polymer–clay nanocomposites. - *Journal of Physical Chemistry*, 2004, 108, 14986–14990.
18. Liu, S., Mo, X., Zhang, C., Sun, D., Mu, C. Swelling inhibition by polyglycols in montmorillonite dispersions. - *Journal of Dispersion Science and Technology*, 2004, 25, 63–66.
19. Greenwell, H.C., Jones, W., Coveney, P.V., Stackhouse, S. On the application of computer simulation techniques to anionic and cationic clays: a materials chemistry perspective. - *Journal of Materials Chemistry*, 2006 16, 708–723.
20. Bains, A.S., Boek, E.S., Coveney, P.V., Williams, S.J., Akbar, M.V. Molecular modelling of the mechanism of action of organic clay-swelling inhibitors. - *Molecular Simulation*, 2001, 26, 101–145.
21. Marquez, B.M.L. Molecular atomistic simulations of clay swelling in water dispersions. - *Molecular Engineering*, 1997, 7, 367–383.
22. Chen, B., Evans, J.R.G., Greenwell, H.C., Boulet, P., Coveney, P.V., Bowden, A.A., Whiting, A. A critical appraisal of polymer–clay nanocomposites. - *Chemical Society Reviews*, 2008, 37, 568–594.
23. Plimpton, S.J. Fast parallel algorithms for short-range molecular dynamics. - *Journal of Computational Physics*, 1995, 117, 1–19.

24. Boulet, P., Coveney, P.V., Stackhouse, S. Simulation of Li<sup>+</sup> - Na<sup>+</sup> - and K<sup>+</sup>-montmorillonite/polymer nanocomposites using large-scale molecular dynamics. - Chemical Physics Letters, 2004, 389, 261–267.
25. Greenwell, H.C., Harvey, M.J., Boulet, P., Bowden, A.A., Coveney, P.V., Whiting, A. Interlayer structure and bonding in nonswelling primary amine intercalated clays. – Macromolecules, 2005, 38, 6189–6200.
26. Greenwell, H.C., Bowden, A.A., Chen, B., Boulet, P., Evans, J.R.G., Coveney, P.V., Whiting, A. Intercalation and insitu polymerization of poly(alkylene oxide) derivatives within M<sup>+</sup>-montmorillonite (M=Li, Na, K). - Journal of Materials Chemistry, 2006, 16, 1082–1094.
27. Patel, A.D., Stamatakis, E. Shale hydration inhibition agent and method of use. - US Patent 7312183, 2007.
28. Patel, A.D., Stamatakis, E., Davis, E. and Friedheim, J. High performance water based drilling fluids and method of use. - US Patent 7250390, 2007.
29. Kippie, D.P. and Gatlin, L.W., 2007. Shale inhibition additive for oil/gas downhole fluids and methods for making and using same. US Patent 7268100, 2007.
30. Bailey, L., Keall, M., Audibert, A., Lecourtier, J. Effect of clay/polymer interactions on shale stabilization during drilling. – Langmuir, 1994, 10, 1544–1549.
31. R. Balaban, E. Vidal, M. Borges. Design of experiments to evaluate clay swelling inhibition by different combinations of organic compounds and inorganic salts for application in water base drilling fluids. - Applied Clay Science, 2015, 106, 124–130.
32. Zhang, L.M., Sun, B.W. Inhibition of water-soluble cationic cellulosic polymers to clay hydration. Journal of Applied Polymer Science – 1999, 74, 3088–3093.
33. Zhang, L.M. Preparation and anti-clay-swelling ability of new water-soluble cellulose derivatives containing quaternary ammonium groups. - Journal of Applied Polymer Science, 2001, 79, 1416–1422.

