

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

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

МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ

Тема работы
Исследование влияния концентраций разных типов брейкеров на технологические характеристики жидкости ГРП на основе гуара

УДК 622.276.66.06

Студент

Группа	ФИО	Подпись	Дата
2БМ02	Иващенко Никита Валерьевич		

Руководитель ВКР

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент отделения нефтегазового дела	Глотова В.Н.	К.Т.Н.		

КОНСУЛЬТАНТЫ ПО РАЗДЕЛАМ:

По разделу «Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение»

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Профессор отделения нефтегазового дела	Шарф И.В.	Д.Э.Н.		

По разделу «Социальная ответственность»

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент отделения общетехнических дисциплин	Сечин А.А.	К.Т.Н.		

ДОПУСТИТЬ К ЗАЩИТЕ:

Руководитель ООП	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент отделения нефтегазового дела	Минаев К.М.	К.Х.Н.		

Томск – 2022 г.

Планируемые результаты обучения по ООП

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

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

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

УТВЕРЖДАЮ:
 Руководитель ООП

 (Подпись) (Дата) (Ф.И.О.)

ЗАДАНИЕ
на выполнение выпускной квалификационной работы

В форме:

Магистерской диссертации

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

Студенту:

Группа	ФИО
2БМ02	Иващенко Никита Валерьевич

Тема работы:

Исследование влияния концентраций разных типов брейкеров на технологические характеристики жидкости ГРП на основе гуара

Утверждена приказом директора (дата, номер)

08.02.2022, №39-41/с

Срок сдачи студентом выполненной работы:

ТЕХНИЧЕСКОЕ ЗАДАНИЕ:

<p>Исходные данные к работе</p>	<p>Объект исследования: процесс деструкции сшитого геля гидроразрыва. Область применения: системы жидкостей гидроразрыва пласта, позволяющих минимизировать загрязнение продуктивного горизонта.</p>
--	---

<p>Перечень подлежащих исследованию, проектированию и разработке вопросов <i>(аналитический обзор по литературным источникам с целью выяснения достижений мировой науки техники в рассматриваемой области; постановка задачи исследования, проектирования, конструирования; содержание процедуры исследования, проектирования, конструирования; обсуждение результатов выполненной работы; наименование дополнительных разделов, подлежащих разработке; заключение по работе).</i></p>	<p>1. Литературный обзор 1.1 Гидравлический разрыв пласта как способ повышения продуктивности и увеличения приемистости скважин 1.2 Разновидности ГРП 1.3 Порядок работ при ГРП 1.4 Оборудование для проведения гидравлического разрыва пласта 1.5 Жидкости для проведения операции гидроразрыва 1.6 Виды жидкостей ГРП 1.7 Основные компоненты жидкости ГРП на водной основе 1.8 Требования для жидкостей ГРП на водной основе 1.9 Проблема коагуляции трещин после операции гидроразрыва 1.10 Процессы деструкции полимерной составляющей жидкостей ГРП 1.11 Улучшения очистки проппантной пачки 1.12 Заключение по литературному обзору 2 Экспериментальная часть 2.1 Методика эксперимента 2.2 Обработка полученных экспериментальных данных 2.3 Вывод по экспериментальной части</p>
<p>Перечень графического материала <i>(с точным указанием обязательных чертежей)</i></p>	<p>Необходимость в графических материалах отсутствует</p>

Консультанты по разделам выпускной квалификационной работы
(с указанием разделов)

Раздел	Консультант
Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение	Профессор отделения нефтегазового дела, д.э.н., Шарф И.В.
Социальная ответственность	Доцент отделения общетехнических дисциплин, д.т.н., Сечин А.А.
Часть на иностранном языке	Профессор отделения иностранных языков, д.ф.н., Матвеев И.А.

Названия разделов, которые должны быть написаны на иностранном языке:

Research and analysis of concentrations of various types of breakers on the technological characteristics of hydraulic fracturing fluid based on guar

<p>Дата выдачи задания на выполнение выпускной квалификационной работы по линейному графику</p>	
--	--

Задание выдал руководитель

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент отделения нефтегазового дела	Глотова В.Н.	К.Т.Н.		

Задание принял к исполнению студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
2БМ02	Иващенко Никита Валерьевич		

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

Студенту:

Группа	ФИО
2БМ02	Иващенко Никита Валерьевич

Школа	Инженерная школа природных ресурсов	Отделение школы (НОЦ)	Отделение нефтегазового дела
Уровень образования	Магистратура	Направление/специальность	Технология строительства нефтяных и газовых скважин

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

<i>Стоимость ресурсов научного исследования (НИ): материально-технических, энергетических, финансовых, информационных и человеческих</i>	Оценка стоимости материально-технических, энергетических, финансовых, информационных и человеческих ресурсов на проведение гидроразрыва пласта с использованием брейкеров на нефтяном месторождении X
<i>Нормы и нормативы расходования ресурсов</i>	Приказ №639 от 20 сентября 2019 года «Об утверждении Правил подготовки технических проектов разработки месторождений углеводородного сырья» РД 153-39.0-102-01 СНиП IV-5-82
<i>Используемая система налогообложения, ставки налогов, отчислений, дисконтирования и кредитования</i>	Налоговый кодекс Российской Федерации 2. ФЗ №67 от 24.07.2009 в ред. от 28.05.2022

Перечень вопросов, подлежащих исследованию, проектированию и разработке:

<i>Оценка коммерческого и инновационного потенциала НТИ</i>	Обоснование перспективности гидроразрыва пласта с использованием брейкеров на месторождении X
<i>Планирование процесса управления НТИ: структура и график проведения, бюджет, риски и организация закупок</i>	Расчет доходов и затрат при проведении гидроразрыва пласта с использованием брейкеров
<i>Определение ресурсной, финансовой, экономической эффективности</i>	Оценка экономической эффективности использования брейкеров при проведении операции гидроразрыва пласта

Перечень графического материала (с точным указанием обязательных чертежей):

1. Линейный календарный график проведения НТИ
2. Оценка эффективности применения различных видов деструкторов

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

Задание выдал консультант:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Профессор ОНД	Шарф И.В.	д.э.н.		

Задание принял к исполнению студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
2БМ02	Иващенко Никита Валерьевич		

**ЗАДАНИЕ ДЛЯ РАЗДЕЛА
«СОЦИАЛЬНАЯ ОТВЕТСТВЕННОСТЬ»**

Студенту:

Группа		ФИО	
2БМ02		Иващенко Никита Валерьевич	
Школа	ИШПР	Отделение (НОЦ)	Отделение нефтегазового дела
Уровень образования	магистратура	Направление/ специальность	Технология строительства нефтяных и газовых скважин

Тема ВКР:

Исследование влияния концентраций разных типов брейкеров на технологические характеристики жидкости ГРП на основе гуара	
Исходные данные к разделу «Социальная ответственность»:	
<p>Введение</p> <ul style="list-style-type: none"> – Характеристика объекта исследования (вещество, материал, прибор, алгоритм, методика) и области его применения. – Описание рабочей зоны (рабочего места) при разработке проектного решения/при эксплуатации 	<p><i>Объект исследования:</i> процесс деструкции шитого геля на основе гуаровой смолы.</p> <p><i>Область применения:</i> системы жидкостей гидроразрыва пласта, позволяющих минимизировать загрязнение продуктивного горизонта.</p> <p><i>Рабочая зона:</i> лаборатория технических жидкостей</p> <p><i>Размеры помещения:</i> 7*8 м.</p> <p><i>Количество и наименование оборудования рабочей зоны:</i> электронные весы ЕК-6000Н, верхнеприводная мешалка ES-8300D, ротационный вискозиметр OFITE 800, металлические 4-шкальные рычажные весы OFITE, пикнометр алюминиевый ПК-100А (100 мл).</p> <p><i>Рабочие процессы, связанные с объектом исследования, осуществляющиеся в рабочей зоне:</i> приготовление жидкостей гидроразрыва и составов брейкеров, замер и анализ реологических параметров жидкостей.</p>
Перечень вопросов, подлежащих исследованию, проектированию и разработке:	
<p>1. Правовые и организационные вопросы обеспечения безопасности при эксплуатации:</p> <ul style="list-style-type: none"> – специальные (характерные при эксплуатации объекта исследования, проектируемой рабочей зоны) правовые нормы трудового законодательства; – организационные мероприятия при компоновке рабочей зоны. 	<p>Инструкция №13-107 по охране труда для работающих с химическими веществами. Научно-инновационная лаборатория «Буровые промывочные и тампонажные растворы».</p> <p>Приказ Минтруда России от 09.12.2014 №997н "Об утверждении Типовых норм бесплатной выдачи специальной одежды, специальной обуви и других средств индивидуальной защиты работникам сквозных профессий и должностей всех видов экономической деятельности, занятым на работах с вредными и (или) опасными условиями труда, а также на работах, выполняемых в особых температурных условиях или связанных с загрязнением".</p> <p>Федеральный закон "О специальной оценке условий труда" от 28.12.2013 № 426-ФЗ. "Трудовой кодекс Российской Федерации" от 30.12.2001 № 197-ФЗ.</p> <p>ГОСТ 12.2.049-80 Система стандартов безопасности труда (ССБТ). Оборудование производственное. Общие эргономические требования.</p>

<p>2. Производственная безопасность при эксплуатации:</p> <ul style="list-style-type: none"> – Анализ выявленных вредных и опасных производственных факторов – Расчет уровня опасного или вредного производственного фактора 	<p>Опасные факторы:</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. Химические (раздражающие и токсические); 2. Электрический ток. <p>Вредные факторы:</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. Пониженная влажность воздуха; 2. Температура воздуха в лаборатории; 3. Отсутствие или недостаток естественного света; 4. Недостаточная освещенность рабочей зоны; 5. Загазованность воздуха рабочей среды; 6. Повышенная температура поверхности оборудования. <p>Требуемые средства коллективной и индивидуальной защиты от выявленных факторов: фартук из полимерных материалов с нагрудником (дежурный); перчатки с полимерным или с точечным покрытием (12 пар; до износа); перчатки резиновые или из полимерных материалов (12 пар; до износа); очки защитные (до износа); средство индивидуальной защиты органов дыхания фильтрующее или изолирующее (до износа).</p> <p>Расчет: расчет системы искусственного освещения</p>
<p>3. Экологическая безопасность при эксплуатации</p>	<p>Воздействие на селитебную зону: разлив химических реагентов.</p> <p>Воздействие на литосферу: химическое загрязнение почв в результате разлива химикатов.</p> <p>Воздействие на гидросферу: рост концентрации ионов тяжелых металлов в поверхностных водах в результате воздействия химических реагентов на почву и ее составляющие.</p> <p>Воздействие на атмосферу: испарение кислот.</p>
<p>4. Безопасность в чрезвычайных ситуациях при эксплуатации</p>	<p>Возможные ЧС: Пожар.</p> <p>Наиболее типичной ЧС в пределах лаборатории также является пожар.</p>

Дата выдачи задания для раздела по линейному графику

Задание выдал консультант:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент отделения общетехнических дисциплин	Сечин Андрей Александрович	К.Т.Н.		

Задание принял к исполнению

студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
2БМ02	Иващенко Никита Валерьевич		

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

Школа – Инженерная школа природных ресурсов
 Направление подготовки (специальность) – Нефтегазовое
 дело Уровень образования – Магистратура
 Отделение школы (НОЦ) – Отделение нефтегазового дела
 Период выполнения – осенний / весенний семестр 2021 /2022 учебного года

Форма представления работы:

Магистерская диссертация

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

КАЛЕНДАРНЫЙ РЕЙТИНГ-ПЛАН выполнения выпускной квалификационной работы

Срок сдачи студентом выполненной работы

Дата контроля	Название раздела (модуля) / вид работы (исследования)	Максимальный балл раздела (модуля)
31 декабря 2021	1. Проведение литературного обзора	
1 марта 2022	2. Утверждение методики проведения исследования и обработки данных	
10 марта 2022	3. Проведение экспериментов по оценке влияния кислот в различных концентрациях на реологические свойства жидкостей ГРП	
15 апреля 2022	4. Анализ полученных экспериментальных данных, промежуточная аттестация	
	5. Предварительная защита диссертации	

СОСТАВИЛ:

Руководитель ВКР

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент отделения нефтегазового дела	Глотова В.Н.	К.Т.Н.		

СОГЛАСОВАНО:

Руководитель ООП

Руководитель ООП	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент отделения нефтегазового дела	Минаев К.М.	К.Х.Н.		

Реферат

Магистерская выпускная квалификационная работа содержит 150 страниц, 27 рисунков, 21 таблицу, 74 литературных источников, 3 приложения.

Ключевые слова: гидравлический разрыв пласта (ГРП), призабойная зона пласта (ПЗП), загрязнение проппантной пачки, жидкости ГРП, гуаровая смола, брейкеры, молочная кислота, лимонная кислота, деструкция жидкости ГРП, пластическая вязкость, щелочность, диспергирование.

Объектом исследования является процесс деструкции сшитого геля ГРП на основе гуара.

Цель работы – исследование влияния различных концентраций разных типов брейкеров на технологические характеристики жидкости ГРП на основе гуара.

Задачи работы:

- произвести литературный обзор источников по данной магистерской теме;
- определить методику проведения экспериментальной части работы;
- провести эксперименты с выбранными брейкерами;
- обработать полученные экспериментальные данные;
- сделать вывод.

В роли основного оборудования в ходе работы использовали высокоскоростную мешалку ES-8300D и ротационный вискозиметр модели OFITE 800 для исследования реологических характеристик сшитого геля.

В процессе исследования были изучены основные факторы, влияющие на процесс ГРП. Рассмотрены существующие разновидности химической деструкции. Описаны методики проведенных экспериментов, проведена обработка полученных данных. Проанализировано влияние различных концентраций кислот в качестве брейкера на пластическую вязкость сшитого геля на основе гуара.

В результате исследования предложены оптимальные концентрации

брейкера на основе кислот, которые возможно использовать для разрушения сшитого геля на основе гуара.

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

Определения, обозначения, сокращения, нормативные ссылки

В данной работе использованы некоторые термины с соответствующими определениями:

гидравлический разрыв пласта (ГРП) – механический способ воздействия на продуктивные пласты, при котором порода разрывается по плоскостям минимальной прочности под действием избыточного давления, создаваемого закачиваемой в скважину жидкостью гидроразрыва.

гидропескоструйная перфорация – разрушение преграды в результате абразивного и гидромониторного воздействия на них высокоскоростных песчано-жидкостных струй, вылетающих из насадок пескоструйного перфоратора, прикрепленного к нижнему концу насосно-компрессорных труб.

деструкция полимеров – разрушение макромолекул полимеров под действием одного или нескольких факторов, таких как физические, химические, биологические. Химические связи в макромолекулах разрываются во время процесса деструкции, что приводит к снижению степени полимеризации и молекулярной массы полимера.

скин-эффект – гидродинамический параметр, характеризующий дополнительное фильтрационное сопротивление течению флюидов в околоскважинной зоне пласта, приводящее к снижению добычи (дебита) по сравнению с совершенной (идеальной) скважиной.

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

ГРП – гидравлический разрыв пласта; ПЗП – призабойная зона пласта; ГПП – гидропескоструйная перфорация; КРС – капитальный ремонт скважины; ГИС – геофизические исследования скважины; НКТ – насосно-компрессорные

трубы; АСУ – автоматизированная станция управления; т.е. – то есть; т.д. – так далее; др. – и другие.

Оглавление

Введение	16
1. Литературный обзор.....	17
1.1 Гидравлический разрыв пласта как способ повышения продуктивности и увеличения приемистости скважин.....	17
1.2 Разновидности ГРП	19
1.3 Порядок работ при ГРП	24
1.4 Оборудование для проведения гидравлического разрыва пласта	26
1.5 Жидкости для проведения операции гидроразрыва	29
1.6 Виды жидкостей ГРП.....	30
1.6.1 Жидкости ГРП на углеводородной основе	30
1.6.2 Жидкости ГРП на водной основе	32
1.6.2.1 Линейные жидкости разрыва	33
1.6.2.2 Соединяющиеся жидкости разрыва.....	33
1.6.2.3 Замедляющие соединительные системы	34
1.6.3 Жидкости ГРП на пенной основе	35
1.6.4 Жидкости ГРП на спиртовой основе.....	36
1.7 Основные компоненты жидкости ГРП на водной основе.....	37
1.7.1 Желирующий агент (гуаровая смола)	37
1.7.2 Сшиватели.....	39
1.7.3 Брейкеры	40
1.7.3 Проппант.....	41
1.7.4 Кислота	42
1.7.5 Бактерициды	43
1.7.6 Буферы и рН-регулирующие агенты	43
1.7.7 Стабилизаторы глин	43
1.7.8 Ингибиторы коррозии	44
1.7.9 Понизители трения	45
1.8 Требования для жидкостей ГРП на водной основе	46
1.9 Проблема кольтматации трещин после операции гидроразрыва	47
1.10 Процессы деструкции полимерной составляющей жидкостей ГРП	48
1.10.1 Механическая деструкция.....	48
1.10.2 Термическая деструкция	49
1.10.3 Радиационная деструкция	50
1.10.4 Фотохимическая деструкция	51
1.10.5 Химическая деструкция	51
1.10.5.1 Деструкция с использованием кислот	52
1.10.5.2 Деструкция с использованием окислителей	53

1.10.5.3 Деструкция с использованием энзимов и бактерицидов.....	54
1.11 Улучшения очистки пропантной пачки	56
1.12 Заключение по литературному обзору	60
2. Экспериментальная часть	62
2.1 Методика эксперимента.....	62
2.1.1 Средства и материалы для проведения экспериментов	62
2.1.2 Порядок проведения экспериментов	64
2.1.2.1 Методика приготовления раствора гуара.....	64
2.1.2.2 Методика приготовления брейкеров	65
2.1.2.3 Контроль реологических параметров.....	66
2.2 Обработка экспериментальных данных	66
2.2.1. Исследование пластической вязкости с лимонной кислотой в качестве деструктора.....	67
2.2.2 Исследование пластической вязкости с лимонной кислотой и перекисью водорода в качестве деструкторов	68
2.2.3 Исследование пластической вязкости с молочной кислотой в качестве деструктора.....	70
2.2.4 Исследование пластической вязкости с винной кислотой в качестве деструктора.....	72
2.2.5 Исследование пластической вязкости с уксусной кислотой в качестве деструктора.....	74
2.3 Выводы по экспериментальной части.....	76
3. Финансовый менеджмент, ресурсосбережение и ресурсоэффективность.....	78
4. Социальная ответственность	79
Введение	79
4.1. Правовые и организационные вопросы обеспечения безопасности	80
4.1.1 Специальные (характерные при эксплуатации объекта исследования, проектируемой рабочей зоны) правовые нормы трудового законодательства ..	80
4.1.2 Организационные мероприятия при компоновке рабочей зоны исследователя	82
4.2 Производственная безопасность.....	84
4.2.1 Анализ выявленных вредных и опасных факторов	84
4.2.2 Обоснование мероприятий по снижению воздействия	94
4.3 Экологическая безопасность	95
4.3.1 Анализ влияния объекта исследования на окружающую среду	95
4.3.2 Анализ влияния процесса исследования на окружающую среду	96
4.3.3 Обоснование мероприятий по защите окружающей среды	97
4.4 Безопасность в чрезвычайных ситуациях	98

Заключение	102
Список литературы	103
Приложение А	110
Приложение Б.....	113
Приложение В	116

Введение

В качестве метода повышения продуктивности и увеличения приемистости нагнетательных скважин за счет приобщения к выработке слабо дренируемых зон и пропластков в наши дни выступает гидравлический разрыв пласта (ГРП) [1].

Данный способ осуществляется посредством закачки под высоким давлением специальной жидкости ГРП в скважину для образования трещин в пласте, из которых впоследствии будет поступать флюид. Для удержания трещин в открытом состоянии также в скважину прокачивают проппант.

В дальнейшем субстанцию жидкости ГРП необходимо удалить из призабойной зоны пласта для беспрепятственного прохода флюида в скважину. В промышленности зачастую возникает проблема неполного разрушения сшитого геля перед его удалением из скважины.

Воспрепятствовать удалению жидкости ГРП может неверный выбор специальных добавок (брейкеров) и их сочетаний, которые недостаточно оптимально подходят для эффективного разрушения межмолекулярных связей конкретно взятого геля; неверно подобранная рецептура, приводящая к некачественному результату деструкции; а также несоблюдение необходимых рабочих условий, при которых брейкеры не реализовывают себя в полной мере.

Особенного внимания заслуживает некорректный подбор оптимальной концентрации вводимых брейкеров, который также является причиной затруднения контролируемой деградации вязкого геля до жидкого флюида.

Так как это существенно влияет на эффективность разрушения сшитого геля и обуславливает важность изучения этой темы, в данном исследовании будут проанализированы технологические характеристики жидкости ГРП под воздействием концентраций различных брейкеров и их сочетаний, будут составлены графики зависимостей характерных параметров, исходя из которых будут выбраны наиболее оптимальные варианты концентраций брейкеров для разрушения сшитого геля.

1. Литературный обзор

1.1 Гидравлический разрыв пласта как способ повышения продуктивности и увеличения приемистости скважин.

Значительное количество месторождений нефти и газа в стране находится на поздней стадии разработки. Для них характерны общее истощение и большая обводненность. У многих новых месторождений, вовлекаемых в разработку, наблюдаются низкопроницаемые, слабодренируемые, неоднородные и расчлененные коллекторы. Чтобы повысить производительность скважин в таких условиях применяется метод гидравлического разрыва пласта.

Гидравлический разрыв пласта подразумевает собой механический способ воздействия на продуктивные пласты, при котором порода разрывается по плоскостям минимальной прочности под действием избыточного давления, создаваемого закачиваемой в скважину жидкостью гидроразрыва [2]. После снятия избыточного давления с целью избежания смыкания трещин их заполняют твердым гранулярным материалом - проппантом. Этот материал попадает в трещину вместе с жидкостью ГРП в виде суспензии. После фиксирования успешности операции, жидкость ГРП с помощью брейкеров превращают из вязкого геля в жидкий флюид и удаляют из скважины (для исключения проблем перемещения флюида по скважине).

В ходе операции гидроразрыва для повышения эффективности имеют место различные добавки. Некоторыми из них являются гелеобразователи, сшивающие агенты линейных полимеров, деструкторы, ингибиторы коррозии, ингибиторы глин, понизители трения, термостабилизаторы, поверхностно-активные вещества, деэмульгаторы, биоциды или бактерициды и т.д.

