

ФГБОУ ВПО «Уфимский государственный нефтяной технический университет»


На правах рукописи

АКЧУРИНА ДИАНА ХАМЗИЕВНА

**ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПОЛИМЕРНОЙ КОМПОЗИЦИИ НА ОСНОВЕ
ОТХОДА ПРОИЗВОДСТВА ТЕРЕФТАЛЕВОЙ КИСЛОТЫ ПРИ
СТРОИТЕЛЬСТВЕ НЕФТЯНЫХ И ГАЗОВЫХ СКВАЖИН**

Специальность 03.02.08 – Экология (в химии и нефтехимии)

ДИССЕРТАЦИЯ
на соискание ученой степени кандидата
технических наук

Научный руководитель:

доктор технических наук,
профессор

Ягафарова Г.Г.

Уфа-2014

СОДЕРЖАНИЕ

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ.....	5
ВВЕДЕНИЕ.....	7
ГЛАВА 1 АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ	12
1.1 Экологические аспекты технологии производства терефталевой кислоты.....	12
1.1.1 Метод получения терефталевой кислоты на ОАО «ПОЛИЭФ»	12
1.1.2 Экологическое обоснование производства терефталевой кислоты на ОАО «ПОЛИЭФ».....	13
1.2 Источники и причины загрязнения природной среды при бурении скважин..	15
1.3 Характеристика отходов бурения.....	17
1.4 Классификация отработанных буровых растворов и шлама	18
1.5 Состав отходов бурения	21
1.5.1 Полимерные реагенты в составе отходов бурения.....	27
1.5.1.1 Целлюлозные полимеры.....	27
1.5.1.2 Биополимерные реагенты.....	27
1.5.1.3 Крахмалсодержащие реагенты	29
1.5.1.4 Синтетические полимеры.....	31
1.5.1.5 Лигносульфонаты.....	34
1.6 Ограничение водопритоков в скважину	39
1.6.1 Методы ограничения притока воды в скважины	39
1.6.1.1 Материалы и композиции для водоизоляционных работ в скважинах.....	43
1.7 Особенности наклонно-направленного бурения скважин	50
1.8 Выводы, постановка целей и задач исследования	53
ГЛАВА 2 МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ	54
2.1 Объекты исследования	54
2.2 Аппаратура и методы исследования	58
2.2.1 Методика изучения реологических свойств бурового раствора	58
2.2.1.1 Методика определения условной вязкости бурового раствора	58
2.2.1.2 Методика определения показателя фильтрации	58

2.2.1.3 Методика измерения pH бурового раствора	59
2.2.1.4 Методика определения статического напряжения сдвига.....	60
2.2.1.5 Методика определения динамического напряжения сдвига	60
2.2.2 Методика определения термостойкости бурового раствора	61
2.2.3 Методика изучения влияния минерализации на качество бурового раствора	61
2.2.4 Методика определения степени биодеструкции модифицированного стиромалеа в буровых растворах.....	62
2.2.5 Методика изучения токсичности буровых растворов на основе стиромалеа-м	62
2.2.6 Методика изучения водоизолирующих свойств составов на основе полимерной композиции	64
2.2.6.1 Установка исследования водоизоляционных свойств составов	64
2.2.6.2 Методика изучения фильтрационных свойств составов на насыпных и искусственных кернах	65
ГЛАВА 3 Исследование реологических свойств бурового раствора с использованием полимерных композиций.....	67
3.1 Исследование биостойкости токсичности буровых растворов на основе лигносульфонатов	67
3.2 Исследование функциональных свойств бурового раствора на основе стиромалеа-м	68
3.3 Исследование термостойкости буровых растворов на основе стиромалеа-м	70
3.4 Изучение влияния минерализации на качество бурового раствора на основе стиромалеа-м	71
3.5 Изучение процесса гидрофилизации побочного продукта производства ТФК	73
3.6 Исследование реологических свойств буровых растворов на основе побочного продукта производства ТФК и стиромалеа-м	73
3.7 Исследование степени биодеструкции полимерной композиции в буровых растворах	75

3.8 Исследование токсичности буровых растворов на основе полимерной композиции	76
3.9 Прогнозирование условной вязкости буровых растворов на основе полимерной композиции с помощью математической модели	77
ГЛАВА 4 Исследование водоизоляционных составов для предотвращения притока воды в скважины.....	86
4.1 Изучение фильтрационных свойств составов на основе полимерной композиции	86
4.2 Определение оптимального состава водоизоляционного раствора на основе полимерной композиции	88
ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ	91
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	93
ПРИЛОЖЕНИЕ	107