34. Zhang, L.M. Modification of sodium carboxymethylcellulose by grafting of diallyldimethylammonium chloride. - *Macromolecular Materials and Engineering*, 2000, 280 (281), 66–70.
35. Zhang, L.M., Chen, D.Q. Water-soluble grafted starches for hydration suppression of swellable clay. - *Starch/Stärke*, 2002, 54, 285–289.
36. Zhang, L.M., Chen, D.Q. Structure-property relationships of new water-soluble grafted starches with amphoteric character. - *Macromolecular Materials and Engineering*, 2003 288, 252–258.
37. Patel, A.D. Design and development of quaternary amine compounds: shale inhibition with improved environmental profile. SPE 121737. In: 2009 SPE International Symposium on Oilfield Chemistry, the Woodlands, Texas, 20-22 April.
38. H. Zhong , Z. Qiu, D. Sun , D. Zhang , W. Huang. Inhibitive properties comparison of different polyetheramines in water-based drilling fluid. - *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 2015, 26, 99 – 107.
39. Lin, J.J., Chen, Y.M., Yu, M.H. Hydrogen-bond driven intercalation of synthetic fluorinated mica by poly(oxypropylene)-amidoamine salts. - *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng.*, 2007, 302, 162 - 167.
40. Smalley M.V., Jinnai H., Hashimoto T., Koizumi S. The effect of added polymers on n-butylammonium vermiculite swelling. - *Clays and Clay Minerals*, 1997, 45, 745–760.
41. М.Т. Билецкий, А.К. Касенов, С.М. Сушко. Опыт использования ингибирующих буровых растворов с целью предотвращения геологических осложнений при прохождении пучащихся глин. - *Вестник Казахского национального технического университета имени К.И. Сатпаева*, 2013, 3, 1 - 7.
42. С.М.Сушко, А.К. Касенов, М.Т. Билецкий, А.Д. Бегун. Совершенствование технологии применения промывочных растворов при сооружении геотехнологических скважин в сложных условиях Южного Казахстана. – *Новости науки Казахстана*, 2013, 17, 1 - 7.

43. Егорова Е.В. Разработка ингибирующего бурового раствора для бурения в глинистых отложениях. – Астрахань, 2010, 194 с.
44. Ultradril. The standard of high performance, ultra-inhibitive water-base drilling fluids. – Schlumberger, 2014.
45. Glydril MC. – Schlumberger, 2004.
46. Экология и безопасность жизнедеятельности. Д.А. Кривошеин, Л.А. Муравей, Н.Н. Роева и др. / Под ред. Л.А. Муравья. – М.: ЮНИТИ-ДАНА, 2000. – 447 с.
47. ГОСТ 12.1.007-76 ССБТ. Вредные вещества. Классификация и общие требования безопасности.
48. СанПиН 2.2.4.548–96. Гигиенические требования к микроклимату производственных помещений.
49. ГОСТ 12.0.003-74. ССБТ. Опасные и вредные производственные факторы. Классификация.
50. ГОСТ 12.4.011–89 ССБТ. Средства защиты работающих. Общие требования и классификация.
51. ГОСТ Р 12.1.019-2009 ССБТ. Электробезопасность. Общие требования и номенклатура видов защиты.
52. Федеральный закон от 22.07.2008 N 123-ФЗ (ред. от 02.07.2013) "Технический регламент о требованиях пожарной безопасности".
53. ПНД Ф 12.13.1-03. Методические рекомендации. Техника безопасности при работе в аналитических лабораториях (общие положения).
54. Крепша Н.В. Безопасность жизнедеятельности. Методические указания по разработке раздела «Социальная ответственность» выпускной квалификационной работы бакалавров и магистров Института природных ресурсов. – Томск: Изд-во ТПУ, 2014. – 53 с.
55. ГН 2.2.5.1313–03. Предельно допустимые концентрации (ПДК) вредных веществ в воздухе рабочей зоны. Гигиенические нормативы.

Приложение (А)  
**Clay stabilization**

Студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
2БМ5Д	Масалида И.В.		

Консультант кафедры БС

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Ст.преподаватель	Епихин А.В.			

Консультант – лингвист кафедры ИЯГН:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
доцент	Ульянова О.С.	к.и.н.		



## **Clay Stabilization**

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

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

### **Properties of clays**

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

groups. Another sheet type is called the tetrahedral sheet, which consists of silicon atoms tetrahedrally coordinated with oxygen atoms. Sheets within a unit layer link together by sharing oxygen atoms.

When this linking occurs between one octahedral and one tetrahedral sheet, one basal surface contains exposed oxygen atoms, while the other has exposed hydroxyl groups. It is also quite common for two tetrahedral sheets to bond with one octahedral sheet by sharing oxygen atoms. The resulting structure, known as the Hoffmann structure, has an octahedral sheet that is sandwiched between the two tetrahedral sheets [2]. As a result, both basal surfaces in a Hoffmann structure contain exposed oxygen atoms.

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

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

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

### **Swelling of Clays**

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

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

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

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

Studies on the adsorption of a polycationic quaternary amine polymer onto clays have been presented. In charge scale, it can be observed that both the adsorption curve of the quaternary amine polymer and that corresponding to the released sodium are superimposed. The replacement of the counter ions by the

amine polymer almost follows a 1:1 relationship at low polymer concentrations. Further, the silicate surfaces of the tetrahedral sheets of clay minerals are comparatively hydrophobic. This property may allow the intercalation of neutral organic compounds including polymers.