По окончании ГРП трещина предстает в виде узкого слоя высокопроницаемого материала, пересекающего продуктивных пласт, служащего каналом для поступления пластового флюида в скважину. В результате, область пласта, дренируемая скважиной увеличивается. В процессе гидроразрыва

образуются как горизонтальные, так и вертикальные скважины. Вертикальные образуются на глубине свыше 1000 м, так как на значительных глубинах вертикальное напряжение больше, чем горизонтальное. Схематически процесс гидроразрыва пласта представлен на рисунке 1.

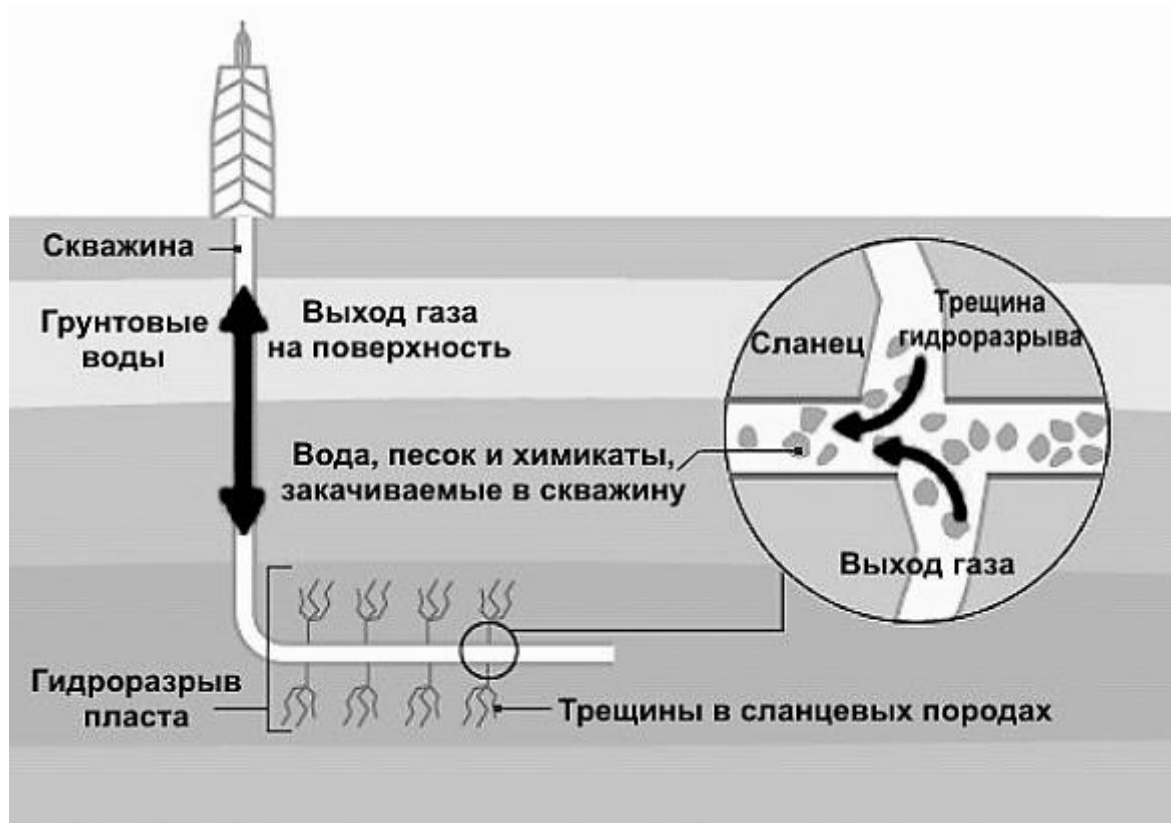


Рисунок 1 – Гидравлический разрыв пласта

Результатом успешно проведенного гидроразрыва пласта является:

- кратное увеличение дебита добывающих или приемистости нагнетательных скважин за счет снижения гидравлических сопротивлений в ПЗП;
- увеличения фильтрационной поверхности скважины;
- повышение конечной нефтеотдачи за счет приобщения к выработке слабо дренируемых зон и пропластков.

1.2 Разновидности ГРП

Различают несколько видов гидроразрыва пласта, к примеру, стандартный, объемный, кислотный, пенный, гибридный, направленный, поинтервально-направленный, ненаправленный многократный, многостадийный.

Стандартный гидроразрыв представляет собой нагнетание в пласт жидкости с повышающимся со временем расходом до разрыва пласта, образование трещины нужного размера посредством постоянного нагнетания геля в объеме от двух до пяти кубических метров в минуту и последующим заполнением трещины гранулированными частицами при увеличении его концентрации в жидкости общей массой до 50 тонн.

Наиболее подходящими пластами для применения стандартного вида является пласты толщиной менее 15 метров с проницаемостью более 0,04 мкм². Небольшая расчлененность с экранами большой толщины, а также фронт вытеснения не ближе половины расстояния между скважинами являются неотъемлемой частью условий для проведения данного вида ГРП.

Объемный ГРП отличается от стандартного тем, что общая масса жидкости ГРП вместе с пропантом достигает массы вплоть до 100 тонн, а пласты, подвергаемые разрыву достигают толщины 20 метров.

Для проведения разрыва в карбонатных пластах применяют кислотный ГРП. В этом случае созданные кислотой трещины не требуют введения в состав пропанта. Данный вид характеризуется значительным объемом использованной кислоты и давлением закачки.

При пенном гидроразрыва пласта 60 процентов жидкости ГРП занимает сжатый азот или СО₂. За счет этого наблюдается повышенные проницаемость и проводимость трещин. Пласт при этом претерпевает минимум повреждений. Выше описанный вид ГРП эффективен при затрудненном выходе геля в ствол скважины при слабом пластовом давлении.

Гибридный ГРП подразумевает собой применение совместного комплекса технологических жидкостей с разными характеристиками для увеличения эффективности закачки геля в скважину.

Пласты, образованные известняковыми породами зачастую подвергаются направленному гидроразрыву. При этом в состав геля не добавляют песок. В качестве наилучшей альтернативы используют меловой раствор с фракцией мела до 0,5 миллиметра. Для образования вертикальных и горизонтальных трещин используют гидropескоструйную перфорацию. При гидropескоструйной перфорации (ГПП) разрушение преграды происходит в результате абразивного и гидромониторного воздействия на них высокоскоростных песчано-жидкостных струй, вылетающих из насадок пескоструйного перфоратора, прикрепленного к нижнему концу НКТ [3]. Песчано-жидкостная смесь закачивается в НКТ насосными агрегатами высокого давления. При ГПП создание отверстий в колонне и образование канала в породе достигается за счет большой скорости песчано-жидкостной струи и высокого перепада давления. В породе вымывается каверна грушеобразной формы, обращенной узким конусом к перфорационному отверстию в колонне. Гидropескоструйная перфорация изображена на рисунке 2.

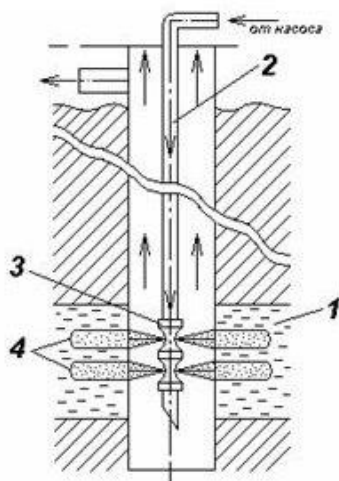


Рисунок 2 – Гидropескоструйная перфорация

1 – зона обработки; 2 – насосно-компрессорная труба; 3 – гидropерфоратор; 4 – гидropерфорационные каналы.

Подходящей жидкостью разрыва выступает керосино-кислотная или конденсато-кислотная эмульсия. Время реакции жидкости для карбонатных пород варьируется от 1 до 3-х суток в зависимости от растворимости соответствующих пород.

Отдельного внимания заслуживает поинтервально-направленный ГРП. При способе «снизу-вверх» на первом этапе по карротажным данным намечаются интервалы разрыва. В скважину спускается насосно-компрессорная труба с гидropескоструйным перфоратором. Самый нижний интервал перфорируют в трех позициях перфоратора с поворотами на 30 градусов. Каналы при этом находятся в одной плоскости. Далее следует подъем перфоратора на поверхность и последующий спуск НКТ с пакером, устанавливаемого выше проперфорированного интервала. Надрезанный интервал подвергается гидроразрыву. Затем производится подъем труб с пакером на поверхность, спуск НКТ с перфоратором для перфорации следующего интервала. Данные операции повторяются несколько раз для всех соответствующих интервалов.

После завершения поинтервального ГРП скважину промывают и спускают НКТ до забоя. Затем происходит её освоение и продувка. Соляно-кислотная обработка необходима для исключения из пласта мелового раствора. Объём закачиваемой кислоты берётся равным поглощенному объёму мелового раствора. Спустя 5 - 6 часов скважину вновь осваивают и продувают. Затем скважину передают в эксплуатацию.

Поинтервальный направленный ГРП «сверху-вниз» отличается тем, что вначале обрабатывается верхний интервал, затем второй сверху (первый при этом располагается выше пакера) и т.д. до нижнего интервала.

Ненаправленный многократный гидроразрыв пласта осуществляется по следующему алгоритму. Сначала производят стандартный гидроразрыв. После закачки песка в первые порции продавочной жидкости вводится закупоривающий материал — резиновые или капроновые шарики, резиновая дробь, крупные дубовые опилки, а также смесь 3 %-ого водного раствора карбоксиметилцеллюлозы с вязкостью 90 сП с мелом. На 100 литров такой смеси

требуется 30 килограмм мела фракции 5 - 7мм и 100 килограмм мела фракции менее 5мм. Закупоривающий материал закачивают в количестве необходимом для перекрытия перфорированного участка колонны в интервале 2 – 2,5 метра.

Благодаря использованию выше упомянутых веществ перекрывают устье трещины и в скважине, вновь, производится гидроразрыв в каком-то интервале. Затем опять же вводится закупоривающий материал и операции повторяются.

Описанный способ не требует специальных работ по перфорации колонны и дополнительных работ по спуску и подъёму НКТ, но при этом местоположение трещин неуправляемо.

Выполнение же многостадийного гидроразрыва пласта не подразумевает спуск колонн насосно-компрессорных труб в скважину и разобщения новых и созданных ранее трещин. Зоны, подвергшиеся гидроразрыву разделяются за счет включения в объем жидкости при каждой операции шаров определенного размера. Сначала в скважину поступают самый маленький шар, а на каждой стадии операции все больше и больше. Шары попадают в специальные посадочные места в циркуляционных клапанах сдвигают их и открывают окна для просачивания геля. Образец шара-отсекателя для МГРП изображен на рисунке 3.

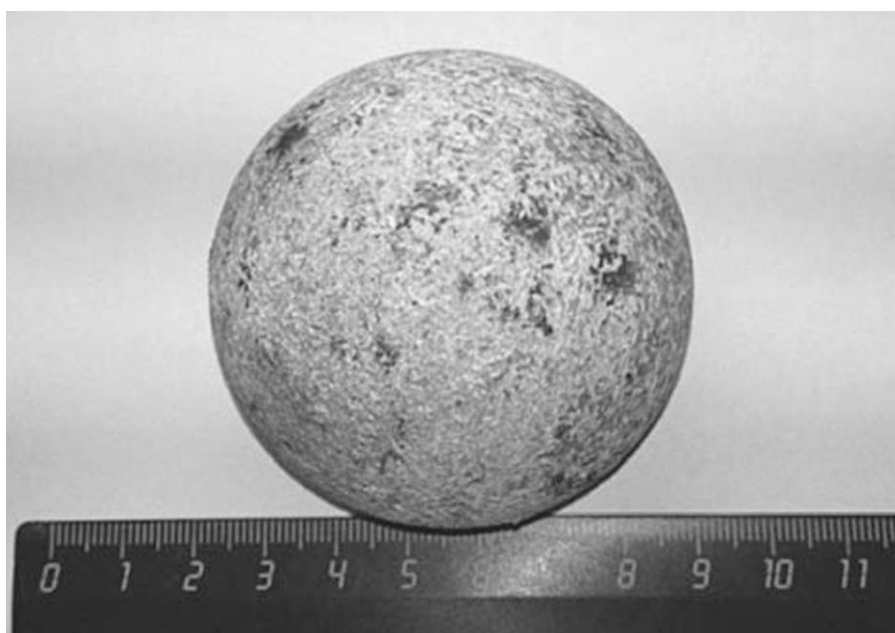


Рисунок 3 – Шар-отсекатель для активации циркуляционного клапана

При большом количестве стадий сотрудникам не требуется отключать насосы флота ГРП. За счет этого обеспечивается необходимое число трещин ГРП. Многостадийный разрыв пласта представлен на рисунке 4.

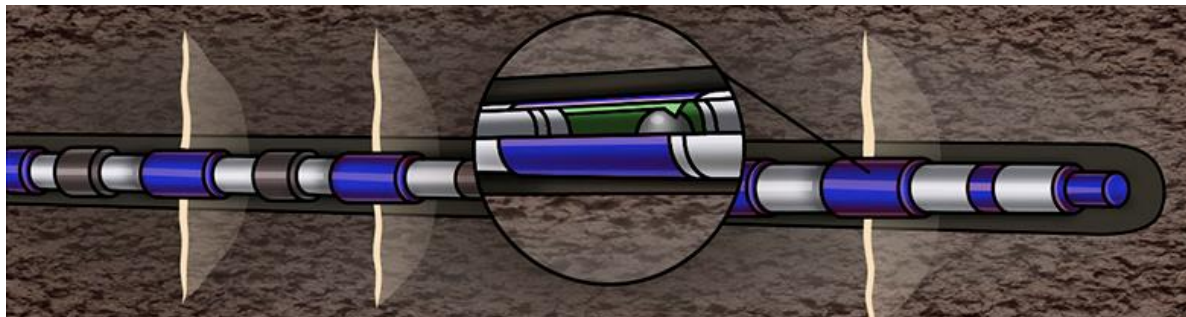


Рисунок 4 – Многостадийный гидравлический разрыв пласта

Технология имеет следующие преимущества:

1. Трещины размещаются в целевом интервале, что не представляется возможным в горизонтальных участках, законченных неориентированными хвостовиками по стандартной схеме.

2. Интенсифицирует приток в нескольких зонах и поддерживает герметичность ствола в процессе заканчивания скважины.

3. При использовании клапанов (муфт) многоразового действия впоследствии можно переключать их при помощи ГНКТ или обычной НКТ механическим способом с использованием механического или гидравлического переключающего устройства.

4. При использовании компоновок, срабатывающих при сбрасывании шаров, технологически можно обеспечить постоянную обработку всех интервалов, что позволяет значительно снизить затраты времени и средств на стимуляцию большого числа интервалов.

5. Дает возможность изолировать выбранные зоны от остальной части эксплуатационной колонны при обводнении какой-либо части ствола.

6. Обеспечивает в будущем возможность селективной интенсификации выбранных зон [4].

Недостатками технологии являются:

1. Увеличение расходов на оборудование для заканчивания скважины несмотря на то, что оно компенсируется сокращением времени заканчивания скважины, снижением расходов на капитальный ремонт и повышением продуктивности, а также временем и стоимостью проведения гидроразрыва.
2. При резком наборе кривизны ствола скважины во время бурения впоследствии могут усложниться условия для работы ГНКТ либо НКТ внутри муфт и хвостовика (разбуривание шаров, промывка и др.).
3. Необходимость работы комплекса ГНКТ или проведения капитального ремонта скважин (КРС) по разбуриванию седел в циркуляционных клапанах и шаров в горизонтальном участке для достижения равнопроходного сечения (для осуществления ГИС) или в случае незапуска скважины в режиме фонтанирования с достаточной энергией для подъема шаров на поверхность.

1.3 Порядок работ при ГРП

1. В подготовленной скважине производят гидropескоструйную перфорацию; освобождают пакер, вымывают шариковый клапан гидropескоструйной насадки; производят вторичную посадку пакера.
2. В трубы закачивают нефть (при обработке нефтяной скважины) или воду (при обработке нагнетательной скважины) и создают максимально возможное давление. По отсутствию перелива жидкости через затрубное пространство судят о герметичности пакера.
3. При максимальном числе подключенных насосных агрегатов в скважину закачивают жидкость гидроразрыва со скоростью, превышающей скорость ее поглощения пластом. Давление жидкости возрастает, пока не будут превзойдены внутренние напряжения в породе. В породе формируется трещина. О разрыве пласта судят по резкому увеличению приемистости (поглотительной способности) скважины. Отсутствие резкого спада давления в насосах указывает

на высокую проницаемость пласта или на существование в пласте естественных трещин, ширина которых постепенно увеличивается по мере нарастания давления. Резкий спад давления при разрыве пласта, сопровождающийся одновременным увеличением приемистости скважины, происходит при обработке пластов с малой проницаемостью при отсутствии в пласте естественной трещиноватости [5].

4. Как только развитие трещины началось, в жидкость добавляется расклинивающий материал - проппант, переносимый жидкостью в трещину. Жидкость разрыва в трещине изображена на рисунке 5.



Рисунок 5 – Жидкость разрыва в трещине

После завершения процесса гидроразрыва и сброса давления проппант удерживает трещину открытой и, следовательно, проницаемой для пластовых жидкостей. Последняя порция проппанта в количестве 100 – 150 кг должна содержать радиоактивные вещества, чтобы в дальнейшем можно было при помощи гамма-каротажа проверить - зоны поглощения расклинивающего материала.

5. Прокачивают в скважину продавочную жидкость при максимальных

давлениях, обеспечивающих раскрытие трещин и введение в них расклинивающего материала. Для этого к скважине должно быть подключено наибольшее число насосных агрегатов, чтобы достигнуть максимальной скорости прокачки. Количество продавочной жидкости должно быть равно емкости колонны насосно-компрессорных труб. При прокачке излишнего количества продавочной жидкости она может оттеснить песок в глубь пласта: это приведет к тому, что после снятия давления трещина в непосредственной близости к скважине снова сомкнется и эффект от разрыва пласта будет сведен к нулю [6].

б. Прежде чем начать добычу из скважины, удалить жидкость разрыва и извлечь остаток расклинивающего материала с забоя (если он там имеется). Степень сложности ее удаления зависит от характера применяемой жидкости, давления в пласте и относительной проницаемости пласта по жидкости разрыва. Для упрощения операции по устранению геля вводят специальные добавки – брейкеры, которые увеличивают скорость деструкции полимера. Удаление жидкости разрыва весьма важно, так как, понижая относительную проницаемость, она может создавать препятствия на пути притока жидкостей. На этом операции по гидравлическому разрыву пласта заканчиваются: скважину сдают в эксплуатацию.

При относительно небольшой глубине залегания пласта ГРП проводят без спуска НКТ или с трубами, но без пакера. В таких случаях жидкость закачивается по обсадным трубам или по трубам и затрубному пространству. Данная технология проведения операции способствует уменьшить потери давления в скважине при нагнетании жидкости с высокой вязкостью [7].

1.4 Оборудование для проведения гидравлического разрыва пласта

Флот (типовое оборудование) ГРП включает 10-20 крупногабаритных технологических установок на грузовых шасси для проведения ГРП.

В состав комплекса (флота) ГРП входят насосные дизельные агрегаты (до 6) или газотурбинные (до 4); смеситель (блендер) для приготовления рабочих жидкостей для ГРП; машина манифольдов; автоматизированная станция управления АСУ; резервуары для геля и проппанта.

В состав наземного оборудования целевого назначения входит:

- насосные и пескосмесительные агрегаты для подготовки и закачки рабочих жидкостей;
- автоцистерны для доставки жидкостей ГРП;
- специальная обвязка устья скважины с оборудованием.

Тип и число насосных установок устанавливаются по их технической характеристике, исходя из параметров обрабатываемого пласта: глубины залегания, толщины, проницаемости, степени естественной трещиноватости и т.д. При этом важным аспектом является максимальное сокращение потребных установок, что упрощает обвязку устья скважины, управление процессом и снижает стоимость работ.

Пескосмесительные установки предназначены для транспортирования песка, приготовления песчано-жидкостной смеси и подачи ее на прием насосных установок при гидроразрыве пластов, а также при гидропескоструйной перфорации. Смонтированы она на шасси автомобиля и состоят из бункера, загрузочного и рабочего шнеков, манифольда, поста управления, гидросистемы управления шнеками и мешалки.

Блоки манифольдов предназначены для обвязки насосных установок между собой и с устьевым оборудованием при нагнетании жидкости в скважину.

Также при осуществлении операции используется и другое специальное оборудование – подъемные агрегаты, лебедки и т.д. Это оборудование для гидроразрыва пласта вместе с тем также успешно используется и в других процессах интенсификации притоков и закачки, при освоении, заканчивании и креплении скважин [8].

Подземное оборудование включает в себя, как правило, два устройства - пакер предназначенный для разобщения фильтра - объекта воздействия (пласта)

и остальной части эксплуатационной колонны, и якорь, который служит для восприятия высоких давлений и предупреждает подъем подземного оборудования при воздействии на пакер нагрузки, обусловленной разностью давлений под и над пакером. Пакер в сборке или пакер, смонтированный с якорем, спускают в скважину на колонне НКТ.

Оборудование для проведения ГРП представлено на рисунке 6.