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ

ААБ	ацетат-аммонийный буферный раствор
АЛС	акриллиносульфат
БПК	биохимическое потребление кислорода
БШ	буровой шлам
БСВ	буровые сточные воды
БЭ	буферный экстракт
ВТС	водорастворимый тампонажный состав
ВЭ	водный экстракт
ВУС	вязкоупругие составы
ГТМ	гидрофобный тампонажный материал
КССБ	конденсированная сульфит-спиртовая барда
КМЦ	карбоксиметилцеллюлоза
КЭ	кислотный экстракт
КРОСС	кремнийорганическая сшитая система
НСКС	нефтесернокислотные смеси
ОГР	отверждаемые глинистые растворы
ОКР	окисленный крахмальный реагент
ОЭЦ	оксиэтил-целлюлоза
ОБР	отработанный буровой раствор
ПАА	полиакриламид
ПАВ	поверхностно-активные вещества
ПТМ	полимерные тампонажные материалы
ПДК	предельнодопустимая концентрация
ПФЭС	полифенилэтоксисилоксаны
ПЭТФ	полиэтилентерефталат
СТМ	сжимающиеся тампонажные материалы
ТФК	терефталевая кислота
ФС	фенолоспирты

ФШК	фенолошлаковая композиция
ФХЛС	Феррохромлигносульфонат
ЦПР	цементно-полимерный раствор

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы.

В настоящее время нефтехимическая и химическая промышленность развиваются активными темпами. Как и любое производство, производство терефталевой кислоты (ТФК) является сложным технологическим процессом, в ходе которого неизбежно происходит негативное воздействие на природную среду. Приоритетным направлением в вопросах экологической безопасности является разработка методов и программ по снижению нагрузки на окружающую среду, в частности по обращению с отходами производства, поскольку производство ТФК представляет собой потенциальную опасность.

На сегодняшний день весьма актуальной является реализация продуктов химического производства в смежных отраслях промышленности, в том числе нефтедобывающей. Так, использование различных полимерных добавок в составе буровых растворов позволяет повысить эксплуатационные характеристики растворов, а также снизить риск возникновения осложнений в процессе бурения. Однако применяемые современные полимерные добавки в основном являются экологически небезопасными, обладают избирательной функциональностью, а также могут приводить к геохимическим преобразованиям геологической среды. В связи с этим поиск и исследование новых полимерных композиций, позволяющих ограничить поглощение бурового раствора и приток воды в скважины, являются крайне актуальными.

Цель работы – использование полимерной композиции на основе побочного продукта (отхода) производства терефталевой кислоты (ТФК) и модифицированного стиромалья (стиромаль-м) в составе буровых растворов при строительстве нефтегазовых скважин

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

- комплексный анализ воздействия процесса строительства нефтегазовых скважин на окружающую среду;

- разработка рецептуры нового экологически безопасного бурового раствора на основе побочного продукта (отхода) производства терефталевой кислоты и стиромалья-м с оптимальными реологическими характеристиками;
- изучение биостойкости и токсичности разработанной полимерной композиции;
- прогнозирование реологических характеристик бурового раствора на основе стиромалья-м с помощью математической модели;
- разработка водоизоляционных составов на основе побочного продукта (отхода) производства терефталевой кислоты для ограничения водопритока в скважину и поглощения бурового раствора.

Научная новизна работы

1. Впервые предложено использовать побочный продукт (отход) химического производства ТФК и синтетический полимер – модифицированный стиромаль с молекулярной массой 200000 в качестве компонентов глинистого бурового раствора при строительстве нефтяных и газовых скважин. Установлено, что разработанный буровой раствор является экологически безопасным (индекс токсичности – 0,21) и обладает оптимальными реологическими свойствами.
2. Предложена полимерная композиция на основе побочного продукта (отхода) химического производства ТФК и синтетического полимера стиромалья-м для ограничения притока воды в скважину. Установлено, что оптимальное содержание побочного продукта производства ТФК в полимерной композиции составляет 9–12 % масс.