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

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

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

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

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

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

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

### **Montmorillonite**

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

of 1 nm thickness bonded together by inclusions of atoms such as calcium in the layers.

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

### **Mechanisms causing instability**

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

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

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

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

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

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

### **Kinetics of the Swelling of Clays**

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

### **Hydrational Stress**

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

### **Borehole Stability Model**

There are different borehole stability models which consider both mechanical and chemical influence on the shale formation by the drilling mud. Chemically induced stress alteration, based on the thermodynamics of differences in water molar free energies of the drilling fluid and shale is combined with mechanically induced stress. Based on this model, it should be possible to obtain the optimal mud weight and salt concentration for drilling fluids.

The sustainability models based on water – shale relationships, electric double – layer theory are able to correctly describe borehole stability conditions.

The application of surface area, swelling pressure, and water requirements of solids can be integrated into these models, and mud process control approaches can be derived, which improve the design of WBM in active or older shales.

### **Shale Inhibition with Water-based Muds**

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

### **Inhibiting Reactive Argillaceous Formations**

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

### **Thermal Treatment to Increase the Permeability**

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

### **Formation Damage by Fluids**

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

Invasion is also caused by openings in the rock, and the ability of fluids. When drilling depletes sands under overbalanced conditions, the mud will



penetrate progressively into the formation unless there is an effective flow barrier present at the wellbore wall.

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

### **Formation Damage in Gas Production Shut-in**

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

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

### **Swelling inhibitors**

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

### **Salts**

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

### **Quaternary Ammonium Salts**

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

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

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

### **Potassium Formate**

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

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

### **Saccharide Derivatives**

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

### **Sulfonated Asphalt**

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

Sulfonated asphalt can be obtained by reacting asphalt with sulfuric acid and sulfur trioxide. By neutralization with alkaline hydroxides, such as NaOH or NH<sub>3</sub>, sulfonate salts are formed. Only a limited portion of the sulfonated product

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

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

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

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

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

### **Grafted Copolymers**

One of the main groups of chemical additives employed commercially as clay swelling inhibitors in WBDF formulations are uncharged water soluble polymers. These include, but are not limited to, low molecular weight polymers or oligomers such as polyethylene glycol (PEG) and polypropylene oxides (PPO), with inclusion rates up to 10%. It has been proposed that these polymers may well function as swelling inhibitors by disrupting hydrogen bonding between water molecules and the silica or alumina functionalities on the clay surface. The glycol molecule, which is capable of hydrogen bonding, is envisaged to compete with water for these sites and also with water hydrating interlayer cations. PEG type polymers have been used in WBDFs to prevent swelling by enhancing clay shale

stability. A relatively low concentration of PEG is required, thus making them relatively cheap to use; and at sufficiently low concentrations they do not significantly affect other important drilling fluid properties such as viscosity and fluid-loss control. High molecular weight PEGs also reduces the amount of solids dispersion (non-swelling clay particles) that can occur. The environmental toxicity of PEGs is relatively low although higher molecular weight PEGs will persist longer in the environment due to their lower biodegradability.

### **Polyoxyalkylene Amines**

One method for reducing clay swelling is to use salts in drilling fluids. Salts generally reduce the swelling of clays, but they flocculate the clays resulting in both high fluid losses and an almost complete loss of thixotropy. Further, increasing the salinity often decreases the functional characteristics of drilling fluid additives [12].

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

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

They are synthesized by the ring opening polymerization of oxirane compounds in the presence of amino compounds. Such compounds were made by reacting Jeffamine® with 2 equivalents of EO. Alternatively, PO is reacted with an oxyalkyldiamine [12]. The polyether backbone is based either on EO, or PO, or a mixture of these oxirane compounds.

### **Anionic Polymers**

Anionic polymers may act by the long chain with negative ions attaching to the positive sites on the clay particles, or to the hydrated clay surface through

hydrogen bonding [5]. Surface hydration is reduced as the polymer coats the surface of the clay.