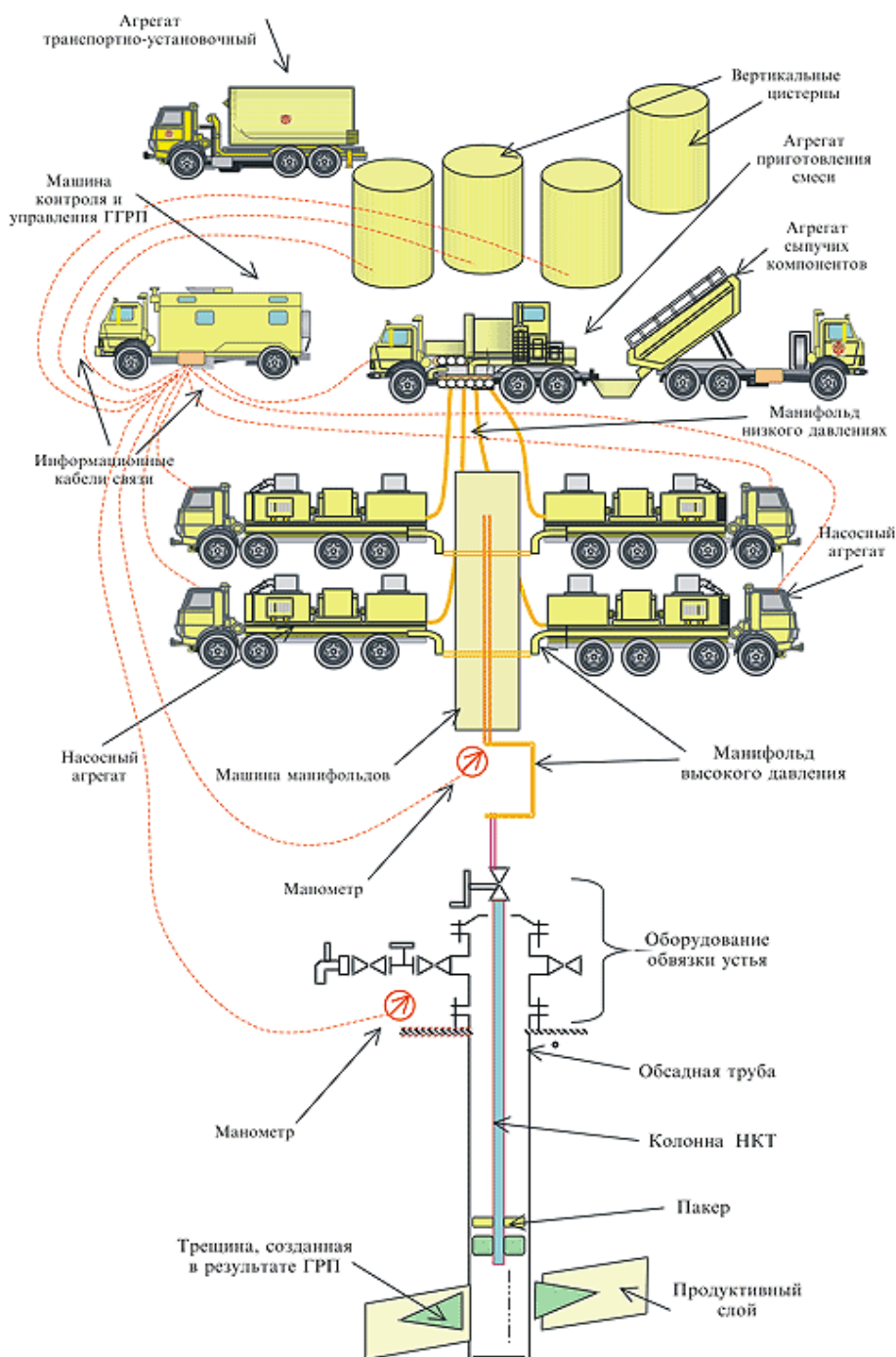


Рисунок 6 – Оборудование для проведения ГРП

1.5 Жидкости для проведения операции гидроразрыва

При проведении гидроразрыва пласта применяются различные по своим физическим свойствам жидкости, материалы и добавки.

Различают несколько типов жидкостей для проведения операции гидроразрыва:

- жидкость гидроразрыва;
- песконоситель;
- продавочная.

В таблице 1 представлен перечень жидкостей, который относится к тому или иному типу жидкости для ГРП.

Таблица 1 – Жидкости для проведения ГРП

Жидкости разрыва	Жидкости-песконосители	Продавочные жидкости
- жидкости на водной основе; - жидкости на УВ основе; - вспененные жидкости; - жидкости на спиртовой основе.	- вязкие жидкости или нефти; - гидрофобные водонефтяные эмульсии; - нефтемазутные смеси; - НСІ с применением загустителя.	- вода из водоносного пласта; - дегазированная нефть обрабатываемого пласта; - легкая нефть из другого пласта с одного месторождения.

Жидкость разрыва – основной рабочий агент ГРП, нагнетанием которого создается давление разрыва, позволяющее образовывать или раскрывать имеющиеся в обрабатываемом пласте трещины.

Песконоситель – жидкость, используемая для транспортировки проппанта. Данная жидкость должна иметь определенную пескоудерживающую способность, а также обладать минимальной фильтруемостью.

Продавочная жидкость – используется на заключительной стадии ГРП для продавки в обрабатываемый пласт жидкостей разрыва и песконосителя, оставшихся в НКТ.

Существует ряд показателей (физические и химические свойства), которым должна удовлетворять жидкость ГРП:

- совместимость с материалом пласта;
- способность удерживать проппант во взвешенном состоянии и транспортировать его в образующиеся трещины;
- способность создавать необходимую ширину трещины для закачки в нее проппанта;
- способность удаления жидкости из пласта после проведения ГРП
- низкие потери на трение;
- легкость приготовления жидкости в полевых условиях;
- сохранение показателя вязкости на протяжении всех этапов грп
- экономическая эффективность.

1.6 Виды жидкостей ГРП

1.6.1 Жидкости ГРП на углеводородной основе

С самого момента появления процесса гидравлического разрыва пласта в 1947 году великое множество разных и порой странных видов жидкостей применялось для создания гидравлических трещин и переноса взвеси расклинивающего наполнителя (проппанта). Самой первой жидкостью разрыва стал бензин, загеленный добавочным напалмом Второй Мировой войны. ГРП, проведенный на газовом месторождении Хьюгтон в юго-западной части Канзаса был достаточно малообъемным и производился с использованием цементируемых агрегатов. Загеленный бензин приготовили в мерниках автомобилей-цементовозов, а в скважину закачали менее 100 баррелей геля и меньше 50 мешков речного песка. Операция прошла успешно благодаря нарушению проницаемости в пристволевой части пласта (скин-эффекту). В противном случае начало гидроразрыва – в том виде как мы его знаем – перенеслось бы на какой-то ограниченный период. Во время первого ГРП

существовал почти непреодолимый страх установки на продуктивных пластах других вещей, кроме углеводородов. Из-за этого в течение многих лет среди жидкостей гидроразрыва преобладали жидкости на углеводородной основе. Многие операции проводились с использованием нефти местного происхождения, дизельного топлива или конденсата. Такие ГРП испытывали сильный дефицит вязкости для выноса и взвеси проппанта. Существовала очевидная потребность в достаточной вязкости, и первыми попытками ее добиться, кроме опасной смеси бензина и напалма, были в основном продукты мыльного типа, состоявшие из жирных кислот таллового масла, углеводородов и каустической соды. Такого рода продукт, хотя и испытывал относительно высокие потери давления на трение, применялся на скважинах в 70-е гг. Другим разработанным видом продукта была внешняя нефтяная эмульсия.

Несмотря на то, что наибольшее применение находят гели на водной основе, примерно 10-15% ГРП проводится с использованием гелеобразных жидкостей на углеводородной основе. Применение углеводородных гелей связано в первую очередь с проведением ГРП в высокочувствительных к воде терригенных коллекторах, а также в пластах с повышенной температурой, т. к. углеводородные гели отличаются более высокой термостабильностью. В ряде случаев применение систем на водной основе может привести к образованию стойких водонефтяных эмульсий, коагулирующих пласт после обработки, поэтому целесообразнее работать с гелями на углеводородной основе. Кроме того, в арктических условиях или в зимнее время работа с незамерзающими углеводородными системами предпочтительнее.

Применение углеводородных гелей ограничено слишком низкой температурой пласта, поскольку деструкция углеводородного геля в присутствии известных деструкторов активно происходит при температурах выше 70-80°C. С другой стороны, слишком высокой температурой пласта, поскольку при температурах свыше 70-80°C происходит резкое снижение вязкости геля и возрастает фильтрация гелей.

Самый простой на нефтяной основе гель разрыва, возможен сегодня, это продукт реакции фосфата алюминия и базовый, типичный алюминат соды. Эта реакция присоединения, которая преобразует созданную соль, что дает вязкость в дизельных топливах или сдерживает до высоко гравитационной сырую систему. Гель фосфата алюминия улучшает более сырые нефти и увеличивает термостабильность [9].

Фосфат алюминия может быть использован, чтобы создать жидкость с повышенной стабильностью к высоким температурам и хорошей емкостью для транспортировки пропанта для использования в скважинах с высокими температурами: более 127°C. Основным недостатком использования жидкостей на нефтяной основе это пожаро-взрывоопасность. Также надо отметить, что приготовление жидкостей на нефтяной основе требует большого технического и качественного контроля.

1.6.2 Жидкости ГРП на водной основе

В определенный момент из-за присущего риска и широкого спектра осложнений с системами на углеводородной основе отрасль стала переходить к использованию жидкостей на водной основе. Первичными системами такого плана в промышленном применении были вода и крахмал. Крахмал оказался слишком чувствительным и вскоре не выдержал конкуренции с внедрением гуаровой смолы для загущения воды. Более 50 лет жидкости на гуаровой основе и гуаровые производные использовались в качестве загустителей для создания линейных гелей и почти 40 лет в качестве основных компонентов для жидкостей, загущенных сшитыми полимерами.

К жидкостям ГРП на водной основе относятся:

- водные растворы полимеров;
- прямые эмульсии, прямые полиэмульсии и множественная полиэмульсия;
- загущенная соляная кислота;

- устойчивые пены на водной основе;
- мицелярные растворы ПАВ (неполимерные жидкости ГРП).

Жидкость на водной основе имеет ряд преимуществ:

1. Экономичнее, чем жидкость на нефтяной основе. Дает больший гидростатический эффект, чем газ, нефть и метанол.
2. Невоспламеняема и невзрывоопасна.
3. Легкодоступна.
4. Легче загущается и контролируется.

Несмотря на очевидные плюсы использования данных жидкостей, у них имеется и недостаток – ухудшение проницаемости (кольматация пласта), вызванного набуханием глинистых минералов или другими физическими и химическими механизмами [10].

1.6.2.1 Линейные жидкости разрыва

Необходимость загущения воды, чтобы помочь транспортировать расклинивающий материал (проппант) уменьшить потерю жидкости, и увеличить ширину трещины было очевидным для ранних исследователей. Первый загуститель воды был крахмал. В начале 1960-х была найдена замена — гуаровый клей. Это полимерный загуститель. Он используется и в наше время. Также используются и другие линейные гели в качестве жидкости разрыва: гидроксипропил, гидроксипропилцеллюлоза, карбоксиметил, ксантан и в некоторых, редких случаях полиакриламиды.

1.6.2.2 Соединяющиеся жидкости разрыва

Впервые были использованы в конце 1960-х, когда было уделено большое внимание ГРП. Развитие этого типа жидкости решило много проблем, которые возникали, когда было необходимо закачивать линейные гели в глубокие

скважины с высокой температурой. Соединяющаяся реакция такова, что молекулярный вес базового полимера в значительной степени увеличивается, связывая вместе различные молекулы полимера в структуру. Первой соединяющейся жидкостью был гуаровый клей. Типичный соединяющийся гель в конце 1960-х состоял из 9586 г/м³ гуарового соединителя с боритовой сурьмой. Сурьмовая среда была с относительно низким показателем рН в жидкости разрыва. Боровая среда была с высоким показателем рН. Также было разработано много других жидкостей этого типа, таких как алюминиевые, на хромной, медной основе, и марганце. Дополнительно в конце 1960-х, начале 1970-х годов стали использовать соединитель на основе КМЦ (карбоксиметилцеллюлоза) и некоторые типы соединителя на основе гидроксиметилцеллюлозы, хотя последний был дорогостоящим. С разработкой гидроксипропилового гуара и карбоксиметилгидроксиэтилцеллюлозных полимеров, также было разработано новое поколение соединителей. Полимерные молекулы соединителя имеют тенденцию к увеличению термостабильности базового полимера. Эта температурная стабильность происходит из снижения термальной нестабильности молекулы в результате ее самой однородной природы и некоторой защищенности от гидролиза, окисления или других реакций деполимеризации, которые могут случиться. Полимеры соединителя, хотя и увеличивают кажущуюся вязкость жидкости на несколько порядков, не обязательно вызывают трение при давлении, увеличивающееся на некоторую степень при операциях закачки.

1.6.2.3 Замедляющие соединительные системы

Данные системы активно развивались в 1980-е годы, когда они использовались как жидкости разрыва с контролируемым временем соединения, или замедленной реакцией соединения. Время соединения определено как время, чтобы базовая жидкость имела однородную структуру. Очевидно, что время

соединения – это время, необходимое, чтобы достичь большого увеличения вязкости и становления жидкости однородной. Значительное количество исследований было проведено, чтобы понять важность использования соединительных систем жидкости. Эти исследования показали, что замедляющие соединительные системы показывают лучшую дисперсность соединителя, дают большую вязкость, и увеличивают в жидкости разрыва термостабильность. Другое преимущество этих систем – это пониженное трение при закачке. Как результат этого, замедляющие соединительные системы используются чаще, чем обычные соединительные системы. Основными достоинствами использования соединительных систем над линейными жидкостями являются:

- достижение более высокой вязкости при ГРП по сравнению с нагрузкой геля;
- система наиболее эффективна с точки зрения контроля потери жидкости;
- соединительные системы имеют лучшую термостабильность.

1.6.3 Жидкости ГРП на пенной основе

Иногда в жидкости ГРП добавляют азот или двуокись углерода (CO_2) для облегчения ее выноса на поверхность. Некоторые пласты с низким давлением реагируют на применение пен в качестве жидкости разрыва, которая на 60-70% состоит из газа, на 30-40% из воды (или нефти) и содержит вспенивающие ПАВ. При извлечении жидкости разрыва применяют не только пены для снижения ее плотности, но и меньший ее объем, обеспечивающий меньший контакт с породой и меньшее ее количество для извлечения.

Так как во вспененной жидкости содержится небольшое количество жидкой фазы, для удаления из скважины остается меньше жидкости. Вспененные жидкости оставляют тонкий фильтрационный осадок, при этом имеют характеристику низких гидравлических потерь. Гель в таких жидкостях

может быть сшитым для более высоких значений вязкости. Азот совместим со всеми сшитыми системами жидкостей ГРП в отличие от углекислого газа [11].

Различают несколько видов жидкостей на пенной основе:

- водяная пена (вода с полимером или без полимера и вспенивающий агент + N₂);
- кислотная пена (кислота и вспенивающий агент + N₂);
- пена на УВ основе (УВ и вспенивающий агент + CO₂);
- пена на основе углекислого газа (жидкий CO₂ + N₂);
- пена на спиртовой основе (метанол/ вода или метанол и вспенивающий агент + N₂).

Использование жидкостей на пенной может обеспечить сокращение расхода воды; повысить производительности скважины после операции ГРП; создать большее количество трещин; сократить кольматацию продуктивного пласта.

1.6.4 Жидкости ГРП на спиртовой основе

Метанол и изопропанол использовались как компоненты жидкости на водной основе и жидкости на кислотной основе, или, в некоторых случаях как и солевые жидкости разрыва в течении многих лет. Спирт, который уменьшает поверхностное натяжение воды, направленно использовался для удаления водяных препятствий. В жидкостях разрыва спирт нашел широкое применение как температурный стабилизатор, так как он действует как удерживатель кислорода. Полимеры повысили возможность загустить чистый метанол и пропанол. Эти полимеры, включая гидроксипропилцеллюлозу и гидроксипропилгуар, заменили. Гуаровая смола поднимает вязкость на 25 % выше, чем метанол и изопропанол, но кроме того дает осадок. В пластах, чувствительных к воде, жидкости на гидрокарбонатной основе более предпочтительны, чем жидкости на спиртовой основе.

1.7 Основные компоненты жидкости ГРП на водной основе

Состав жидкости гидравлического разрыва пласта на водной основе представляет собой целый комплекс компонентов, обеспечивающих максимальную эффективность при использовании в ходе операции гидроразрыва. Состав жидкости ГРП в общем виде представлен на рисунке 7.

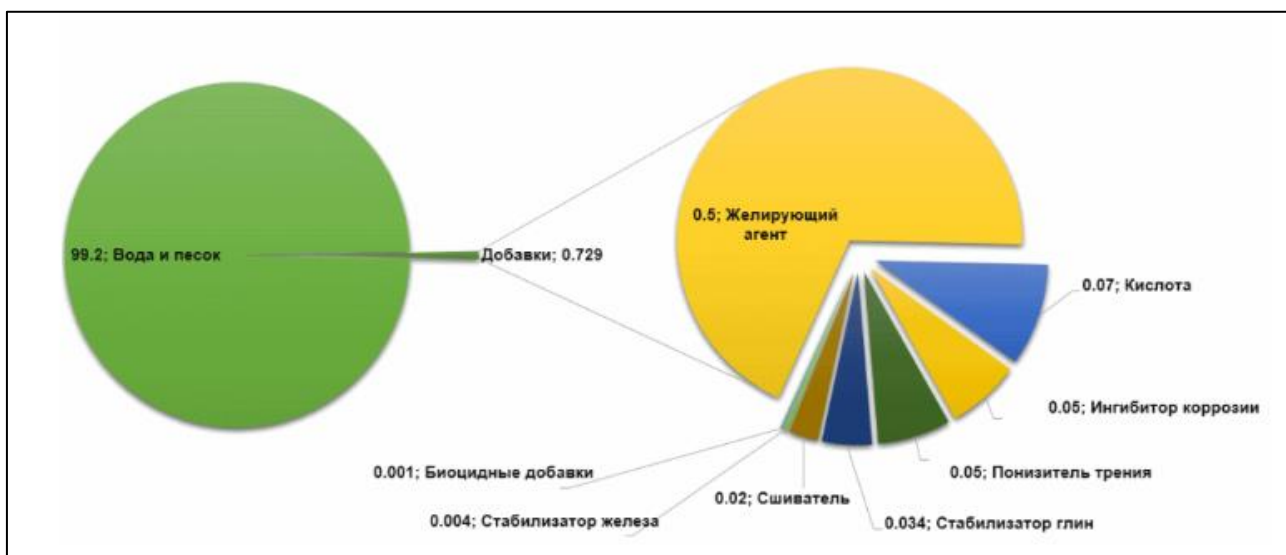


Рисунок 7 – Состав жидкости ГРП на водной основе

Несмотря на небольшую долю включения добавок в состав жидкости они имеют значительную роль в процессах взаимодействия жидкости и пород продуктивного пласта.

1.7.1 Желирующий агент (гуаровая смола)

Является полимерным соединением, содержащим остатки галактозы. Вещество обладает достаточной жёсткостью и повышенной эластичностью, хорошо растворимо в воде. Благодаря этим свойствам признаётся весьма эффективным эмульгатором и стабилизатором. При циклах замораживания и разморозки продуктов гуаровая смола отличается хорошей устойчивостью, замедляет возникновение кристаллов льда, образуя структурированный гель. Возможные концентрации этого компонента в различных рецептурах жидкостей

разрыва составляют 0,12 – 0,96 % (масс.), что обосновано различными горно-геологическими условиями, в которых проводятся операции ГРП [12].

Данный агент увеличивает вязкость жидкости гидроразрыва, позволяя жидкости переносить больше расклинивающего агента в трещины. Структура гуаровой смолы изображена на рисунке 8.

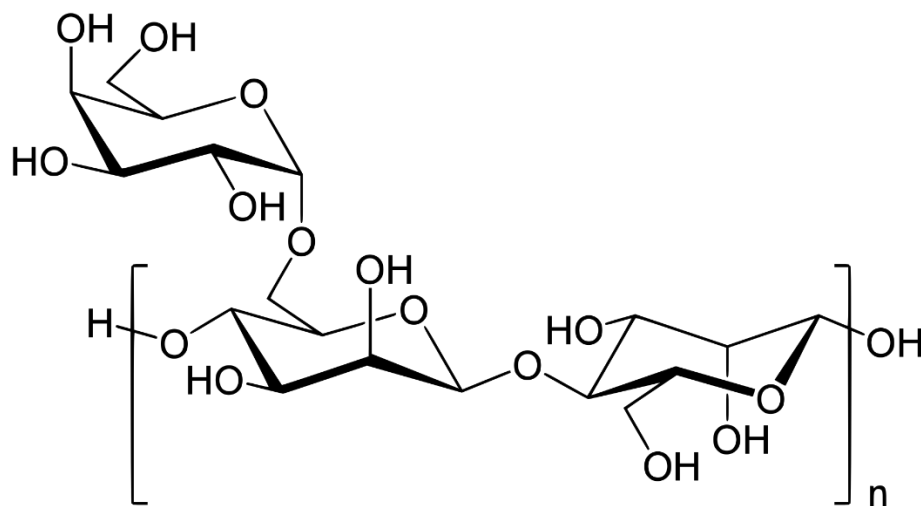


Рисунок 8 – Структура гуаровой смолы

Гуаровая смола дешевле, чем большинство других загустителей, однако менее термостабильна, чем ксантановая камедь, при температурах выше 100 градусов С. В значительной мере это ограничение удаётся преодолеть при использовании её гидроксипропильных производных, которые являются более термостабильными. К их числу можно отнести гидроксипропилгуар (ГПГ) и карбоксиметилгидроксипропилгуар (КМГПГ). Применение производных гуара позволяет снизить величину нерастворимого осадка до 2 – 4 % (масс.) [13].

В случае последовательного соединения шести и более маннозных элементов будет образовываться полиманнозная спираль, которая нерастворима. При этом в смеси ожидается наличие от 6 до 10 % (масс.) осадка, представляющего собой нерастворенный гуар. Наличие данного осадка влечет за собой негативное воздействие на проппантную пачку. Деструкторы жидкости разрыва являются причиной возникновения дополнительного осадка. Оба этих типа осадка снижают проницаемость и проводимость проппантной пачки.

Одним из решений данной проблемы также является применение полимеров, являющихся производными гуара.

1.7.2 Сшиватели

Повышение вязкости жидкости обуславливается вводом в состав сложных эфиров фосфатов в сочетании с металлами. Металлы называют сшивающими агентами. Повышенная вязкость жидкости для гидроразрыва позволяет жидкости переносить больше расклинивающего агента в трещины (гидроксид калия, боратные соли).

Сшивание геля при помощи бората обеспечивает хорошее транспортирование проппанта, постоянные реологические параметры жидкости при температуре выше 150 °С, низкую фильтруемость и хорошие свойства к очистке.

Боратный сшитый гель основан на сшивании гидратированных полимеров ионами сложного эфира борной кислоты, в результате чего происходит повышение вязкости. Чаще всего используемые полимеры в этих жидкостях ГРП – гуар и гидроксипропилгуар. Сшиватель на основе сложного эфира борной кислоты действует в обе стороны и начинает работать при изменении рН жидкости ГРП. Химическая реакция сшивания гуара боратом изображена на рисунке 9.