Практическая и теоретическая значимость

1. Разработана экологически безопасная рецептура бурового раствора следующего состава, масс. %: глинопорошок – 4,0; стиромаль-м – 0,5; побочный продукт производства ТФК – 0,5; вода – остальное. Полимерные реагенты бурового раствора имеют низкую степень токсичности (0,21). Предлагаемый буровой раствор обладает низкими показателями величины статического

напряжения сдвига и водоотдачи, высокими значениями вязкости и солестойкости, а также высокой термо- и биостойкостью при одновременной доступной и экономически рентабельной технологии приготовления. Эффективность разработанного бурового раствора подтверждена промысловыми испытаниями, проведенными на скважине № 103 Китаямовской площади (Оренбургская область). В результате испытаний установлено, что бурение на буровом растворе, содержащем побочный продукт производства ТФК и стиромаль-м, позволяет пройти интервал 1407 – 3300 м без осложнений с получением ствола номинального диаметра.

2. Использование водоизоляционного состава на основе побочного продукта химического производства ТФК и синтетического полимера стиромалья-м позволит сократить приток воды в скважину и тем самым снизить нагрузку на окружающую среду.

3. Спрогнозирована математическая модель, описывающая влияние доз внесения глины, стиромалья-м, побочного продукта производства терефталевой кислоты на условную вязкость буровых растворов.

4. Материалы диссертационной работы используются в курсах лекций по дисциплинам: «Экологическая биотехнология» для бакалавров направления 241000 «Энерго- и ресурсосберегающие процессы в химической технологии, нефтехимии и биотехнологии», профиль «Охрана окружающей среды и рациональное использование природных ресурсов», для инженеров по специальности 280201 «Охрана окружающей среды и рациональное использование природных ресурсов», «Экология» для бакалавров и инженеров всех специальностей УГНТУ.

Методология и методы исследований

Использованы общепринятые методики для определения биостойкости и токсичности буровых растворов с применением современного оборудования. Обобщены сведения по буровым растворам и водоизоляционным составам для ограничения притока воды в скважину, содержащиеся в научно-технической и

специальной литературе. Проведены лабораторные исследования по оценке структурно-механических, реологических характеристик буровых растворов в лаборатории кафедры бурения УГНТУ.

На защиту выносятся:

Побочный продукт (отход) химического производства ТФК и синтетический полимер - стиромаль-м в качестве компонентов бурового раствора и водоизоляционного состава при строительстве нефтяных и газовых скважин.

Достоверность полученных результатов подтверждается значительным объемом проведенных лабораторных исследований по определению основных реологических характеристик, токсичности, биостойкости буровых растворов и водоизоляционных составов на основе стиромалья-м и побочного продукта производства ТФК с использованием аттестованных приборов и оборудования.

Апробация работы. Основные положения и результаты диссертационной работы были представлены на XII Международной научной конференции «Современные проблемы истории естествознания в области химии, химической технологии и нефтяного дела» (2012, Уфа); 64, 65-ой научно-технической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых УГНТУ (2013, 2014, Уфа); VII Всероссийской научной интернет-конференции «Интеграция науки и высшего образования в области био- и органической химии и биотехнологии» (2013, Уфа); I Международной научно-практической конференции «Проблемы и тенденции развития инновационной экономики: международный опыт и российская практика» (2013, Уфа); Международной научно-практической конференции «Экология и нефтегазовый комплекс» (2013, Атырау); Международной научно-технической конференции «Стратегические направления и инструменты повышения эффективности сотрудничества стран-участников Шанхайской организации сотрудничества: экономика, экология, демография» (2013, Уфа); III Международной конференции с элементами научной школы для молодежи

«Экологические проблемы нефтедобычи - 2013» (2013, Уфа); Международной научно-технической конференции «Защита окружающей среды от экотоксикантов» (2014, Уфа).

Публикации. Основной материал диссертации изложен в 15 публикациях, в том числе в 4 статьях в рецензируемых научных журналах, входящих в перечень ВАК Минобрнауки РФ, 10 тезисах докладов на российских и международных конференциях, 1 монографии «Экологические аспекты при строительстве скважин на суше и море», получено положительное решение на выдачу патента РФ по заявке № 2013118054/03 от 18.04.2013 «Буровой раствор».

Структура и объем диссертации. Диссертация изложена на 108 страницах машинописного текста, состоит из введения, четырех глав, выводов, списка литературы и приложений, включает 20 таблиц, 13 рисунков. Библиографический список включает 140 наименований, в том числе 9 иностранных источников.