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

### **Amine Salts of Maleic Imide**

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

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

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

## References

1. Durand, C., Onaisi, A., Audibert, A., Forsans, T., Ruffet, C., 1995. Influence of clays on borehole stability: A literature survey: Pt.1: Occurrence of drilling problems physico-chemical description of clays and of their interaction with fluids. *Rev. Inst. Franc. Pet.* 50 (2), 187–218.
2. Hoffmann, R., Lipscomb, W.N., 1962. Theory of polyhedral molecules. i. physical factorizations of the secular equation. *J. Chem. Phys.* 36 (8), 2179–2189.
3. Grim, R.E., 1968. *Clay Mineralogy*, second ed. McGraw-Hill, New York.
4. Murray, H.H., 2007. *Applied Clay Mineralogy: Occurrences, Processing, and Application of Kaolins, Bentonites, Palygorskite-Sepiolite, and Common Clays*, Vol. 2. Elsevier, Amsterdam.
5. Norrish, K., 1954. The swelling of montmorillonite. *Discuss. Faraday Soc.* 18, 120–134.
6. Blachier, C., Michot, L., Bihannic, I., Barres, O., Jacquet, A., Mosquet, M., 2009. Adsorption of polyamine on clay minerals. *J. Colloid Interface Sci.* 336 (2), 599–606.
7. Mooney, R.W., Keenan, A.G., Wood, L.A., 1952. Adsorption of water vapor by montmorillonite. II. Effect of exchangeable ions and lattice swelling as measured by X-ray diffraction. *J. Am. Chem. Soc.* 74 (6), 1371–1374.
8. Patel, A.D., Stamatakis, E., Davis, E., 2001. Shale hydration inhibition agent and method of use. US Patent 6 247 543, assigned to MI Llc., June 19 2001.
9. Klein, H.P., Godinich, C.E., 2006. Drilling fluids. US Patent 7 012 043, assigned to Huntsman Petrochemical Corporation (The Woodlands, TX), March 14 2006.
10. Bragg, J.R., Varadaraj, R., 2006. Solids-stabilized oil-in-water emulsion and a method for preparing same. US Patent 7 121 339, assigned to ExxonMobil Upstream Research Company (Houston, TX), October 17 2006.
11. Poelker, D.J., McMahan, J., Schield, J.A., 2009. Polyamine salts as clay stabilizing agents. US Patent 7 601 675, assigned to Baker Hughes Incorporated (Houston, TX), October 13 2009.

11. Gazaniol, D., Forsans, T., Boisson, M.J.F., Piau, J.M., 1995. Wellbore failure mechanisms in shales: Prediction and prevention. *J. Pet. Technol.* 47 (7), 589–595.
12. Bailey, L., Reid, P.I., Sherwood, J.D., 1994. Mechanisms and solutions for chemical inhibition of shale swelling and failure. In: *Proceedings Volume, Recent Advances in Oilfield Chemistry, 5th Royal Soc. Chem. Int. Symp.* (Ambleside, Engl, 4/13–15/94), pp. 13–27.
13. Tshibangu, J.P., Sarda, J.P., Audibert-Hayet, A., 1996. A study of the mechanical and physicochemical interactions between the clay materials and the drilling fluids: Application to the boom clay (Belgium) (etude des interactions mecaniques et physicochimiques entre les argiles et les fluides de forage: Application a l'argile de boom (Belgique)). *Rev. Inst. Franc. Pet.* 51 (4), 497–526.
14. Suratman, I., 1985. A study of the laws of variation (kinetics) and the stabilization of swelling of clay (contribution a l'etude de la cinetique et de la stabilisation du gonflement des argiles), Ph.D. thesis. Malaysia.
15. Smith, C.K., Balson, T.G., 2004. Shale-stabilizing additives. US Patent 6 706 667, March 16 2004.



Приложение (Б)  
 Список публикаций  
 Магистранта гр. 2бм5д ИПР ТПУ  
 Масалида Ивана Валерьевича

№ п/п	Наименование	Код ОНТИ	Название издания журнала (№, год или авторское свидетельство)	Кол-во печатных листов	Фамилии соавторов
1.	Исследование набухания глинистых пород под действием солей и полимеров	-	Проблемы геологии и освоения недр: Труды XX Международного симпозиума имени академика М.А. Усова студентов и молодых ученых, Изд-во Томского политехнического университета, 2016	2	-
2.	Технологические методы снижения затрат в бурении	-	Проблемы геологии и освоения недр: Труды XX Международного симпозиума имени академика М.А. Усова студентов и молодых ученых, Изд-во Томского политехнического университета, 2016	2	-
3.	Исследование ингибирующих свойств органических и неорганических реагентов полимерглинистого бурового раствора	-	Проблемы геологии и освоения недр: Труды XXI Международного симпозиума имени академика М.А. Усова студентов и молодых ученых, Изд-во Томского политехнического университета, 2017	2	-

Научный руководитель: доцент каф. БС ИПР ТПУ

К.М. Минаев

Магистрант гр. 2БМ5Д ИПР ТПУ

И.В. Масалида