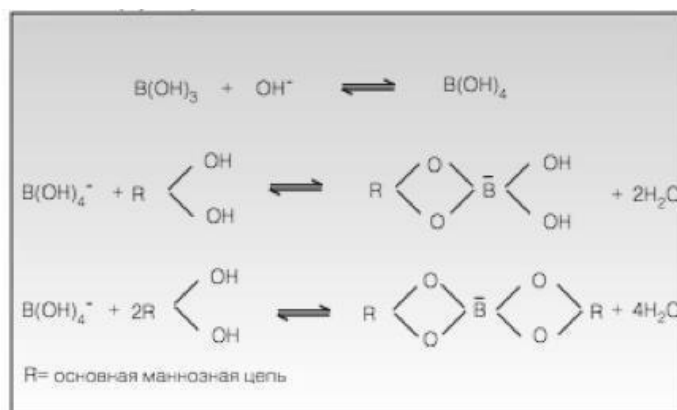


Рисунок 9 – Сшивание гуара боратом

Обратимость сшивателя в боратных гелях способствует качественному удалению из пласта, что приводит к восстановленной проницаемости. Боратные сшитые гели высокоэффективны в низко- и высокопроницаемых пластах [13].

1.7.3 Брейкеры

Для снижения вязкости жидкости и обеспечения хорошей очистки расклиненной трещины при освоении скважины в состав сшитого геля вводится брейкер. Брейкер – это добавка, которая способствует вязкой жидкости разрыва контролируемо деградировать до жидкого флюида, который может быть отобран назад из трещины. Все разрушители, используемые сегодня, являются внутренними, то есть они вводятся в жидкости разрыва до сшивки геля. Брейкерами полисахаридного геля являются энзимы, перекисные соединения, кислоты. Примерами энзимных брейкеров являются: альфа-амилаза, амилоглюкозид, олигоглюкозид, инвертаза, мальтаза, деполимеризованный микробиологический маннан [14]. Недостатком использования энзимов является узкий диапазон рН, в котором они работают как деструкторы (рН 3–8), с оптимумом при рН=5. Системы на основе окислителей функционируют в пределах рН от 3 до 14. Окислительные системы работают, разрушая молекулярные структуры полимеров. В качестве окислительных брейкеров применяют персульфаты аммония, калия и натрия, бихромат калия, перманганат калия и др. Слабые органические кислоты также находят применение в качестве деструкторов, но если кислота контактирует с карбонатом в пласте, разрушитель реагирует с пластом раньше, чем с жидкостью. Окислители и энзимы пригодны для деструкции всех применяемых в ГРП полимеров. Однако новейшим типом брейкеров можно считать капсулированные брейкеры [3–5]. Реакционная способность окислительных брейкеров увеличивается с возрастанием температуры и ограничивает количество брейкера, которое может быть использовано для разрушения полимерного геля без преждевременной потери вязкости. Высокие концентрации окислительных брейкеров показывают

существенное улучшение проницаемости пачки проппанта после деструкции. Реакционная способность окислительных брейкеров может быть замедлена путем капсулирования, что позволяет повысить концентрации брейкера внутри пачки проппанта для полимерного геля.

1.7.3 Проппant

Назначение проппанта заключается в перекрытии трещин, что позволяет флюиду свободно проникать в ствол скважины.

Первым материалом, который использовался для удержания трещины в раскрытом состоянии, был кремнистый песок. По мере развития технологии становилось ясно, что некоторые типы песка лучше других. Кроме того, были созданы искусственные проппанты, пригодные для использования там, где естественные пески непригодны.

К таким компонентам относятся керамические проппанты, керамики промежуточной плотности, керамики низкой плотности.

Существует два типа керамических проппантов: агломерированный боксит и проппанты промежуточной прочности. Проницаемость последних близка к проницаемости агломерированного боксита, плотность же их ниже, чем у боксита, но чуть выше, чем у песка. Агломерированный боксит — это высокопрочный проппант, разработанный компанией «Эксон продакшн рисерч». Изготавливают его из высококачественных импортных бокситовых руд. Процесс изготовления включает измельчение руды на очень мелкие частицы, преобразование первичной руды в сферические частицы нужного размера и обжиг их в печи при достаточно высокой температуре, вызывающей процесс агломерации. Конечный продукт обычно содержит 85 % Al_2O_3 . Остальные 15 % составляют оксиды железа, титана и кремния. Удельная плотность его 3,65 по сравнению с плотностью песка 2,65. Применяются агломерированные бокситы в основном в глубоких (глубже 3500 м) скважинах.

Керамики промежуточной плотности отличаются от агломерированных

бокситов, прежде всего, своим составом. Содержание оксида алюминия в них ниже, содержание кремния – выше, а удельная плотность составляет 3,15. При давлениях до 80 Мпа по проницаемости они близки к агломерированным бокситам. Поэтому в большинстве случаев, благодаря более низкой стоимости, ими заменяют бокситы.

Керамики низкой плотности изготавливаются так же, как и другие керамики. Главное их отличие – состав. Они содержат 49 % Al_2O_3 , 45 % SiO_2 , 2 % TiO_2 и следы других оксидов. Плотность этих пропантов равна 2,72, то есть они наиболее распространенные пропанты, благодаря их цене, прочности плотности, близкой к плотности песка.

1.7.4 Кислота

Задача кислоты состоит в том, чтобы очистить интервалы перфорации от цемента и бурового раствора для закачки жидкости разрыва и обеспечить доступ к пласту (соляная кислота HCl 3% – 28%).

Кислотная обработка предназначена для воздействия на породы ПЗП с целью увеличения их проницаемости. Процесс ведется с обязательным задавливанием кислоты в пласт. Вначале закачивают нефть или воду, затем при открытом затрубном пространстве - расчетное количество приготовленного рабочего раствора соляной кислоты. При этом объем первой порции кислоты рассчитывают так, чтобы она заполнила трубы и кольцевое пространство от башмака до кровли пласта. После этого закрывают задвижку на затрубном пространстве скважины и под давлением закачивают в скважину остатки кислотного раствора. Кислота начинает проникать в пласт. Оставшуюся в трубах и в фильтровой части скважины кислоту продавливают в пласт нефтью или водой.

1.7.5 Бактерициды

Бактерициды ингибируют рост организмов, которые могут образовывать газы (в особенности сероводород), также такие добавки предотвращают рост бактерий, которые могут уменьшить способность жидкости переносить пропант в трещины. (Глутаральдегид: 2-бром-2-нитро-1,2-пропандиол).

Добавление бактерицидов в состав жидкости разрыва приводит к гибели бактерий, однако, не способствует нейтрализации ферментов, которые уже были произведены бактериями до этого момента. Поэтому, следует добавлять бактерициды в емкости гидроразрыва перед добавлением воды [15].

1.7.6 Буферы и рН-регулирующие агенты

Буферы и регуляторы рН регулирует и контролирует рН жидкости, в целях максимизации эффективности других добавок, таких как сшиватели (карбонат натрия или калия, уксусная кислота). Наиболее распространенными веществами данного типа являются каустическая сода NaOH (увеличение рН для эффективного сшивания) и соляная кислота HCl (уменьшение рН для эффективной деструкции сшитого геля) [16].

При необходимости поддерживать значение щелочности в постоянном диапазоне в состав жидкости ГРП вводятся буферы. В большинстве случаев буферами являются соли слабых кислот с сильными основаниями. Карбонаты натрия или калия поддерживают высокие значения щелочности, а органические кислоты и их соли применимы для относительно низких значений рН.

1.7.7 Стабилизаторы глин

Большинство нефтяных коллекторов содержат глинистые минералы; то есть железа, натрия и алюминия, в различных процентах. Глины могут набухать

или мигрировать, угрожая проницаемости. Когда вода или очищающая жидкость, не находящаяся в ионном балансе, контактирует с чувствительной глиной, глина поглощает жидкость, набухает и закупоривает поры. Эти набухшие частицы глины могут выноситься продукцией и оседать в других порах, дополнительно ограничивая движение жидкости.

Данные компоненты предотвращают набухание и перенос глинистых частиц, содержащихся в пласте, которые могут блокировать поровое пространство, тем самым снижая проницаемость (например, хлорид тетраметиламмония, хлорид калия).

1.7.8 Ингибиторы коррозии

Ингибиторы коррозии – это молекулы органического вещества, которые прикрепляются к поверхности стальной трубы, обсадной колонне, оборудованию и емкостям жидкостей.

Ингибиторы коррозии предназначены для снижения агрессивности газовых и электролитических сред, а также предотвращения активного контакта металлической поверхности с окружающей средой.

Это достигается путем введения ингибитора в коррозионную среду, в результате чего резко уменьшается сольватационная активность ее ионов, атомов и молекул.

Кроме того, падает и их способность к ассимиляции электронов, покидающих поверхность металла в ходе его поляризации.

На металле образуется моно- или полиатомная адсорбционная пленка, которая существенно ограничивает площадь контакта поверхности с коррозионной средой и служит весьма надежным барьером, препятствующим протеканию процессов саморастворения.

При этом важно, чтобы ингибитор обладал хорошей растворимостью в коррозионной среде и высокой адсорбционной способностью как на ювенильной

поверхности металла, так и на образующихся на нем пленках различной природы.

Ингибиторы коррозии используются только в жидкостях гидроразрыва, содержащих кислоту. (метанол, бисульфат аммония для поглотителей кислорода).

1.7.9 Понизители трения

Понизители трения позволяют закачивать жидкости для гидроразрыва с оптимальными скоростями и давлениями, сводя трение к минимуму. Наиболее эффективными понизителями трения являются:

- акрилат-акриламидный сополимер натрия;
- полиакриламид (ПАМ);
- нефтяные дистилляты.

За счет уникальных свойств (гелеобразователь, плёнкообразователь, флокулянт и коагулянт) полиакриламид занимает важную роль в процессе гидравлического разрыва пласта. Структура полиакриламида представлена на рисунке 10.

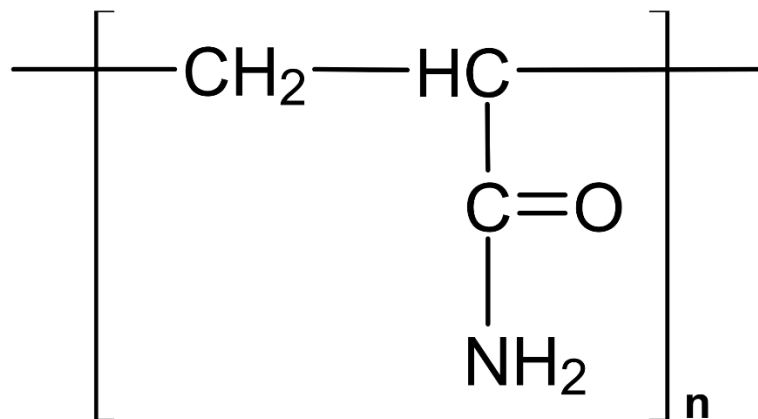


Рисунок 10 – Элементарное звено макромолекулы полиакриламида

1.8 Требования для жидкостей ГРП на водной основе

Для обеспечения эффективного использования жидкости гидроразрыва пласта существует ряд требований к свойствам геля [17]:

1. Дешевизна;
2. Доступность;
3. Хорошая пескоудерживающая способность;
4. Не уменьшают проницаемость породы пласта;
5. Минимальные потери на трение при закачке с высокими расходами;
6. Не влияют на набухание глинистых минералов пласта;
7. Оказывают минимальное повреждение пласта веществами, входящими в состав жидкости или геля;
8. Не содержат посторонних механических примесей;
9. Не образуют нерастворимых осадков при соприкосновении с жидкостями и породой пласта;
10. Стабильность свойств при высокой температуре заданное время;
11. Легко разлагаются и теряют вязкость после остановки закачки;
12. Из пласта удаляются максимально полно.

После успешной транспортировки проппанта в трещину жидкость разрыва должна быть извлечена на поверхность в том объеме, в каком это возможно. Зачастую возникает проблема полного удаления геля из скважины ввиду неполной деструкции жидкости и образования осадка в порах продуктивного пласта.

Вопрос проблемы загрязнения продуктивного пласта и полного удаления жидкости из скважины будут рассмотрены в следующих разделах.

1.9 Проблема кольматации трещин после операции гидроразрыва

Жидкости гидроразрыва, которые закачиваются под высоким давлением в пласт, готовятся на основе гелей гуаровой смолы с добавлением сшивателя и брейкера полимеров. В случае неразрушения полимерной составляющей после размещения пропантной пачки образуется сверхвязкая, трудно удаляемая гелеобразная масса, которая блокирует как пространство трещины, так и поровое пространство призабойной зоны продуктивного пласта.

Для последующей фильтрации геля из трещины путем разрушения жидкости разрыва необходимо добиться таких значений вязкости, которые были бы сравнимы с вязкостью воды. Остаточный гель при его неполном разрушении полимерных связей понижает относительную проницаемость трещины и блокирует приток жидкостей к скважине. Данная ситуация диктует необходимость использования дополнительных мероприятий по очистке при освоении скважины [18].

Образование фильтрационной корки на поверхности трещины является одним из тех факторов, который негативно сказывается на проводимости трещины после проведенной операции ГРП. Во время данной операции жидкость ГРП просачивается в пласт через трещины и разрывает его, находится в трещине под гораздо более высоким давлением, чем в коллекторе. Однако достаточно большие размеры молекул сшитого гуара не позволяют ему попасть в поровую матрицу, что ведет к образованию плотной полимерной корки на поверхности трещины. Также сказывается образование плотной упаковки пропанта при смыкании трещины, когда производят снижение давления по окончании операции ГРП. Смыкание трещины ведет еще большему повышению концентрации полимера в результате дополнительное вытеснение воды из полимерной сетки в пласт. Поэтому, если полимер остается неразрушенным, происходит образование сверхвязкой гелеобразной корки, которая блокирует поровое пространство трещины [19].

Решением проблемы загрязнения трещин, образовавшихся в ходе проведения ГРП является применение эффективных видов брейкеров (кислот, окислителей, энзимов). Брейкеры жидкостей ГРП, применяемые в настоящее время, относятся к определенным разновидностям процессов деструкции.

1.10 Процессы деструкции полимерной составляющей жидкостей ГРП

Существует несколько видов деструкций, которые могут эффективно использоваться в рамках разрушения полимерных связей геля в ходе операции ГРП. Основными видами физической и химической деструкции являются:

- механическая;
- термическая;
- радиационная;
- фотохимическая деструкция;
- деструкция при добавлении кислот, окислителей, энзимов и бактерицидов.

1.10.1 Механическая деструкция

Механическая деструкция полимеров осуществляется за счет разрушения деформированных макромолекул с сопутствующим снижением молекулярной массы веществ. Механические напряжения, которые возникают при нагружении полимера при использовании на промысле, являются одной из причин деструкции. Согласно наблюдениям Г. Штаудингера в двадцатом веке при множественном пропускании растворов полимеров через капилляры их вязкость из-за процессов деструкции понижается [20]. Исходя из дальнейших исследований было выявлено, что вследствие механической деструкции образуются макрорадикалы, которые непосредственно влияют на структуру

полимера и его молекулярный вес. Следует отметить, что разрушение макромолекул линейных и трехмерных полимеров, находящихся в вязкотекучем, высокоэластичном состоянии, а также макромолекул в разбавленных и концентрированных растворах полимеров осуществляется при сравнительно небольших нагрузках.

Неравномерность распределения нагрузок по отдельным связям и существование «перенапряженных» участков цепей, где истинные нагрузки близки к предельной прочности химических связей на разрыв является основополагающей причиной механической деструкции. Причина возникновения перенапряжения кроется в различиях в направлении и величине сил внутреннего трения, действующих на отдельные фрагменты полимерных цепей. Силы внутреннего трения же образуются под влиянием градиента давления в жидкой среде. Внутреннее трение характеризуется напряжением сдвига.

Вследствие того, что напряжение сдвига в потоке жидкости ослабляет энергию активации механического разрыва связей, разрыв полимерной цепи при деструкции носит термофлуктуационный характер. Ослабление энергии активации также может стимулировать повышение температурного фактора.

Следовательно, в качестве главного фактора механической деструкции выступает напряжение сдвига, которое количественно отражает силы внутреннего трения в конкретной области потока полимерного раствора [21].

1.10.2 Термическая деструкция

Термической деструкцией называют процесс разрушения макромолекул полимера под воздействием высоких температур в отсутствии кислорода, протекающий по радикально-цепному механизму. При разрушении полимеров при термической деструкции в некоторых случаях образуются короткие цепи различного строения (например, при термической деструкции полиэтилена, полипропилена), в других случаях происходит образование мономера. Процесс

деструкции может также включать в себя радикальные, ионные и молекулярные реакции (термодеструкция поливинилхлорида).

Степень устойчивости к термическому воздействию определяется термостойкостью. Термостойкость оценивается по температуре, при которой заметно разложение полимера, по продуктам разложения и по кинетике процесса. Важным фактором, характеризующим термостойкость полимера, является величина энергий связи между атомами в главной цепи, так как при нагревании полимера в некоторых местах системы энергия теплового движения становится соизмеримой с энергией химической связи, вследствие чего связи разрушаются.

Значительная разветленность полимеров, наличие в составе молекул заместителей также оказывают влияние на термостойкость жидкости ГРП.

1.10.3 Радиационная деструкция

Радиационная деструкция происходит под воздействием на полимеры жесткой ионизирующей радиации, а также под воздействием ускоренных электронов и ионов. При радиационной деструкции происходит отщепление водорода и небольших боковых групп (типа CH_3 , C_2H_5) от молекул полимера. При этом деструкция может сопровождаться сшиванием макромолекул. Характерная черта радиационной деструкции – выделение газообразных продуктов [H_2 , CH_4 , а для полимеров, содержащих гетероатомы - также CO , CO_2 , NH_3 , $(\text{CN})_2$].

К примеру, при радиационной деструкции полиэтилена выделяются водород и бутан, но конечным итогом является сшивание.

Радиационная деструкция полимеров замедляется, если в полимере имеются ароматические кольца или если к полимеру добавить соединения (антирады), содержащие ароматические структуры (например, ароматические амины, хиноны); ароматические системы рассеивают излучения высоких энергий и ослабляют их воздействие на макромолекулы.

Таким образом, можно сделать вывод, что только при дозированном использовании радиоактивного излучения можно произвести положительное влияние на полимер в заданных условиях, к примеру, повысить термостойкость или же химическую стойкость полимеров.

1.10.4 Фотохимическая деструкция

При фотохимической деструкции макромолекулы полимера разрушаются под воздействием света. Фотохимическая деструкция является радикально-цепным процессом, в полимере, помимо разрыва химических связей, происходят сшивание, образование двойных связей и свободных радикалов. Наиболее сильно фотохимическая деструкция происходит под воздействием ультрафиолетовых лучей. Однако в силу малой проникающей способности фотоизлучения, фотохимическая деструкция происходит преимущественно в поверхностных слоях полимера.

Скорость проведения фотохимической деструкции существенно повышается, если в полимере присутствуют фотосенсибилизаторы и фотоинициаторы. Фотосенсибилизаторы легко поглощают световое излучение и передают энергию фотовозбуждения макромолекулам полимера. Фотоинициаторы (пероксиды и азасоединения) при освещении легко образуют радикалы, которые далее инициируют деструкцию полимера.

1.10.5 Химическая деструкция

Под химической деструкцией обычно понимают все процессы, приводящие к изменению химической структуры полимерных материалов. Таким образом химическая деструкция – совокупность следующих химических процессов, происходящих в полимере в агрессивных средах и вызывающих изменение его молекулярного веса:

а) деполимеризация – реакция отщепления от конца макромолекулы мономера;

б) полимер-аналогичное разложение полимера – реакция отщепления группы атомов от макромолекулы при сохранении исходной степени полимеризации;

в) разложение основной цепи, приводящее к уменьшению степени полимеризации;

г) сшивание – реакции образования химических связей между макромолекулами, приводящие к появлению разветвленных и сетчатых структур.

Химическая деструкция полимеров под действием окислителей является сложным процессом, включающим, как правило, радикальные, молекулярные и ионные химические реакции; деструкция под действием кислот и оснований в основном представляет собой реакции гидролиза, сольволиза или отщепления.

Химическая стойкость – стойкость полимерных материалов к действию агрессивных сред. Критерии химической стойкости полимерных материалов определены в ряде стандартов. Под долговечностью следует понимать промежуток времени, за который полимерный материал при определенных условиях эксплуатации изменяет свойства до уровня, установленного в технической документации.

В рамках химической деструкции применяют неорганические и органические кислоты, окислители, биологические брейкеры, а также ферменты.

1.10.5.1 Деструкция с использованием кислот

При операциях деструкции сшитого геля используются неорганические и органические кислоты. На практике в качестве неорганических кислот используют соляную кислоту в определенных концентрациях. Но, несмотря на достаточно эффективную способность разрушать связи между полимером и

сшивателем, данный брейкер оказывает негативное влияние на свойства стенок трещины терригенного коллектора, а также разрушает закрепляющий трещину проппант.

Альтернативой использованию достаточно агрессивной соляной кислоты является ввод растворов органических кислот для воздействия на сшитый гель (молочная, лимонная, винная кислоты). Но при этом следует учитывать породы, образующие пласт, так как кислота может вступить в реакцию с карбонатом раньше, чем с жидкостью ГРП.

К минусам всех типов кислот можно отнести утерю реакционной способности при разбавлении, нейтрализации или преждевременной реакции с породами пласта и полимерной основой жидкости разрыва. Также слабые растворы кислот имеет тенденцию к осадкообразованию, растворимому при низких значениях щелочности, но нерастворимых при значениях рН, близких к нейтральным. Чтобы устранить данный недостаток в состав раствора добавляют хелатные соединения [22].

1.10.5.2 Деструкция с использованием окислителей

Окислители являются наиболее пространственными деструкторами, такими как персульфаты, перкарбонаты, гипохлориты, пероксиды, перманганаты. Данный тип деструкции заключается в том, чтобы расщепить ацетильные связи в основной цепи полимера в температурном диапазоне от 25 до 95 градусов Цельсия. Реакционная способность брейкеров-окислителей значительно снижается после реакции [23].

Для увеличения эффективности процесса деструкции, а также для обеспечения необходимых свойств сшитого геля, окислители используются совместно с гидролизованнными эфирами органической кислоты. В пластовых условиях с повышенной температурой скорость гидролиза эфира увеличивается, но незначительно и совместно с образованием органической кислоты, повышая

кислотность жидкости ГРП. После окислительной деструкции свободные кислоты воздействуют на остаточные структуры сшитого геля без изменения свойств состава жидкости разрыва в течение длительного времени, достаточного для выполнения работы.

Скорость реакции окислителей зависит от температуры. В случае, если температура реакционной среды составляет менее 40 - 50 °С, этот процесс происходит достаточно медленно. Скорость реакции возрастает приблизительно в 4 раза при увеличении температуры на 10 °С.

К минусам окислителей можно отнести их коррозионную активность, способность реагировать с глинами, а также образовывать эмульсии [24].