Благодарности. Автор выражает глубокую благодарность научному руководителю д.т.н. профессору кафедры прикладной экологии Г.Г. Ягафаровой за научные консультации, помощь и содействие на всех этапах исследования. Автор признателен д.х.н. профессору кафедры общей и аналитической химии Ю.И. Пузину за ценные советы и помощь в освоении процессов радикальной полимеризации. Автор искренне благодарит к.т.н. начальника отдела буровых растворов ОАО «Азимут» А.Г. Нигматуллину за внимательное отношение и помощь в проведении лабораторных исследований.

ГЛАВА 1 АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

1.1 Экологические аспекты технологии производства терефталевой кислоты

Терефталевая кислота (ТФК) в основном используется для синтеза полиэтилентерефталата – полиэфира, применяемого в производстве текстильных полиэфирных волокон, упаковочных материалов, в том числе для пищевой промышленности, радиодеталей, химического оборудования [54].

Рынок терефталевой кислоты, используемой в производстве продукции на основе полиэтилентерефталата (ПЭТФ) – один из наиболее динамично развивающихся. Объемы производства ТФК определяются в основном спросом на полиэфирную продукцию со стороны производителей.

1.1.1 Метод получения терефталевой кислоты на ОАО «ПОЛИЭФ»

«ПОЛИЭФ» является единственным крупнотоннажным производителем очищенной ТФК в Российской Федерации. ТФК, производимая в «ПОЛИЭФ», соответствует высшим мировым стандартам качества.

«ПОЛИЭФ» находится в северной лесостепной зоне Республики Башкортостан, в 5 км восточнее районного центра г. Благовещенска и в 15 км к северу от г. Уфы. Полиэфирный комплекс расположен с учетом географических и климатических условий этой зоны, а также с целью минимизации негативного воздействия на окружающую среду.

Сегодня мощность «ПОЛИЭФ» по производству ТФК составляет 250 тысяч тонн в год, ПЭТФ – 140 тысяч тонн в год. В рамках инвестиционной программы развития полиэфирного комплекса к концу 2013 – началу 2014 г. планируется увеличение мощности по производству ПЭТФ до 210 тысяч тонн в год [129].

Основное производство ТФК осуществляется в соответствии с технологическим процессом, разработанным компанией «Mitsui, Ltd» (Япония).

Производство технической терефталевой кислоты основывается на методе жидкофазного окисления параксилола в среде уксусной кислоты.

Техническую ТФК выделяют кристаллизацией и фильтрацией на центрифуге с последующей сушкой. Из смеси воды и уксусной кислоты регенерируют уксусную кислоту. Для очистки технической ТФК используется процесс гидрирования водного раствора ТФК в присутствии катализатора. Очищенную ТФК повторно суспендируют в воде, выделяют на центрифуге и сушат, затем пневмотранспортом направляют в силосы хранения. Очищенная ТФК направляется на производство ПЭТФ-гранулята или на узел фасовки в биг-беги или балк-контейнеры для последующей реализации потребителю [54,129].

1.1.2 Экологическое обоснование производства терефталевой кислоты на ОАО «ПОЛИЭФ»

С учетом потенциальной опасности химического производства приоритетное внимание предприятием уделяется вопросам охраны окружающей среды и промышленной безопасности. В частности, разрабатываются и реализуются долгосрочные целевые программы по снижению нагрузки на окружающую среду, по обращению с отходами, по охране атмосферного воздуха и водных ресурсов.

При работе оборудования основных производств полностью исключен неконтролируемый выброс загрязняющих веществ в окружающую среду, т.к. все технологические процессы происходят в герметичных технологических системах, но в период пуска и остановки возможны разовые выбросы в атмосферу и сброс сточных вод.

Отходящие газы производств ТФК и ПЭТФ перед выбросом в атмосферу очищаются от загрязняющих веществ, таких как уксусная кислота, метилацетат, ацетальдегид, этиленгликоль, триэтиленгликоль в конденсаторах и орошаемых скрубберах, а от пыли – ТФК и ПЭТФ в циклонах и рукавных фильтрах. Кроме

того, часть газовых выбросов проходит стадию термического обезвреживания с дальнейшей доочисткой дымовых газов.