Ввод органических окислителей в форме микро- и наноэмульсий позволяет добиться значительного ускорения процесса разрушения жидкости гидравлического разрыва пласта. Для данного способа время деструкции составляет от 1 до 16 часов, в то время как, при применении брейкеров в другом составе время разрушения порой достигает 48 часов.

1.10.5.3 Деструкция с использованием энзимов и бактерицидов

Сложные молекулы белка с определенной структурой называются энзимами. Энзимы состоят из аминокислотных цепей и выступают в качестве органических катализаторов биохимических процессов. В этих процессах энзимы присоединяют и переваривают полимер в определенных местах вдоль основной цепи полимера, уменьшая его молекулярные цепи. В качестве брейкера, в отличие от других деструкторов, энзимы являются катализаторами и специфичными для определенных групп полимеров, т.е. активация процесса деструкции происходит только при наличии в реакционной среде определенного биополимера и только на данном полимере. Для другого полимера деструкция может требовать введение дополнительного количества энзима, способного к реакции с ним. Энзимы не «израсходованные» во время процесса разрушения,

эффективно разрушают полимерные соединения и сохраняются до тех пор, пока полимер полностью не разрушится. Принцип действия энзимов представлен на рисунке 11.



Рисунок 11 – Механизм действия энзимов (ферментов)

По функциям энзимы можно подразделить на несколько групп. Так, ускорение окислительно-восстановительных реакций инициируют оксидоредуктазы; способствуют перемещению элемента одной молекулы в состав другой трансферазы; катализируют процесс расщепления связи под действием воды гидролазы; производят объединение субстратов лигазы. Энзимы характеризуются коррозионной безопасностью и отсутствием образования нерастворимых осадков при контакте с различными породами пласта.

Одним из недостатков энзимов является чувствительность веществ к среде, в которой происходит процесс разрушения. Рабочий температурный диапазон у этих веществ довольно мал (от 4 до 95 °С). Узкий рабочий диапазон по значению рН реакционной среды, составляющий от 3 до 8 единиц, оптимально – 5 единиц также является недостатком энзимов.

Для деструкции полимеров также применяют биодеструкцию. Биодеструкция осуществляется с помощью ферментов, представляющих собой белки, вырабатываемые клетками и тканями живых организмов, в том числе микроорганизмов. Для биодеструкции могут применяться аэробные и анаэробные микроорганизмы, ферменты которых расщепляют биополимеры до простых сахаров или жирных кислот. Биологические деструкторы отличаются от

других деструкторов простотой осуществления процесса, дешевизной и экологичностью.

В качестве активных веществ биодеструкторов, вырабатываемых в процессе жизнедеятельности плесневых грибов, выступают органические кислоты: фуморовая, яблочная, лимонная, глюконовая, молочная, щавелевая.

Как уже было отмечено выше, наряду с органическими кислотами другими важными действующими веществами, производимыми биодеструкторами, являются ферменты. На сегодняшний день имеются исследования способности микробиоты отхода пивоварения, пивной дробины, разлагать молекулы таких полисахаридов, как: карбокисметилцеллюлоза, ксантан.

Недостатки применения биодеструкторов заключаются в необходимости индивидуального подбора разных родов микроорганизмов и грибов, их повышенной устойчивости к жестким воздействиям рабочей среды. К таким условиям можно отнести повышенные температуры и давления, значительную щелочность разрушаемой жидкости, а также возможное отсутствие доступа воздуха в рабочую область.

Однако, существует возможность ухода от непосредственного применения биологических деструкторов, которая выражается в получении из них чистого фермента-деструктора. В этом случае, деструкция будет протекать по механизму, аналогичному описанному ранее для обработки жидкости гидроразрыва энзимами.

1.11 Улучшения очистки пропантной пачки

Чтобы разрушить остатки полимерного геля, на него воздействуют брейкерами - окислителями или реагентами, которые разрывают цепочку полимера в ее самых слабых местах, рачления ее на более мелкие, более подвижные фрагменты. В результате понижается вязкость остаточной жидкости,

способствуя более эффективной очистке. брейкеры применяются при пластовых температурах ниже 163 °С. При недостаточной деструкции концентрированный полимер остается в проппантной набивке, снижая ее проводимость и эффективность обработки.

Раньше химически активные брейкеры растворялись в жидкости при ее приготовлении. В результате рабочая жидкость подвергалась их воздействию уже во время закачки. Необходимо было проявлять осторожность, чтобы выбрать достаточно низкую концентрацию деструктора. В противном случае снижение вязкости происходило слишком быстро, приводя к осаждению проппанта. При такой низкой концентрации брейкера имела место лишь частичная деградация полимера. результатом было ухудшение проводимости трещины.

Однако применения одного брейкера часто бывает недостаточно. Из результатов испытаний на проводимость видно, что остаточные фрагменты первичной структуры полимера после его деградации все еще способны вызывать значительную закупорку пор. Более того, при определенных условиях эти фрагменты могут коагулировать или связываться между собой, образуя вязкую массу и еще более ухудшая проводимость трещины. Иногда внесение дополнительного количества брейкера может привести к усилению коагуляции. Улучшение очистки проппантной пачки изображено на рисунке 12.

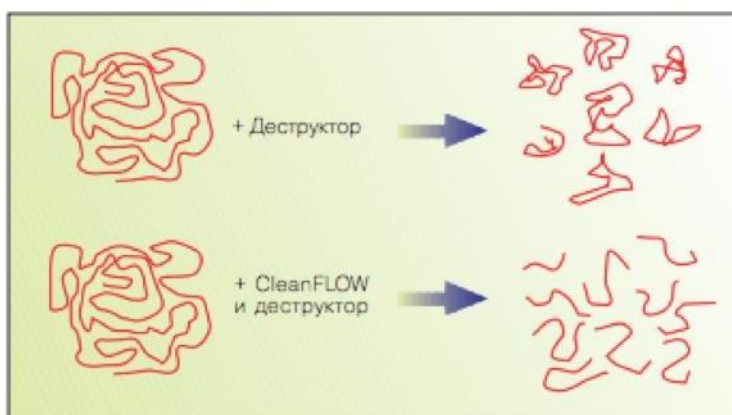


Рисунок 12 – Улучшение очистки проппантной пачки

Применение только брейкера (деструктора) приводит к появлению фрагмента полимера, удаление которых из трещины может оказаться затруднительным. Система добавок CleanFLOW взаимодействует с брейкером, не допуская коагуляции фрагментов, способствуя очистке трещины и улучшению ее проводимости.

Чтобы избежать процессов коагуляции, была разработана особая смесь антикоагулянтов – CleanFLOW. Эта смесь добавок синергически работает с брейкером, уменьшив размер фрагментов полимера и устраняя тенденцию к коагуляции. Рассеивающее действие добавки увеличивает подвижность и число путей притока. Закупорка пор уменьшается, а проницаемость пропантной набивки возрастает.

Также предлагается во избежание ухудшению проводимости пласта для проведения ГРП в низкопроницаемых коллекторах целесообразно использовать маловязкие жидкости разрыва, содержащие в своем составе кольматанты – полимерные компоненты. В настоящее время такими перспективными в разработке и применении жидкостями стали системы на основе вязкоупругих поверхностно-активных (ВУПАВ). Благодаря дифильной структуре молекул ПАВ склонны к самоассоциации в растворах, которая проявляется в образовании мицелл. В объеме водной фазы выгодной для образования мицелл становится некоторая концентрация ПАВ, называемая критической концентрацией мицеллообразования (ККМ).

При оптимальном соотношении концентраций ВУПАВ: электролит в водной среде формируются длинные червеобразные мицеллы ПАВ, которые в результате дальнейшего роста и переплетения между собой образуют сложную трехмерную сетчатую структуру в растворе, характеризующуюся вязкоупругими свойствами.

Образующийся гель благодаря упругой структуре удерживает в объеме расклинивающий агент, обладая значительно меньшими значениями вязкости в сравнении с полимерными композициями, транспортирует пропант глубоко в обрабатываемый продуктивный интервал.

Также немаловажная особенность растворов ВУПАВ выражается в обратимости процесса формирования червеобразных мицелл, которые способны разрушаться при контакте с углеводородной фазой. В результате вязкоупругая системы теряет свои вязкостные свойства и легко выходит на поверхность вместе с добываемыми пластовыми флюидами, оставляя после себя высокопроводящие пачки расклинивающего агента в пласте.

1.12 Заключение по литературному обзору

В результате обзора литературных источников, относящихся к теме магистерской диссертации были получены следующие результаты:

- рассмотрен гидравлический разрыв пласта как способ повышения продуктивности и увеличения приемистости скважин;
- отмечены различные типы проведения ГРП;
- рассмотрены порядок работ при ГРП и сопутствующее оборудование;
- рассмотрены виды жидкостей ГРП и выявлены их компоненты;
- приведены требования к характеристикам жидкости ГРП;
- рассмотрена проблема кольтации образовавшихся трещин в ходе проведения операции ГРП;
- выявлены существующие процессы деструкции, а также произведена оценка их эффективности.

По результатам проведенного литературного обзора можно отметить следующее:

- гидравлический разрыв пласта выступает в качестве одним из наиболее эффективных методов повышения продуктивности и увеличения приемистости нагнетательных скважин за счет приобщения к выработке слабо дренируемых зон и пропластков;
- проблема неполного разрушения сшитого геля перед его удалением из скважины является одной из самых важных, оказывающей влияние на эффективность проведения операции ГРП;
- среди структурообразователей жидкости разрыва наиболее недорогостоящим и эффективным является гуар и его производные;
- выбор правильного вида деструкции обусловлен тем, что рассмотренные разновидности физической и химической деструкции помимо разрушения полимерных связей в составе жидкости могут оказывать и неблагоприятное воздействие на оборудование и призабойную зону продуктивного пласта;

- наиболее рациональным и безопасным методом деструкции является химическая, а именно, деструкция с использованием кислот и окислителей.

2. Экспериментальная часть

Организация данного раздела заключается в выполнении следующих задач:

- методика приготовления жидкости гидроразрыва;
- описание методики контроля параметров жидкости ГРП, позволяющих оценить эффективность процессов деструкции;
- обработка полученных экспериментальных данных.

2.1 Методика эксперимента

2.1.1 Средства и материалы для проведения экспериментов

Для проведения исследования были приготовлены жидкости ГРП на основе гуаровой смолы с добавлением стабилизатора глин KCL. Для сшивания геля использовался боратный сшиватель БС-2.

Для осуществления деструкции полимерных связей были выбраны молочная, винная, лимонная и уксусная кислоты различных концентраций, а также пероксид водорода.

Необходимую массу дистиллированной воды, стабилизатора глин (KCL), боратного сшивателя и гуара подготавливались с применением электронных весов EK-6000H, которые изображены на рисунке 12.



Рисунок 12 – Электронные весы EK-6000H

Для приготовления нужной консистенции сшитого геля для ГРП использовалась верхнеприводная мешалка ES-8300 D с ромбовидными лопастями с максимальной частотой вращения 3000 об/мин. Верхнеприводная мешалка ES-8300 D изображена на рисунке 13.



Рисунок 13 – Высокоскоростная мешалка ES-8300D

Реологические параметры жидкости гидроразрыва измерялись с помощью ротационного вискозиметра OFITE 800. Вискозиметр представлен на рисунке 14.



Рисунок 14 – Ротационный вискозиметр OFITE 800

Расчет напряжения сдвига и динамической вязкости производится исходя из первичных показаний прибора и приборных констант. Таким образом, диапазон измерений вязкости зависит от размера применяемого внутреннего цилиндра, жесткости применяемой торсионной пружины, а также скорости вращения.

2.1.2 Порядок проведения экспериментов

2.1.2.1 Методика приготовления раствора гуара

Методика приготовления состоит в следующем:

- 1) подготавливают 1 кг дистиллированной воды и 20 г хлорида калия;
- 2) включают верхнеприводную мешалку, добавляют хлорид калия в воду и перемешивают 5 минут на частоте 500 об/мин;
- 3) подготавливают 3 г гуара;
- 4) добавляют 3 г гуара в раствор хлорида калия и воды и перемешивают на частоте 500 об/мин в течение 25 минут;
- 5) подготавливают 3 мл сшивателя;
- 6) постепенно добавляют сшиватель в смесь воды, хлорида калия и воды, а затем перемешивают в течение 30 мин на частоте 500/об мин.
- 7) оставляют полученную смесь на 40-50 минут с целью набора вязкости и более полного сшивания гуара.

Пример сшитой жидкости ГРП представлен на рисунке 15.



Рисунок 15 – Сшитая жидкость ГРП

Сшитая жидкость ГРП набирает требуемую вязкость в момент, когда при попытке её перелива из одной емкости в другую она начинает принимать форму языка.

2.1.2.2 Методика приготовления брейкеров

Для проведения экспериментов понадобились брейкеры с 4 и 8-процентной массовой концентрацией. Так как применяемые брейкеры изначально имели более высокие массовые концентрации, то для них было произведено уменьшение концентрации активного вещества в растворах по «правилу креста». «Правило креста» изображено на рисунке 16.



Рисунок 16 – «Правило креста»

Таким образом, чтобы приготовить из 80% изначального раствора молочной кислоты нужный 8% брейкер, необходимо к 72 граммам воды добавить 8 грамм молочной кислоты.

2.1.2.3 Контроль реологических параметров

Порцию сшитого геля массой 300 грамм помещают в чашку вискозиметра OFITE 800 и устанавливают ее на подставку прибора. Затем вводят брейкер массой 150 грамм. Общая масса смеси в чашке будет составлять 450 грамм. Для случаев применения смесей нескольких деструкторов, общая масса брейкера сохранялась неизменной, но перемешивалась в соотношении 1:1 между различными брейкерами. Время смешивания сшитого геля с брейкером до включения прибора не должно превышать 10 секунд.

При включенном приборе фиксируются максимальные отклонения стрелки при 600 об/мин и 300 об/мин для дальнейшего определения пластической вязкости.

Пластическая вязкость определяется как разность показаний при 600 об/мин и при 300 об/мин.

2.2 Обработка экспериментальных данных

Обрабатывают полученные экспериментальные данные путем представления их в графическом виде.

По результатам экспериментов были построены графики зависимости пластической вязкости сшитого геля от времени его обработки брейкерами при различных концентрациях при комнатной температуре.

2.2.1. Исследование пластической вязкости с лимонной кислотой в качестве деструктора

Эксперименты с использованием в качестве брейкера лимонной кислоты производились при концентрации жидкости ГРП к лимонной кислоте 2:1.

Зависимость степени деструкции сшитого геля от времени его обработки лимонной кислотой в концентрации 8 и 4% (масс.) приведена на рисунках 17 и 18.

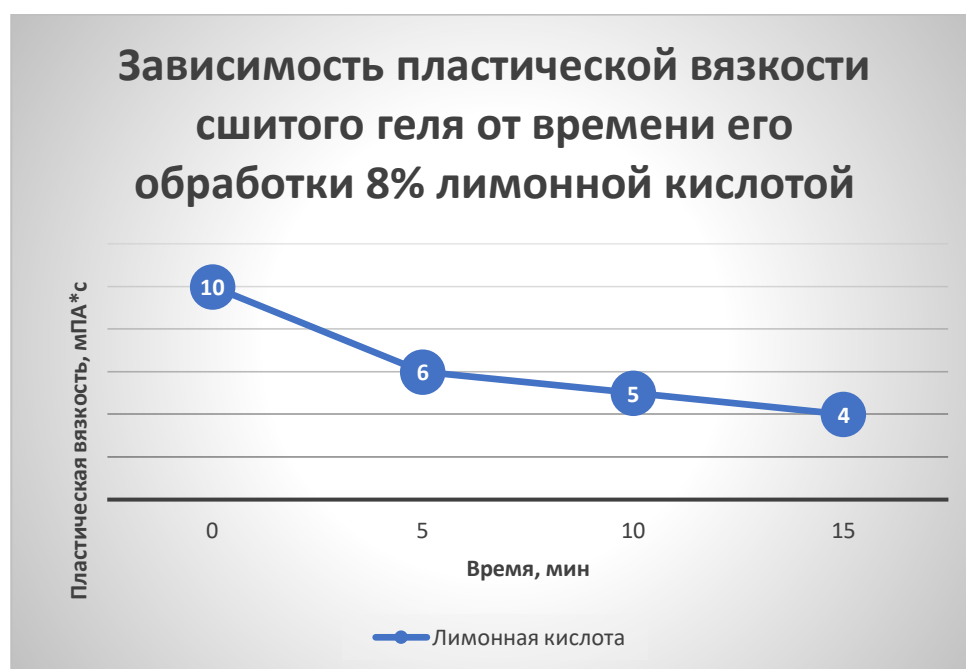


Рисунок 17 –Зависимость пластической вязкости сшитого геля от времени его обработки лимонной кислотой концентрации 8% (масс.)

Наблюдается деструкция геля до вязкости близкой к диапазону 4 мПа*с. через 15 минут. Из графика видно, что при использовании лимонной кислоты характерен резкий скачок пластической вязкости на ранней стадии деструкции. Резкое понижение вязкости геля оказывает негативное влияние, т.к. в данном случае проппант не успевает полностью проникнуть в трещину ГРП.

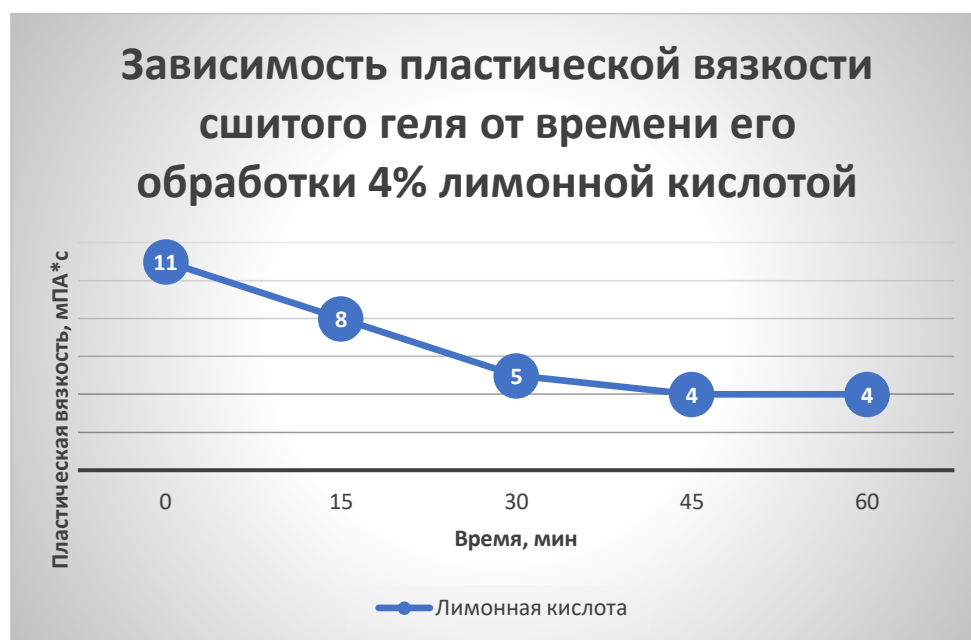


Рисунок 18 –Зависимость пластической вязкости сшитого геля от времени его обработки лимонной кислотой концентрации 4% (масс.)

Наблюдается деструкция геля до вязкости близкой к диапазону 4 мПа*с. через 60 минут. При использовании кислоты в данной концентрации деструкция геля происходит достаточно продолжительное время, что, в свою очередь, способствует лучшему проникновению проппанта в трещины ГРП.

2.2.2 Исследование пластической вязкости с лимонной кислотой и перекисью водорода в качестве деструкторов

Эксперименты с использованием в качестве брейкера лимонной кислоты и перекиси водорода производились при концентрации жидкости ГРП к брейкеру 2:1.

Зависимость степени деструкции сшитого геля от времени его обработки лимонной кислотой и перекиси водорода в концентрации 8 и 4% (масс.) приведена на рисунках 19 и 20.



Рисунок 19 –Зависимость пластической вязкости сшитого геля от времени его обработки лимонной кислотой концентрации 8% (масс.) + перекись водорода

Наблюдается деструкция геля до вязкости близкой к диапазону 5 мПа*с. через 15 минут. После ввода в состав брейкера перекись водорода наблюдается более плавный скачок вязкости, что положительно влияет на закрепление пропанта в трещинах. Но при этом конечная вязкость жидкости немного выше, чем при применении одной только лимонной кислоты.

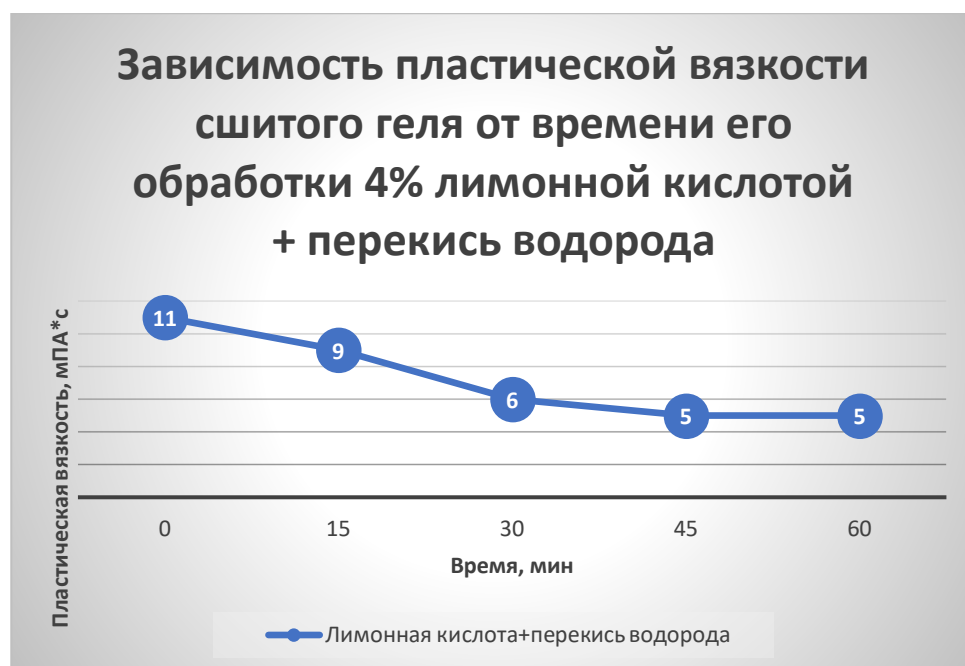


Рисунок 20 –Зависимость пластической вязкости сшитого геля от времени его обработки лимонной кислотой концентрации 4% (масс.) + перекись водорода

Наблюдается деструкция геля до вязкости близкой к диапазону 5 мПа*с. через 60 минут, при этом скачок вязкости становится еще плавней, что является положительным фактором.

2.2.3 Исследование пластической вязкости с молочной кислотой в качестве деструктора

Добавляем в сшитый гель молочную кислоту 8 и 4% (масс.) концентрации поочередно. Отношение масс сшитого геля к кислоте 2:1.

Зависимость степени деструкции сшитого геля от времени его обработки молочной кислотой приведена на рисунках 21 и 22.



Рисунок 21 –Зависимость пластической вязкости сшитого геля от времени его обработки молочной кислотой концентрации 8% (масс.)

Наблюдается деструкция геля до вязкости близкой к диапазону 7 мПа*с. через 15 минут. Несмотря на относительную равномерность деструкции, конечная вязкость оказывается довольно высокой.

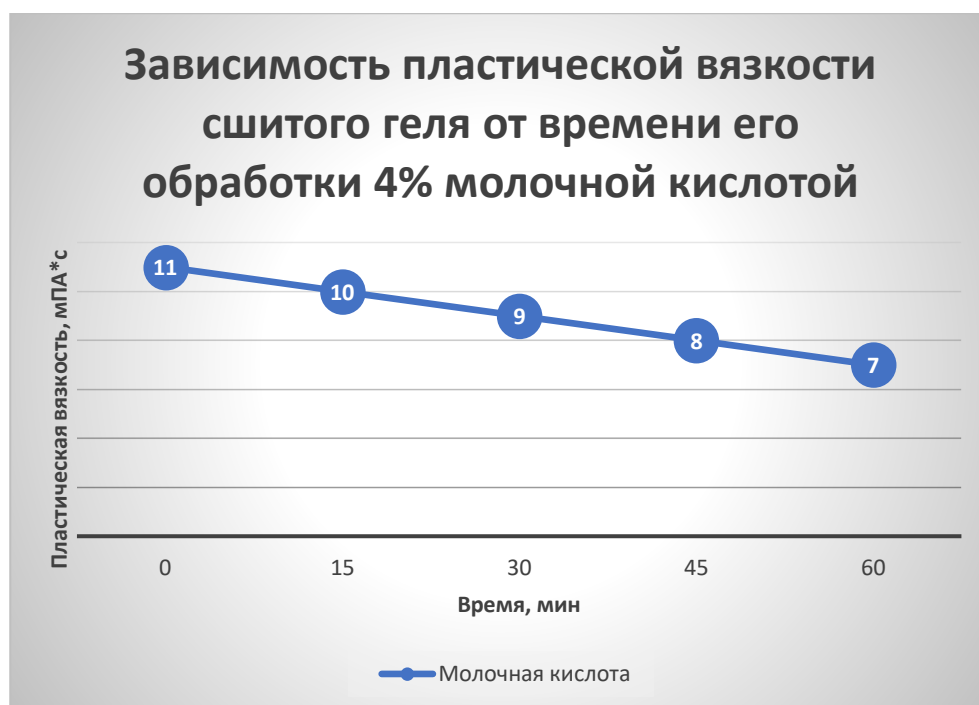


Рисунок 22 –Зависимость пластической вязкости сшитого геля от времени его обработки молочной кислотой концентрации 4% (масс.)

Наблюдается деструкция геля до вязкости близкой к диапазону 7 мПа*с. через 60 минут. При этом процесс деструкции равномерный, что является положительным фактором.

2.2.4 Исследование пластической вязкости с винной кислотой в качестве деструктора

Добавляем в сшитый гель винную кислоту 8 и 4% (масс.) концентрации поочередно. Отношение масс сшитого геля к кислоте 2:1.

Зависимость степени деструкции сшитого геля от времени его обработки винной кислотой приведена на рисунках 23 и 24.

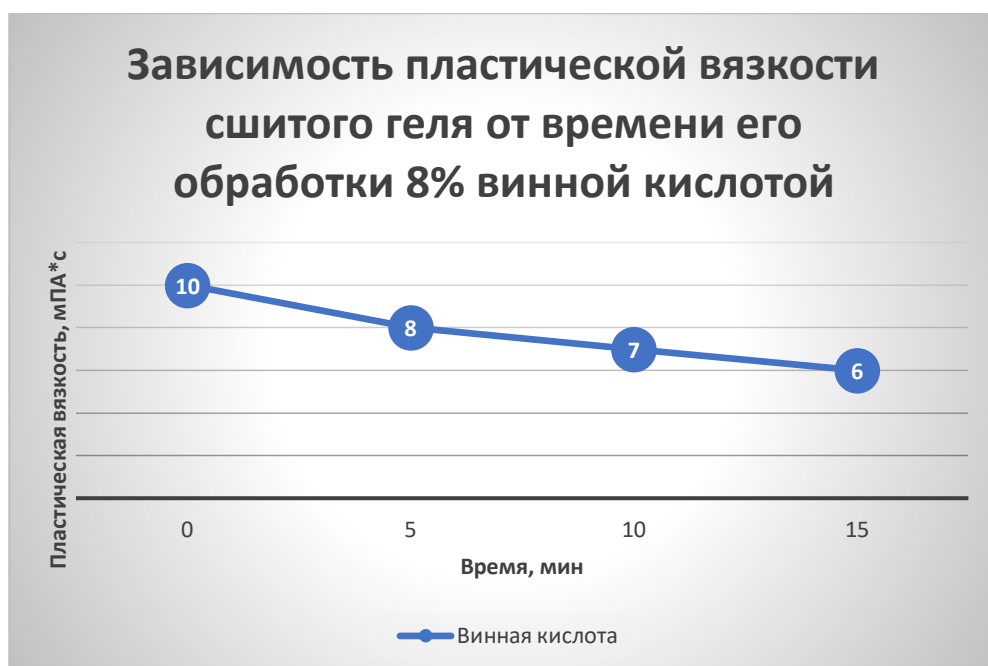


Рисунок 23 –Зависимость пластической вязкости сшитого геля от времени его обработки винной кислотой концентрации 8% (масс.)

Наблюдается деструкция геля до вязкости близкой к диапазону 6 мПа*с. через 15 минут. Процесс деструкции схож с деструкцией при использовании 8% (масс.) молочной кислоты, но вязкость оказывается немного меньше, что благоприятно влияет на процесс удаления жидкости из скважины.

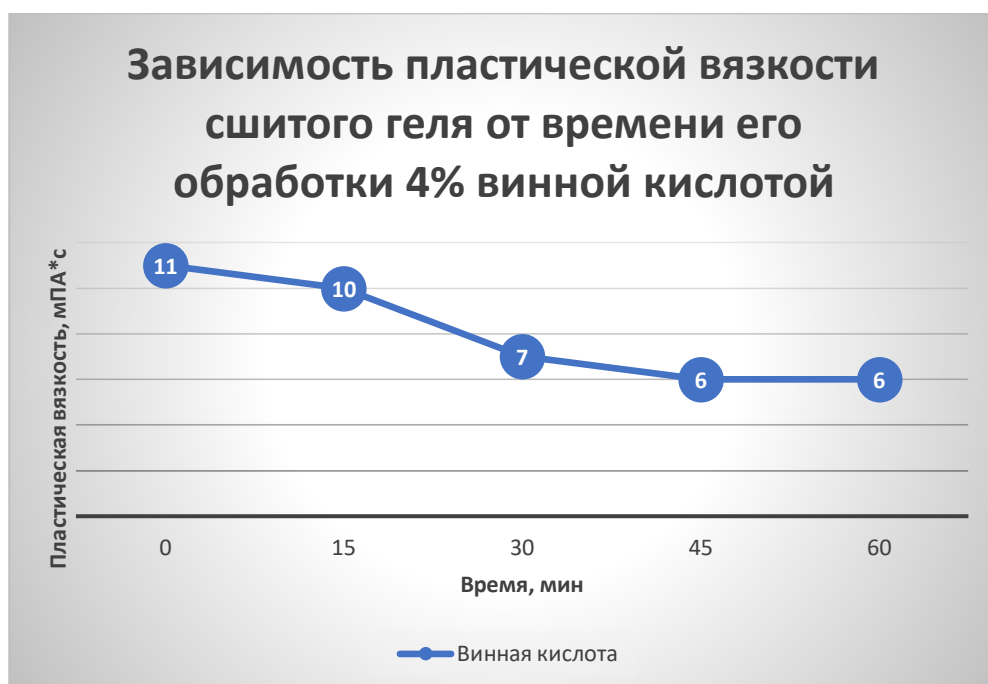


Рисунок 24 –Зависимость пластической вязкости сшитого геля от времени его обработки винной кислотой концентрации 4% (масс.)

Наблюдается деструкция геля до вязкости близкой к диапазону 6 мПа*с. через 60 минут. Скачок вязкости с 10 мПа*с до 7 мПа*с мин мог бы оказать неблагоприятное воздействие на свойства геля, но так как скачок происходит в период с 15 до 30 мин, то данное падение вязкости не является критическим фактором.

2.2.5 Исследование пластической вязкости с уксусной кислотой в качестве деструктора

Добавляем в сшитый гель уксусную кислоту 8 и 4% (масс.) концентрации поочередно. Отношение масс сшитого геля к кислоте 2:1.

Зависимость степени деструкции сшитого геля от времени его обработки уксусной кислотой приведена на рисунках 25 и 26.

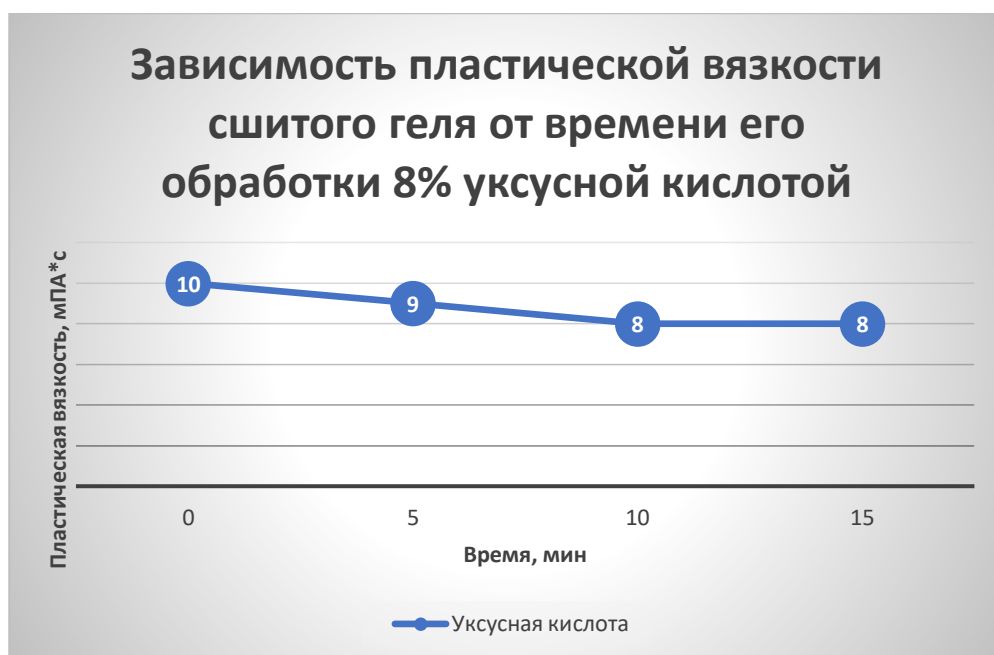


Рисунок 25 –Зависимость пластической вязкости сшитого геля от времени его обработки уксусной кислотой концентрации 8% (масс.)

Наблюдается деструкция геля до вязкости близкой к диапазону 8 мПа*с. через 15 минут. Несмотря на плавное снижение вязкости, показатель вязкости в конечном итоге остается высоким по сравнению с показаниями предыдущих брейкеров.

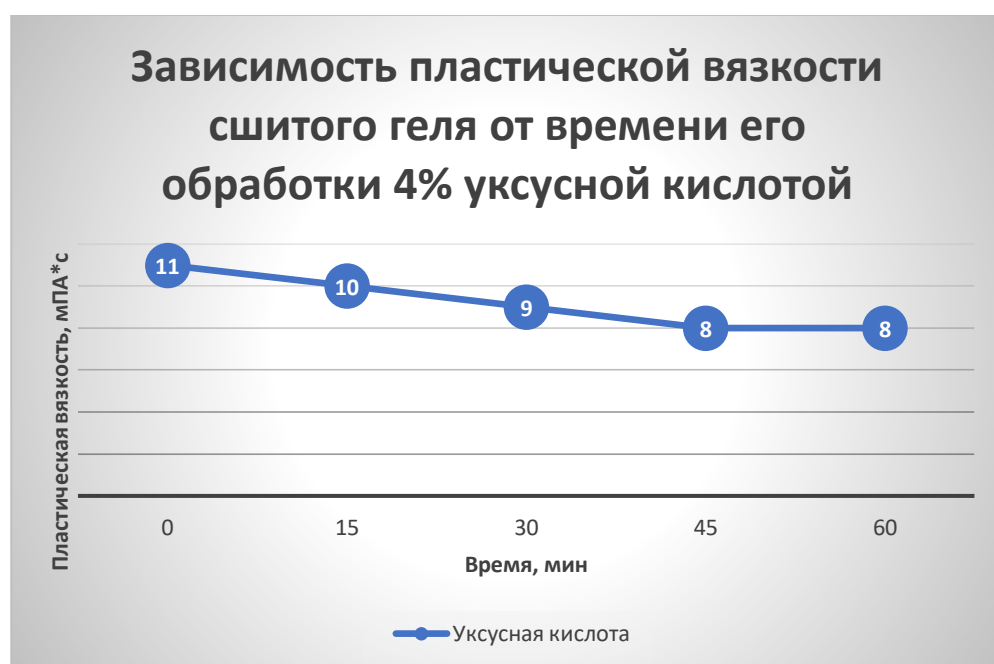


Рисунок 26 –Зависимость пластической вязкости сшитого геля от времени его обработки уксусной кислотой концентрации 4% (масс.)

Наблюдается деструкция геля до вязкости близкой к диапазону 8 мПа*с. через 60 минут. В данном случае снижение пластической вязкости происходит равномерно, но конечный показатель остается довольно высоким.

2.3 Выводы по экспериментальной части

Основной целью экспериментальной части данной работы являлась оценка эффективности различных видов деструкторов.

Данная цель была достигнута посредством выполнения следующих задач:

- проведение экспериментов по оценке стабильности консистенции сшитой жидкости посредством механического воздействия;
- осуществление опытов с различными деструкторами химического типа (органическими кислотами и окислителями);
- обработка полученных массивов экспериментальных данных с целью представления их в графическом виде;
- анализ полученных графиков и сопоставление различных видов деструкторов друг с другом для выявления наиболее эффективного из них.

Результатом проведения экспериментов явился тот факт, что использование брейкеров 4% массовой концентрации в большинстве случаев эффективней и равномерней воздействует на жидкость ГРП, нежели 8%-е концентрации тех же брейкеров. За счет относительно высокой концентрации брейкеры слишком быстро разрушают полимерные связи геля, что негативно влияет на эффективное поступление пропантанта в трещины ГРП.

Нужно отметить, что при добавлении брейкеров с 4% содержанием кислот время деструкции сшитого геля увеличивается до 50-60 минут, сохраняя практически такие же параметры деструкции. Это является преимуществом, т.к. разрушение структуры жидкости ГРП происходит после выполнения своих задач.

По результатам экспериментов, проведенных с химическими деструкторами, возможно построить сводный график, отражающий зависимость снижения пластической вязкости от времени. Сводный график представлен на рисунке 27.

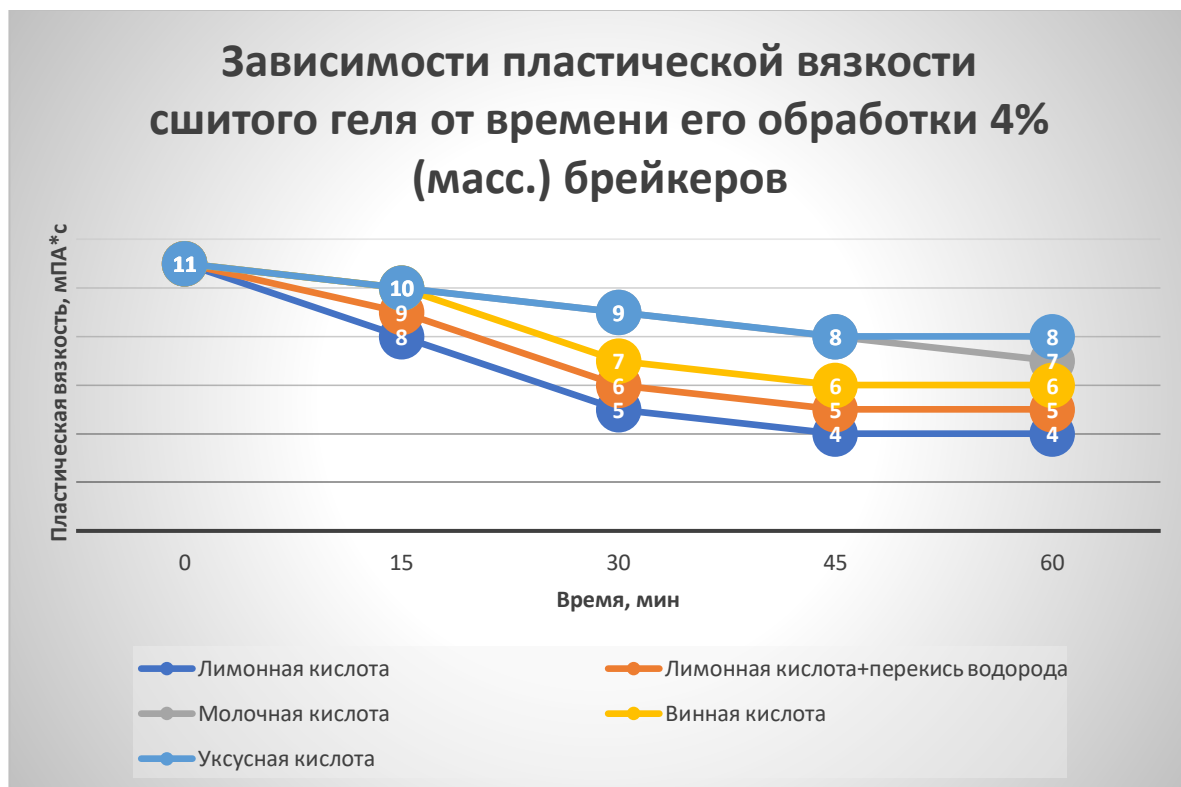


Рисунок 27 – Зависимости пластической вязкости сшитого геля от времени его обработки 4% (масс.) брейкеров

Как видно из графиков, наибольшую эффективность практически на всем исследованном интервале концентраций показывают лимонная кислота без добавок, её смесь с перекисью водорода, а также винная кислота. Добавление перекиси водорода обеспечивает более плавное снижение вязкости, что благоприятно влияет на процессе транспортирования пропанта в трещины ГРП.

Худшие результаты в ходе экспериментов показала уксусная кислота. При равномерном процессе разрушения полимерных связей данный брейкер показал наиболее высокий показатель вязкости. Данное свойство кислоты не оказывает благоприятного влияния в контексте процесса деструкции сшитого геля.

3. Финансовый менеджмент, ресурсосбережение и ресурсоэффективность

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

4. Социальная ответственность

Введение

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

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

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

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

Целью данного раздела является описание мероприятий по обеспечению безопасности человека в процессе ведения производственной деятельности с сохранением его нормальной работоспособности и производительности, а также

составление рекомендаций, выполнение которых необходимо для соблюдения требований по охране окружающей среды.

4.1. Правовые и организационные вопросы обеспечения безопасности

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

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

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

На должность лаборанта назначается лицо, имеющее среднее профессиональное образование без стажа работы или начальное профессиональное образование со стажем работы по специальности не менее 2 лет.

Лаборант должен знать:

- справочные и нормативные материалы по тематике выполняемой работы;
- методы проведения исследований;
- оборудование лаборатории и правила его эксплуатации;

- правила и нормы охраны труда, техники безопасности, основы трудового законодательства Российской Федерации, производственной санитарии и противопожарной защиты.

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

- проверку знаний инструкции по охране труда;
- первичный инструктаж на рабочем месте;
- действующую инструкцию по оказанию первой помощи пострадавшим в связи с несчастными случаями;

- инструктаж по применению средств защиты, необходимых для безопасного выполнения работ.

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

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

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

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

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

изолирующее (до износа).

Условия труда в лаборатории являются допустимыми (2 класс), при которых на работника воздействуют вредные и (или) опасные производственные факторы, при этом уровни воздействия не превышают уровни, установленные гигиеническими нормативами условий труда, а измененное функциональное состояние организма работника восстанавливается во время регламентированного отдыха или к началу следующего рабочего дня (смены) [78].

Согласно статьям 92, 117, 147 и 219 трудового кодекса РФ при допустимых условиях труда (2 класс) повышения оплаты труда по сравнению с нормальными условиями труда не производится, дополнительный отпуск «за вредность» не предоставляется, сокращения рабочего времени не производится [79]. Льготное пенсионное обеспечение не предоставляется [80].

4.1.2 Организационные мероприятия при компоновке рабочей зоны исследователя

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

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

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

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

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

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

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

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

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

В лабораторном помещении должны быть в наличии:

- аптечка с необходимым набором средств для оказания первой помощи при несчастном случае;

- первичные средства пожаротушения (огнетушители углекислотные и пенные, сухой песок);

- индивидуальные, а также коллективные средства защиты от воздействия применяемых химических веществ (халаты, респираторы, спецобувь, защитные очки, защитные перчатки) [61].

4.2 Производственная безопасность

4.2.1 Анализ выявленных вредных и опасных факторов

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

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

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

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

Плохое качество освещения оказывает отрицательное воздействие на функцию зрительного аппарата работника лаборатории, за счет чего определяет

его зрительную работоспособность. При этом также дополнительно оказывается влияние на эмоциональное состояние и психику работника. Результатом прилагаемых усилий для опознания нечетких символов и световых сигналов является перенапряжение и усталость центральной нервной системы. Люди могут ощущать усталость глаз и переутомление, работая при освещении низкого уровня, что приводит к снижению работоспособности. В некоторых случаях это приводит к головным болям.

Коэффициент естественной освещенности (КЕО) представляет собой отношение освещенности, создаваемой в данной точке помещения светом неба, к одновременной освещенности точки, расположенной на горизонтальной плоскости вне этого помещения и освещенной рассеянным светом неба, выраженное в процентах. Нормативы искусственного, естественного и смешанного типов освещений согласно СанПиН 2.2.1/2.1.1.1278-03 [66] представлены в таблице 18.

Для подтверждения соответствия с нормами был произведен расчет системы искусственного освещения.

За основу расчета принят метод коэффициента использования светового потока. Расчет проводят для определения светового потока светильника $F_{расч.}$ по формуле 1:

$$F_{расч.} = \frac{E_n S k z}{N \eta}, \quad (1)$$

где $F_{расч.}$ – световой поток одного светильника, лм;

E_n – нормированная освещенность, лк;

S – площадь помещения, м²;

k – коэффициент запаса;

z – коэффициент минимальной освещенности ЕСП/ЕМИН;

N – количество светильников;

η – коэффициент использования светового потока, %

Нормированная освещенность для аналитической лаборатории составляет 500 лк. Далее следует высчитать площадь помещения S по формуле:

$$S = A * B; \quad (2)$$

где А – ширина помещения, м; В – длина помещения, м.

$$S = 7 * 8 = 56 \text{ м}^2.$$

Находят коэффициент запаса k по таблице 1 в зависимости от величины запыленности производственного помещения (табл. 1), при этом значение коэффициента принимают как среднее.

Таблица 1 – Коэффициент запаса k

Запыленность помещения, мг/м ³	Значение коэффициента
<1	1,4-1,5
1-5	1,6-1,8
>5	1.8-2,0

В условиях лаборатории принимаем коэффициент запаса равный 1,5.

Выбираем коэффициент минимальной освещенности z в зависимости от типа ламп, принимая z для: люминесцентных ламп ЛЛ = 1,1; ламп накаливания ЛН = 1,15; дугозарядных ламп ДРЛ = 1,2.

Проводим расчет необходимого количества ламп N из условия их параллельного расположения в плане и обеспечения равномерного освещения, при этом должны быть соблюдены следующие отношения:

1) для ЛЛ:

$$\frac{L}{H_p} = 1,0; \quad (3)$$

2) для ЛН и ДРЛ:

$$\frac{L}{H_p} = 0,6; \quad (4)$$

где L – расстояние между лампами в рядах и между рядами, м;

H_p – расстояние от лампы до рабочей поверхности, м, определяемое по формуле:

$$H_p = H - (h_c + h_p), \quad (5)$$

где H – высота помещения (цех, участок, лаборатория, кабинет);

h_c – высота свеса лампы от потолка помещения (фермы цеха), м;

h_p – высота рабочей поверхности от пола, м.

$$h_p = 4 - (0,1 + 1,2) = 2,7 \text{ м.}$$

Число рядов R светильников при их параллельном расположении определяют по формуле

$$R = \frac{A-x}{L}, \quad (6)$$

где x – расстояние от края помещения, м.

$$R = \frac{7 - 2,5}{2,25} = 2,$$

Число светильников в ряду L_R находят по формуле

$$L_R = \frac{B-y}{L}, \quad (7)$$

где y – расстояние от края ряда, м.

$$L_R = \frac{8 - 1,25}{2,25} = 3,$$

Тогда количество светильников N в рассматриваемом помещении вычисляют по формуле:

$$N = R * L_R, \quad (8)$$

$$N = 2 * 3 = 6.$$

Определяем коэффициент использования светового потока η с учетом коэффициентов отражения света от потолка и стен и индекса помещения i , при этом индекс помещения i рассчитывают по формуле:

$$i = \frac{A*B}{H_p(A+B)}, \quad (9)$$

$$i = \frac{7 * 8}{2,7 * (7 + 8)} = 1,38$$

Далее вычисляем расчетный световой поток $F_{расч}$.

$$F_{расч.} = \frac{500 * 56 * 1,5 * 1}{6 * 1,4} = 5000 \text{ Лм}$$

Таким образом, уже установленное освещение в лаборатории (светильники «Армстронг», каждый из которых содержит по 4 электролюминесцентные лампы, 5200 Лм) соответствует нормам и незначительно превышает рассчитанный световой поток.

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

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

Таблица 18 – Нормы освещения для аналитической лаборатории

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

Примечание: Γ^* – горизонтальная плоскость

Таблица 19 – Оптимальные величины показателей микроклимата в лаборатории

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

Таблица 20 – Допустимые величины показателей микроклимата в лаборатории

Период года	Категория работ по уровню энергозатрат, Вт	Температура воздуха,		Температура поверхностей,	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	Iб (140-174)	19,0-20,9	23,1-24,0	18,0-25,0	15-75	0,1	0,2
Теплый	Iб (140-174)	20,0-21,9	24,1-28,0	19,0-29,0	15-75	0,1	0,2

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

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

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

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

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

Ток в теле человека оказывает электролитическое, термическое и биологическое действие. Электролитическое воздействие проявляется через

разложение крови на фракции. Термическое воздействие выражается в ожогах, нагреве и повреждении сосудов. Биологическое воздействие проявляется через спазмы, нервные судороги, а также раздражение тканей [70].

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

1) переменный ток, 50 Гц:

- напряжение – 2 В;

- сила тока – 0,3 мА.

2) постоянный ток:

- напряжение – 8 В;

- сила тока – 1 мА.

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

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

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

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

(разрушения) рабочей жидкости ГРП, при котором неизбежно взаимодействие с химическими веществами 3-го и 4-го класса токсичности.

Опасное и вредное воздействие химических веществ заключается в:

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

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

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

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

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

воздействия опасных отходов на окружающую среду. Эти вещества приводят к определенным нарушениям экологической системы, но она способна восстановиться в течение 3 лет в среднем [63].

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

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

4.2.2 Обоснование мероприятий по снижению воздействия

Значения естественного и искусственного освещений необходимо довести до регламентных значений согласно СанПиН 2.2.1/2.1.1.1278-03 [66]. Так как в лаборатории окна находятся только на одной стороне, то в помещении необходимо произвести планировку мебели таким образом, чтобы ни один из элементов лабораторной мебели не создавал тень для любой из рабочих зон. Лаборатория оборудована светильниками «Армстронг», каждый из которых содержит по 4 электролюминесцентные лампы. Каждый светильник имеет световой поток равный 5200 Лм. Все 6 светильников создают благоприятную для работы освещенность рабочей зоны.

Исследования в лаборатории предполагают работу с кислотами, пары которых могут привести к отравлению работников лаборатории. Также высока вероятность выделения газов в результате химических реакций химикатов, которые через дыхательные пути могут попасть в организм человека и нанести ему вред. В качестве коллективных средств защиты выступает шкаф с принудительной приточно-вытяжной вентиляцией, устройство которого

позволяет добиться соблюдения нормативных ПДК паров кислот в рабочей зоне согласно ГН 2.2.5.3532-18 [65].

Для предотвращения получения химических ожогов и раздражения кожных покровов согласно ГОСТ 12.4.011-89 [72] всех работников лаборатории при проведении экспериментов необходимо обеспечить такими индивидуальными средствами защиты, как халат, резиновые перчатки, защитные очки, респираторы. Данные средства защиты также применимы для работников, осуществляющих закачку кислот в скважину.

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

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

4.3 Экологическая безопасность

4.3.1 Анализ влияния объекта исследования на окружающую среду

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

В случае некачественно проведенных подготовительных работ возможен разлив химикатов в непосредственной близости от фонтанной арматуры, установленной на устье скважины. При этом под воздействием на литосферу будет пониматься химическое загрязнение почвы, что приведет к повышению их кислотности. Закисленные почвы будут иметь заниженную скорость разложения

органических веществ, поскольку большая часть грибков и почвенных бактерий погибают в кислой среде. Также повышенная кислотность приводит к растворению соединений алюминия и переходу их в раствор, соединения в котором оказывают токсическое воздействие на корневые системы растений.

В результате химического выщелачивания в почве выделяются атомы тяжелых металлов, которые будут поступать в поверхностные воды, что приведет к их загрязнению. К тяжелым металлам относятся свинец, ртуть, марганец, железо, медь, цинк, кадмий и другие. Особо опасными для человека считаются свинец, ртуть и кадмий [73].

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

4.3.2 Анализ влияния процесса исследования на окружающую среду

Как и любые отходы промышленности, отходы лабораторных исследований могут оказывать значительное отрицательное влияние на все компоненты природной среды – биосферу, гидросферу, атмосферу и литосферу. Воздействие, которое оказывают отходы, ведет к разрушению и гибели флоры и фауны, загрязнению воздуха, почвы и воды. Примерами могут служить кислотные осадки, возникающий парниковый эффект, разрушение озонового слоя, нарушение кислотности почв и другие явления.

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

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

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

4.3.3 Обоснование мероприятий по защите окружающей среды

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

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

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

4.4 Безопасность в чрезвычайных ситуациях

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

Таблица 21 – Вероятные чрезвычайные ситуации при строительстве

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

Процесс разрушения полимерной составляющей жидкости гидроразрыва в призабойной зоне пласта и трещинах гидроразрыва не может вызвать какие-либо чрезвычайные ситуации (ЧС), так как данный процесс происходит глубоко под землей. В процессе приготовления или обработки жидкости ГРП возникновение ЧС маловероятно.

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

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

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

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

К организационным мероприятиям относится проведение противопожарного инструктажа раз в год. Необходимо знать план эвакуации в случае возникновения ЧС.

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

Правила работы с электрическими приборами в помещении должны быть вывешены на видном месте. Перед включением электроприборов сеть необходимо тщательно осмотреть электрошнур: проверить исправность изоляции, устранить резкие перегибы, перекручивания. Работать следует исключительно на исправных электроприборах и оборудовании.

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

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

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

Сотрудники лаборатории обязаны знать расположение электрощитка, с помощью которого возможно отключение электропроводки лаборатории от общей сети, а также места расположения средств пожаротушения.

Немаловажным является умение правильно применять данные средства в случае возникновения пожара.

В лаборатории запрещается:

- загромождать проход, а также проход к средствам пожаротушения;
- сушить горючие предметы на отопительных радиаторах;
- мыть полы и оборудование с использованием горючих жидкостей (бензин, керосин, различного рода растворителей);
- оставлять в рабочей зоне бумагу и ветошь, в том числе пропитанные горючими жидкостями;
- хранить в помещении лаборатории какие-либо вещества с неизвестными пожароопасными свойствами;
- пользоваться электронагревательными приборами с открытой спиралью;
- убирать случайно пролитые горючие жидкости при зажжённых горелках, включенных электронагревательных приборах;
- хранить химические вещества в немаркированной посуде;
- производить работы на оборудовании с неисправностями, которые могут привести к пожару.

Технические мероприятия предполагают монтаж и эксплуатацию электроустановок в соответствии с правилами устройства электроустановок. Обязательным является наличие противопожарной сигнализации, которая при срабатывании осуществит оперативное оповещение людей о необходимости эвакуации. Лаборатория должна быть оборудована такими противопожарными средствами, как огнетушители. Углекислотные огнетушители (типа ОУ-2) применяются при тушении возгораний различных веществ, кроме тех, горение которых происходит без доступа кислорода, а также электроустановок, находящихся под напряжением до 1000 В. Порошковые огнетушители (типа ОП-10) применяются при тушении нефтепродуктов и электроустановок, находящихся под напряжением до 1000 В.

Эксплуатационные мероприятия заключаются в том, что при обнаружении дефектов в изоляции приборов, неисправности пускателей, вилок,

розеток, а также заземления следует оперативно уведомить об этом ответственное лицо за противопожарное состояние лаборатории. Все неисправности, касающиеся электрооборудования, должны устраняться исключительно специалистом-энергетиком. Запрещается ремонтировать и переносить включенные электрооборудование, находящееся под напряжением.

К режимным мероприятиям относится запрет курения в лаборатории.

Порядок действий в случае возникновения ЧС:

- остановить электрооборудование;
- отключить вентиляцию;
- немедленно сообщить о случившемся по телефону в пожарную охрану – 01, 101, 112 (необходимо сообщить адрес объекта, место возникновения пожара, свою фамилию);
- сообщить по телефону заведующему лабораторией и охране корпуса №19;
- при необходимости отключить электроэнергию;
- принять меры по ликвидации очага возгорания при помощи первичных средств пожаротушения (огнетушитель, вода, песок);
- при необходимости удалить с места возгорания горючие вещества и материалы [75].

Заключение

В данном разделе были рассмотрены правовые и организационные вопросы обеспечения безопасности; вредные и опасные производственные факторы; воздействия на окружающую среду; а также возможные виды чрезвычайной ситуации.

Вместе с этим была представлена информация о необходимых нормативных документах по обеспечению безопасности; средствах индивидуальной защиты работника и т.д. А также был произведен расчет системы искусственного освещения лаборатории с целью соотнесения показателя освещенности нормам, требуемым для обеспечения комфортных условий для работы в помещении.

Соблюдение мероприятий по обеспечению безопасности человека в процессе ведения производственной деятельности с сохранением его нормальной работоспособности и производительности, а также соблюдение требований по охране окружающей среды обеспечивают благоприятные условия для работы в лаборатории.

Список литературы

1. Рябоконт С.А. Жидкости-песконосители для гидроразрыва пласта / С.А. Рябоконт, А.С. Нечаев, Е.В. Чагай. – М.: ВНИИОЭНГ, 1987. – 51 с.
2. Силин М.А. Анализ содержания бора в пластовых водах с целью оценки возможности применения этих вод для приготовления жидкости гидроразрыва пласта [Текст] / М.А. Силин, Л.А. Магадова, Л.А. Фёдорова // Нефтепромысловое дело. – 2010. – № 8. – С. 17-19.
3. Каневская Р.Д. Математическое моделирование разработки месторождений нефти и газа с применением гидравлического разрыва пласта / Р.Д. Каневская. – М.: Недра-Бизнесцентр, 1999. – 212 с.
4. Кутлубулатов А.А. Влияние рецептуры геля гидроразрыва пласта на проводимость проппантной пачки / А.А. Кутлубулатов // Теория. Практика. Инновации. – 2018. – № 6 (30).
5. Economides M. J. Reservoir Stimulation / M. J. Economides, K. G. Nolte. – John Wiley & Sons, Inc., 2000.
6. Enzyme Breaker for Galactomannan Based Fracturing Fluid: US Patent № 5201370, 13.04.1993.
7. New fluid technology allows fracturing without internal breakers / J. Weaver, E. Schmelzl, M. Jamieson, G. Schiffner // SPE Gas Technology Symposium. – 2002.
8. Rae P. Fracturing fluids and breaker systems / P. Rae, G. Lullo // SPE Eastern Regional Meeting. – 1996.
9. Reza Barati Ghahfarokhi. Fracturing fluid cleanup by controlled release of enzymes from polyelectrolyte complex nanoparticles / PhD dissertation. – University of Kansas, USA. – 2010.
10. Магадова Л.А. Разработка жидкостей разрыва на водной и углеводородной основах и технологий их применения для совершенствования процесса гидравлического разрыва пласта [Текст]: дис. ... докт. техн. наук: 02.00.11 / РГУ нефти и газа имени И.М. Губкина. – М., 2007. – 370 с.

11. Способ разрушения фильтрационных корок: патент РФ №2373250 / Харрис Р.Э., Маккей Я.Д.; Заявл 24.03.2005; Оpubл. 20.11.2009; Бюл. №32.
12. Lactide [электронный курс].– URL: <https://en.wikipedia.org/wiki/Lactide> (дата обращения 31.01.2020).
13. Призабойная зона пласта, скважины [e-course] .– URL: <https://neftegaz.ru/tech-library/burenie/141552-metody-uvelicheniya-proizvoditelnosti-skvazhin/> (appeal date 24/09/2019).
14. Способы и составы для разрушения загущенных жидкостей: патент РФ №2338872 / ГРИФФИН Дэвид Е. (US), ПОЛС Ричард В. (US), ХЭЙНС Роберт Э. мл. (US); Заявл. 27.06.2006; Оpubл. 20.11.2008; Бюл. №32.
15. Jeffrey C. Dawson; Hoang V. Le Controlled degradation of polymer based aqueous gels. U.S. Patent 5,447,199, 5 September 1995.
16. Андронов Ю.В., Стрекалов А.В. Исследование применения ансамблей нейронных сетей для повышения качества решения задач регрессии. Нефтегазовое дело, 2015. 13 (1). С. 50-55.
17. Каневская Р.Д. Математическое моделирование разработки месторождений нефти и газа с применением гидравлического разрыва пласта / Р.Д. Каневская. – М.: Недра-Бизнесцентр, 1999. – 212 с.
18. Кутлубулатов А.А. Влияние рецептуры геля гидроразрыва пласта на проводимость проппантной пачки / А.А. Кутлубулатов // Теория. Практика. Инновации. – 2018. – № 6 (30).
19. Guar gum [электронный курс]. – URL: https://en.wikipedia.org/wiki/Guar_gum (дата обращения: 26.01.2020).
20. Martin Chaplin. Water Structure and Behavior: Guar Gum. London South Bank University. April 2012.
21. Lynn A. Kuntz. Special Effects With Gums. Food Product Design. December 1999.
22. New fluid technology allows fracturing without internal breakers / J. Weaver, E. Schmelzl, M. Jamieson, G. Schiffner // SPE Gas Technology Symposium. – 2002.

23. Economides M. J. Reservoir Stimulation / M. J. Economides, K. G. Nolte. – John Wiley & Sons, Inc., 2000.
24. Reza Barati Ghahfarokhi. Fracturing fluid cleanup by controlled release of enzymes from polyelectrolyte complex nanoparticles / PhD dissertation. – University of Kansas, USA. – 2010.
25. Enzyme breakers for breaking fracturing fluids and methods of making and use thereof: US patent No. 544109/ D. V. Satyanarayan Gupta, Brthicia B. Prasek, Richard D. Horn; Filed: 19.04.1994; Date of patent: 15.08.1995; Appl. No. 229870.
26. Fracturing Fluid Components [электронный курс]. – URL: <https://www.intechopen.com/books/effective-and-sustainable-hydraulic-fracturing/fracturing-fluid-components> (дата обращения: 29.01.2020).
27. Рябоконт С.А. Жидкости-песконосители для гидроразрыва пласта / С.А.Рябоконт, А.С. Нечаев, Е.В. Чагай. – М.: ВНИИОЭНГ, 1987. – 51 с.
28. Магадова Л.А. Разработка жидкостей разрыва на водной и углеводородной основах и технологий их применения для совершенствования процесса гидравлического разрыва пласта [Текст]: дис. ... докт. техн. наук: 02.00.11 / РГУ нефти и газа имени И.М. Губкина. – М., 2007. – 370 с.
29. Sarwar, M. U. et.al. “Gel Degradation Studies of Oxidative and Enzyme Breakersto Optimize Breaker Type and Concentration for Effective Break Profiles at Low and Medium Temperature Ranges”, SPE 140520 Presented at the (2011). SPE Hydraulic Fracturing Technology Conference, January, The Woodlands, Texas., 24-26.
30. Bilden, D. M, & Montgomery, C. T. et.al.; “The Effect of Long-term Shut-in Periods on Fracture Conductivity” SPE 30493 presented at the (1995). SPE Annual Technical Conference, October., 22-25.
31. Sho-Wei Lo and Matthew J Miller “Encapsulated Breaker Release Rate at Hydrostatic Pressure and Elevated Temperatures”, SPE 77744 presented at the (2002). Annual Meeting and Exhibition 29 Sept- 2 Oct, San Antonio, Texas.
32. Деструкция геля для ГРП с применением окислительного деструктора и соляной кислоты / Л.А. Магадова, Л.А. Федорова, О.Ю. Ефанова,

Д.Н. Малкин, В.Р. Магадов // Территория Нефтегаз. – 2010. – № 10. – С. 60-61.

33. Крылов В.И. Выбор жидкостей для заканчивания и капитального ремонта скважин: учебное пособие / В.И. Крылов, В.В. Крецул. – М.: Российский государственный университет нефти и газа им. И.М. Губкина, 2005. – 196 с.

34. Microemulsion and nanoemulsion breaker fluids with organic peroxides: US Patent № 9475980 B2, 25.10.2016.

35. Крылов В.И. Выбор жидкостей для заканчивания и капитального ремонта скважин: учебное пособие / В.И. Крылов, В.В. Крецул. – М.: Российский государственный университет нефти и газа им. И.М. Губкина, 2005. – 196 с.

36. BrannonHarold et.al., “Enzyme Breaker Technologies: A Decade of Improved Well Stimulation”, SPE 84213 presented at the (2003). SPE Annual Technical Conference, Denver, Colorado October., 5-8.

37. Tayal, A.; Kelly, R.M.; Khan, S.A. Rheology and molecular weight changes during enzymatic degradation of a water-soluble polymer. *Macromolecules* 1999, 32, 294–300.

38. Cheng, Y.; Prud'homme, R.K. Reaction-diffusion of enzyme molecules in biopolymer matrices. *ACS Symp. Ser.* 2003, 840, 265–284.

39. Mahammad S., Prudhomme R.K., Roberts G.W., Khan S.A. Kinetics of enzymatic depolymerization of guar galactomannan. *Biomacromolecules* 2006, 7, 2583–2590.

40. MacCleary B.V., Critchley P., Bulpin P.V. Process of polysaccharides. U.S.Patent 5,234,825, 10 August 1993.

41. Bulpin P.V., Gidley M.J., Jeffcoat R., Underwood D.R. Development of a biotechnological process for the modification of galactomannan polymers with plant α -galactosidase. *Carbohydr. Polym.* 1990, 12, 155–168.

42. Shobha M.S., Tharanathan R.N. Rheological behavior of pullulanase-treated guar galactomannan on co-gelation with xanthan. *Food Hydr.* 2009, 23, 749–754.

43. Shobha M.S., Tharanathan R.N. Nonspecific activity of *Bacillus acidopullulyticus* pullulanase on debranching of guar galactomannan. *J. Agric. Food.*

Chem. 2008, 56, 10858–10864.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

53. Пат. 2338872 Россия МПК С09К №8/68. Способы и составы для разрушения загущенных жидкостей ГРИФФИН Дэвид Е. (US), ПОЛС Ричард В. (US), ХЭЙНС Роберт Э. мл. (US) Заявлено. 27.06.2006; Оpubл. 20.11.2008, Бюл. №32. – 2 с.: ил.

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

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

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

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

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

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

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

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

62. Типовая инструкция по охране труда для лаборанта химического анализа / Охрана труда в России (электронный ресурс). Режим доступа: свободный. URL: https://ohranatruda.ru/ot_biblio/norma/392170/ (дата обращения: 08.04.2020).

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

факторы.Классификация.

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

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

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

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

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

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

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

71. Правила устройства электроустановок (ПУЭ).

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

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

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

Приложение А



Рисунок А.1. Модельная жидкость ГРП: слева – без сшивателя; справа – при добавлении сшивателя



Рисунок А.2. Сшитый гель под действием лимонной кислоты: слева – при концентрации 4%; справа – при концентрации 8%



Рисунок А.3. Сшитый гель под действием молочной кислоты: слева – при концентрации 4%; справа – при концентрации 8%;



Рисунок А.4. Сшитый гель под действием винной кислоты: слева – при концентрации 4%; справа – при концентрации 8%;



Рисунок А.5. Сшитый гель под действием уксусной кислоты: слева – при концентрации 4%; справа – при концентрации 8%;



Рисунок А.6. Сшитый гель под действием смеси лимонной кислоты и перекиси водорода 8% концентрации

Приложение Б

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

*Примечание к рисунку: - Научный руководитель - Магистрант

Шкала продолжительности выполнения работ на плане - в неделях

Рисунок Б.1 – Календарный план-график проведения НИР по теме магистерской диссертации

Таблица Б.2 – Сравнение различных видов брейкеров и их смесей

Критерии эффективности	Весовой коэффициент	Брейкеры (деструкторы) и их комбинации					
		Лимонная кислота	Лимонная кислота + перекись водорода	Винная кислота	Молочная кислота (I)	Молочная кислота+ перекись водорода	Уксусная кислота
Простота проведения обработки	0,10	10	6	7	7	7	6
Степень деструкции полимера	0,30	8	7	6	5	6	8
Стоимость реагента	0,15	10	9	3	6	6	10
Отсутствие нерастворимого осадка	0,30	8	8	7	6	7	8
Доступность реагента	0,15	10	8	4	4	4	10

Таблица Б.3 – Оценка эффективности применения различных видов деструкторов

Параметр	Брейкеры (деструкторы) и их комбинации					
	Лимонная кислота	Лимонная кислота + перекись водорода	Гликолевая кислота	Молочная кислота (I)	Молочная кислота+ перекись водорода	Уксусная кислота
Оценка эффективности	8,80	7,65	5,65	5,50	6,10	8,40

Приложение В

(справочное)

Research and analysis of concentrations of various types of breakers on the technological characteristics of hydraulic fracturing fluid based on guar

Студент

Группа	ФИО	Подпись	Дата
2БМ 02	Иващенко Никита Валерьевич		

Руководитель ВКР

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

Консультант – лингвист отделения (НОЦ) школы ШБИП

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Профессор отделения иностранных языков	Матвеевко Ирина Алексеевна	д.ф.н.		

Introduction

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

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

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

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

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

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

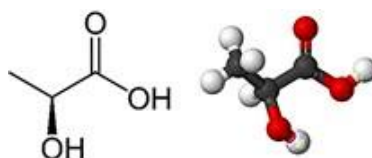
- polymers isolated from biomass and natural polymers derived from natural resources: starch, cellulose, proteins;
- polymers produced by microorganisms using biotechnological methods during their life (bacterial cellulose, polyhydroxyalkanoates);
- polymers synthesis from natural monomers, such as polylactides;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

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

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

1.1 Lactic acid

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



wine, as well as from sour milk.

Figure 1. The molecular structure of lactic acid

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

After the process completes, the drilling fluid is replaced with a liquid that does not contain solids. The liquid as lactic acid is pumped into the well. Lactic acid can dissolve substances, such as calcium, dolomite, etc., contained in the filter cake or in the adjacent formation. It violates the integrity of the filter cake in the crack and gives

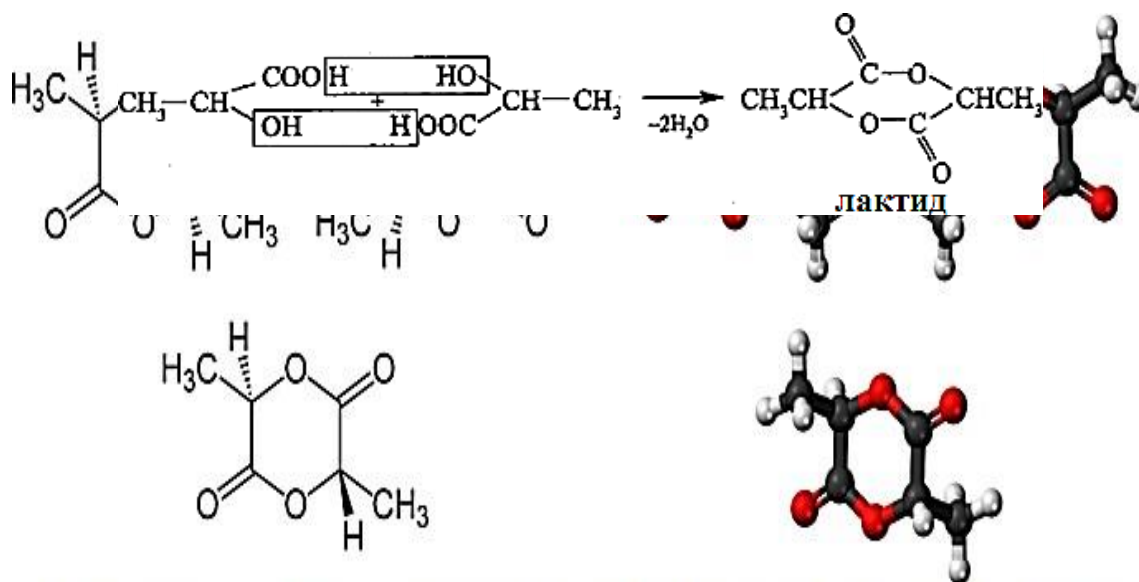
a more efficient passage of hydrocarbons into the well during their injection and production from the well [11].

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

1.2 Lactide

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

Figure 2. The molecular structure of lactide.



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

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

1.3 Lactic Acid Oligomer

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

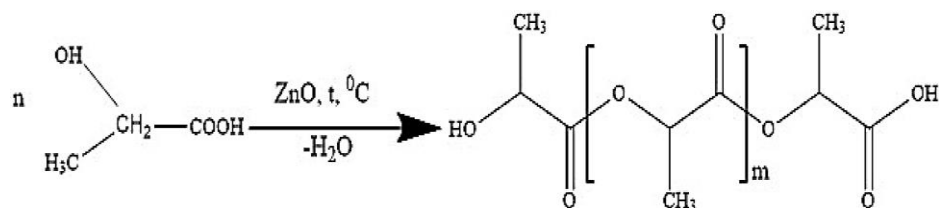


Figure 4. Scheme of the condensational process of lactic acid and the formation of an oligomer

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

In addition, lactic acid oligomers are soluble in water. Hydrolysis of the soluble oligomers mainly forms lactoylactate, then gradually decomposes into lactic acid. At physiological pH and temperature, the cleavage of carbonate-ester bonds decomposes the milk chains of oligomers into monomers. From the degradation profiles, it was concluded that at $\text{pH} \leq 2$, the limit ester bond was the most labile, and the penultimate ester bond was predominantly hydrolyzed at a neutral or alkaline pH, which led to the

phased removal of lactoylactate, probably through its cyclic dimer (i.e., lactide which further decomposes into lactic acid). This last phenomenon was explained by the slander mechanism, which is shown in Figure 5. This can be explained by the fact that the larger the number of the ester bonds in the oligomer is, the greater the probability of an accidental chain cleavage is [52].

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

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

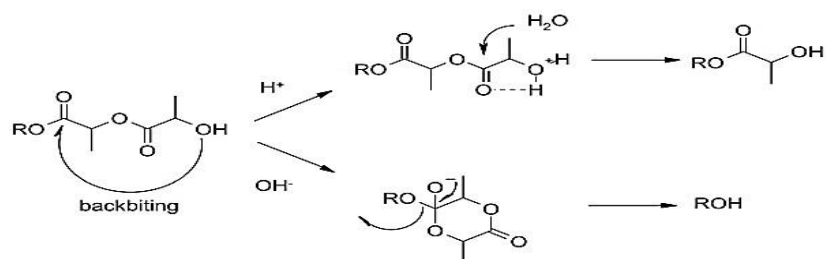


Figure 5. Degradation of oligo (lactic acid) by chain end scission. Backbiting is catalyzed by hydroxyl ions

1.4 Polylactic acid (polylactide)

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

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

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

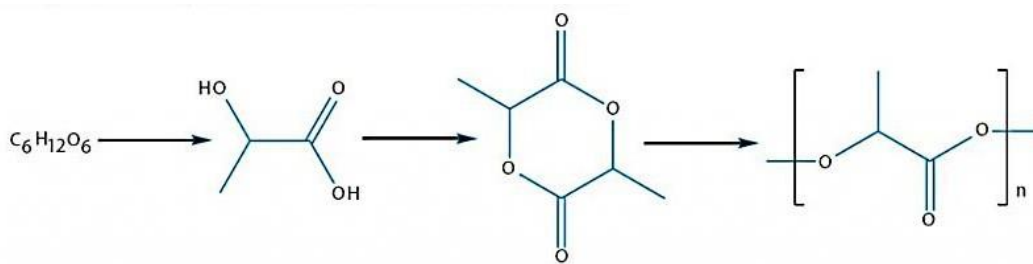


Figure 6. Scheme of the formation of polylactic acid, lactide and polylactide

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

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

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

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

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

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

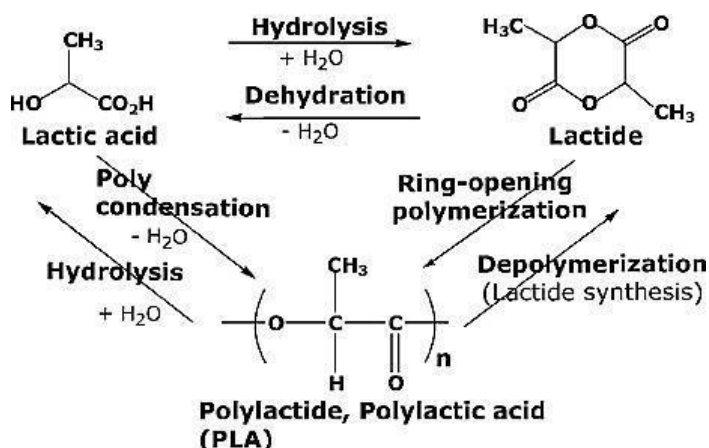


Figure 7. Metabolic correlation between lactic acid, lactide and polylactide

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

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

in fibers or decomposition products released during the early destruction of the fibers [57].

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

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

on the condition that the fracturing fluid is kept for 24 hours. The necessary amount of the fluid loss agents of polyglycolic and polylactic acids to reduce fluid loss is not significant. Consequently, their local application is feasible on the basis of cost and benefit. The advantage of using these materials is that after use they are converted from solid to liquid so that no damage to the formation and proppant conductivity occurs. Fluid loss is also significantly reduced with the powder particles. In addition, since the polyglycolic and polylactic acid materials decompose, the solids of the arbitrary sizes and shapes can be used if they control fluid loss and clog small cracks. Their use is not only limited by the reduction of fluid losses, but they can also be used to design a fracture to increase fracture conductivity [59].

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

2. The processes of destruction of the polymer component of hydraulic fracturing

All types of destruction are based on physical and/or chemical processes. Accordingly, these types imply subspecies of destructions, which will be discussed further.

2.1 Physical destruction

Mechanical, thermal, photo- and radionic types of destruction are an integral part of the impact on the hydraulic fracturing fluid [23].

2.1.1 Mechanical destruction

Mechanical destruction of polymers is carried out due to the destruction of deformed macromolecules with a concomitant decrease in the molecular weight of substances. Mechanical stresses that arise during loading of the polymer when used in the field are one of the causes of destruction. According to G. Staudinger's observations in the 20th century, when polymer solutions are repeatedly passed through capillaries, their viscosity decreases due to degradation processes [22]. Based on further studies, it was revealed that macroradicals are formed due to mechanical destruction, which directly affect the structure of the polymer and its molecular weight. It should be noted that the destruction of macromolecules of linear and three-dimensional polymers in a viscous, highly elastic state, as well as macromolecules in dilute and concentrated polymer solutions, occurs at relatively low loads.

The uneven distribution of loads over individual bonds and the existence of "overstressed" sections of chains, where the true loads are close to the ultimate tensile strength of chemical bonds, is the fundamental cause of mechanical destruction. The reason for the occurrence of overvoltage lies in the differences in the direction and magnitude of the internal friction forces acting on individual fragments of polymer

chains. The forces of internal friction are formed under the influence of a pressure gradient in a liquid medium. Internal friction is characterized by shear stress.

Due to the fact that the shear stress in the liquid flow weakens the activation energy of mechanical breaking of bonds, the breaking of the polymer chain during degradation has a thermal fluctuation character. The weakening of the activation energy can also stimulate an increase in the temperature factor.

Consequently, shear stress acts as the main factor of mechanical destruction, which quantitatively reflects the forces of internal friction in a specific region of the polymer solution flow [22].

2.1.2 Thermal destruction

Thermal degradation is the process of destruction of polymer macromolecules under high temperature in the absence of oxygen, which proceeds through an internal chain mechanism. During the destruction of polymers during thermal degradation, in some cases, the complete destruction of the complex structure occurs (for example, during the thermal destruction of polyethylene, polypropylene), in other cases, monofragmentation occurs. The destruction process can also manifest itself in radical, ionic and molecular reactions (thermal destruction of polyvinyl chloride).

The degree of resistance to thermal action is determined by heat resistance. Heat resistance is evaluated by the temperature at which polymer decomposition, product decomposition and process kinetics are observed. An important value characterizing the thermal stability of the polymer is the magnitude of the binding energies between atoms in the main chain, since when the polymer is heated in some places of the system, the energy of thermal motion becomes commensurate with the action of the chemist, after which bonds are achieved.

Significant branching of polymers, the presence of substituent particles in the residues also affects the thermal stability of the hydraulic fracturing fluid.

2.1.3 Radionation destruction

Radiation destruction occurs under the influence of hard ionizing radiation on polymers, as well as under the influence of accelerated electrons and ions. During radiation degradation, hydrogen and small side groups (such as CH₃, C₂H₅) are split off from polymer molecules. In this case, destruction can be accompanied by cross-linking of macromolecules. A characteristic feature of radiation degradation is the release of gaseous products [H₂, CH₄, and for polymers containing heteroatoms, also CO, CO₂, NH₃, (CN)₂].

For example, during the radiation degradation of polyethylene, hydrogen and butane are released, but the end result is crosslinking.

The radiation degradation of polymers slows down if the polymer contains aromatic rings or if compounds (antirads) containing aromatic structures (for example, aromatic amines, quinones) are added to the polymer; aromatic systems scatter high-energy radiation and weaken their effect on macromolecules.

Thus, it can be concluded that only with the dosed use of radioactive radiation, it is possible to produce a positive effect on the polymer under given conditions, for example, to increase the thermal stability or chemical resistance of polymers.

2.1.4 Photochemical destruction

During photochemical destruction, polymer macromolecules are destroyed under the influence of light. Photochemical degradation is a radical-chain process; in addition to the breaking of chemical bonds, cross-linking, the formation of double bonds and free radicals occur in the polymer. Most photochemical degradation occurs under the influence of ultraviolet rays. However, due to the low penetrating power of photoradiation, photochemical degradation occurs predominantly in the surface layers of the polymer.

The rate of photochemical degradation significantly increases if photosensitizers and photoinitiators are present in the polymer. Photosensitizers easily

absorb light radiation and transfer photoexcitation energy to polymer macromolecules. Photoinitiators (peroxides and aza compounds) easily form radicals upon illumination, which further initiate the degradation of the polymer.

2.2 Chemical destruction

Chemical destruction is usually understood as all processes leading to a change in the chemical structure of polymeric materials. Thus, chemical degradation is a combination of the following chemical processes that occur in a polymer in aggressive media and cause a change in its molecular weight: a) depolymerization is a reaction of splitting off a monomer macromolecule from the end; b) polymer-analogous decomposition of a polymer - the reaction of splitting off a group of atoms from a macromolecule while maintaining the initial degree of polymerization; c) decomposition of the main chain, leading to a decrease in the degree of polymerization; d) cross-linking - reactions of formation of chemical bonds between macromolecules, leading to the appearance of branched and network structures. The chemical degradation of polymers under the action of oxidizing agents is a complex process, including, as a rule, radical, molecular, and ionic chemical reactions; degradation by acids and bases is mainly hydrolysis, solvolysis or cleavage reactions.

Chemical resistance — resistance of polymeric materials to the action of aggressive media. Criteria for the chemical resistance of polymeric materials are defined in a number of standards. Durability should be understood as the period of time during which the polymer material, under certain operating conditions, changes its properties to the level established in the technical documentation.

Within the framework of chemical degradation, inorganic and organic acids, oxidizing agents, biological breakers, as well as enzymes are used.

2.2.1 Destruction when processing inorganic and organic acids

In operations for the destruction of the cross-linked gel, inorganic and organic acids are used. In practice, hydrochloric acid in certain concentrations is used as inorganic acids. But, despite the rather effective ability to break the bonds between the polymer and the crosslinker, this breaker has a negative impact on the properties of the walls of the fracture of the terrigenous reservoir, and also destroys the proppant fixing the fracture.

An alternative to using a sufficiently aggressive hydrochloric acid is the introduction of organic acid solutions to act on the cross-linked gel (lactic, citric, tartaric acids). However, the rocks that form the reservoir should be taken into account, since the acid can react with carbonate earlier than with the fracturing fluid.

The disadvantages of all types of acids include the loss of reactivity upon dilution, neutralization, or premature reaction with formation rocks and the polymer base of the fracturing fluid. Also, weak acid solutions tend to precipitate, soluble at low alkalinities, but insoluble at pH values close to neutral. To eliminate this drawback, chelate compounds are added to the composition of the solution [24].

2.2.2 Destruction by adding oxidizing agents

Oxidizing agents are the most common decomposers, such as persulfates, percarbonates, hypochlorites, peroxides, permanganates. This type of degradation is found to cleave acetyl bonds in the polymer backbone over a temperature range of 25 to 95 degrees Celsius. The reactivity of breakers-oxidizers significantly decreases after the reaction [24].

To increase the efficiency of the degradation process, as well as to use the beneficial properties of the gel, oxidizing agents are used in conjunction with hydrolyzed organic acid esters. In reservoir conditions with elevated temperature, the rate of ether hydrolysis is increased, but slightly, and is associated with the formation of organic acid, increased acidity of the hydraulic fracturing fluid. After oxidative

degradation of free acids, the residual structures of the cross-linked gel are affected without changes in the properties of the composition of the decomposition liquid for a long time, sufficient to perform the work.

The reaction rate of oxidizing agents depends on temperature. If the ambient temperature is less than 40 - 50 °C, this process is rather slow. The reaction rate is approximately 4 times at a given temperature at 10 °C.

The disadvantages of oxidizing agents include their corrosiveness, the ability to react with clays, and also form emulsions [24].

The authors of [30]. For the total degradation time is from 1 to 16 hours, while, with the use of breakers within the duration of the tolerance limit of 48 hours.

2.2.3 Enzyme degradation

Complex protein molecules with a specific structure are called enzymes. Enzymes are composed of amino acid chains and act as organic catalysts for biochemical processes. In these processes, enzymes attach and digest the polymer at specific locations along the polymer backbone, reducing its molecular chains. As a degrader, unlike other degraders, enzymes are catalysts and are specific to certain groups of polymers, i.e. activation of the degradation process occurs only in the presence of a certain biopolymer in the reaction medium and only on this polymer. For another polymer, degradation may require the introduction of an additional amount of an enzyme capable of reacting with it. Enzymes not "used up" during the degradation process effectively break down polymeric compounds and are retained until the polymer is completely broken down. Enzymes are characterized by corrosion safety and the absence of formation of insoluble precipitates upon contact with various reservoir rocks.

Depending on the type of reaction, the catalyst of which are enzymes, it is possible to distinguish the following types of them [9, 12]:

- oxidoreductases (catalyze redox reactions);
- transferases (contribute to the movement of an element of one molecule in

the composition of another);

- hydrolases (catalyze the cleavage of the bond under the action of water);
- lyases (responsible for adding or removing a double bond); □ isomerases (activate intermolecular rearrangement);
- ligases (produce a combination of substrates).

In most cases, enzymes include hemicellulase, proteases, cellulose, amylase, and pectinase. Due to the presence of mannanase in the structure, the molecular weight of guar can be reduced. In guar degradation experiments (forming an enzyme-substrate complex) with the presence of four enzymes (hemicellulases, proteases, lipases and pectinases), hemicellulase catalyzed a significant reduction in molecular weight. The combination of hemicellulase and protease significantly reduced the molecular weights of the polymer to the lowest possible.

One of the disadvantages of enzymes is the sensitivity of substances to the environment in which the destruction process occurs. The operating temperature range of these substances is rather small (from 4 to 95 °C). The narrow operating range in terms of the pH value of the reaction medium, which is from 3 to 8 units, optimally - 5 units, is also a disadvantage of enzymes.

2.2.4 Destruction by biological organisms

Biodegradation is also used to destroy polymers. Biodegradation is carried out with the help of enzymes, which are proteins produced by cells and tissues of living organisms, including microorganisms. For biodegradation, aerobic and anaerobic microorganisms can be used, the enzymes of which break down biopolymers into simple sugars or fatty acids. Biological destructors differ from other destructors in the simplicity of the process, low cost and environmental friendliness.

The active substances of biodestructors produced during the life of mold fungi are organic acids: fumoric, malic, citric, gluconic, lactic, oxalic.

As noted above, along with organic acids, other important active substances produced by biodestructors are enzymes. To date, there are studies on the ability of the

microbiota of brewing waste, brewer's grains, to decompose molecules of such polysaccharides as: carboxymethylcellulose, xanthan.

The disadvantages of using biodestructors are the need for individual selection of different types of microorganisms and fungi, their increased resistance to the harsh effects of the working environment. These conditions include elevated temperatures and pressures, significant alkalinity of the liquid being destroyed, as well as the possible lack of air access to the working area.

However, there is a possibility of avoiding the direct use of biological destructors, which is expressed in obtaining a pure destructor enzyme from them. In this case, the destruction will proceed according to a mechanism similar to that described earlier for the treatment of the fracturing fluid with enzymes.

Conclusion

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

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

All of the above leads to the conclusion that it is possible to consider two types of destruction of a chemical type: acidic and oxidative. Moreover, it is possible to combine them with each other, as well as to introduce and take into account thermal destruction, as an additional factor influencing the reservoir conditions on the process of destruction of polymers. It is also possible to separately consider the mechanical destruction as a means of assessing the stability of a crosslinked hydraulic fracturing fluid to high values of shear stresses.