Концентрации специфических для «ПОЛИЭФ» загрязняющих веществ, в том числе паров уксусной кислоты, имеющей наиболее выраженный запах, в атмосферном воздухе уже на границе санитарно-защитной зоны радиусом 1 км составляют сотые доли от предельно допустимых концентраций для атмосферного воздуха населенных пунктов.

Треть всей территории предприятия приходится на очистные сооружения. Тщательный контроль, применение современного оборудования и технологий очистки воды позволяют значительно снизить уровень загрязнения очищаемых сточных вод (содержание загрязняющих веществ после очистки не превышает соответствующих предельно допустимых концентраций (ПДК) вредных веществ в воде водоемов рыбохозяйственного назначения).

Комплекс очистных сооружений «ПОЛИЭФ» осуществляет очистку трех видов сточных вод: производственных, хозяйственно-бытовых и ливневых. Сброс очищенных сточных вод в реку Белая осуществляется на основании соответствующего разрешения о предоставлении предприятию водного объекта в пользование [129].

В целях обеспечения экологической безопасности на территории «ПОЛИЭФ» построен полигон по захоронению промышленных отходов. Полигон соответствует всем требованиям экологического законодательства, а сам проект полигона получил положительную оценку экологической экспертизы и экспертизы ФГУ ЦГСЭН в РБ. В целях мониторинга состояния подземных вод на территории полигона по всему периметру полигона пробурены десять пар контрольных скважин, одна из которых в каждой паре находится на территории полигона, а другая – за его границей. Складирование обезвоженного избыточного активного ила производится в бетонированных картах-накопителях с противифильтрационными экранами из полиэтиленовой пленки, складирование золы, помещенной в специальные мягкие контейнеры типа «биг-бэг» из полипропиленовой ткани с полиэтиленовым вкладышем, производится в

секционированные железобетонные емкости. Для защиты от атмосферных осадков емкости закрыты съемными крышками из профнастила [114].

Остальные малоопасные отходы деятельности предприятия в зависимости от вида, такие как резина, использованная тара, бумага, бытовые и прочие отходы, направляются на утилизацию в сторонние специализированные организации или на захоронение на городские свалки городов Уфы и Благовещенска.

В настоящее время совместно с Корпорацией развития Республики Башкортостан на базе «ПОЛИЭФ» создается индустриальный парк «Химтерра». Приоритетными направлениями деятельности резидентов индустриального парка станут малотоннажная химия и переработка полимеров. Планируется вторичная переработка отходов производства ПЭТФ, а также вовлечение переработанной ПЭТФ-упаковки, требующей минимального количества ресурсов. Стоит также отметить, что повсеместная организация и сбор ПЭТ-упаковки на государственном уровне позволит значительно снизить нагрузку на окружающую среду и наладить стабильную переработку [129].

1.2 Источники и причины загрязнения природной среды при бурении скважин

Сооружение скважин характеризуется рядом специфических особенностей, которые определяют характер и объемы техногенных нарушений и загрязнения объектов окружающей природной среды. Для разработки природоохранных мероприятий (ПОМ), исключающих негативное влияние процессов строительства скважин на объекты природной среды, необходимо знание в первую очередь источников нарушения и загрязнения компонентов окружающей среды [78,89].

Процесс бурения сопровождается применением материалов и химреагентов различной степени опасности, значительными объемами водопотребления и образования производственно-технологических отходов, представляющих определенную опасность для флоры и фауны. Основными объектами загрязнения при бурении скважин являются геологическая среда (подземные воды), гидро- и

литосфера (открытые водоемы, почвенно-растительный покров). Они загрязняются в результате несовершенства и несоответствия отдельных технологических процессов требованиям охраны окружающей среды, а также из-за попадания в них материалов, нефтепродуктов, химреагентов и производственно-технологических отходов бурения, представленных буровыми сточными водами (БСВ), отработанным буровым раствором (ОБР) и буровым шламом (БШ). Наиболее ощутимы отрицательные последствия загрязнения почв, поверхностных и подземных вод [17,22].

Источники загрязнения при бурении скважин условно можно разделить на постоянные и временные.

К первым относятся фильтрация и утечки жидких отходов бурения из накопительных котлованов, сооружаемых в минеральном грунте (шламовые амбары). Ко второй группе следует отнести источники временного действия – поглощение бурового раствора при бурении; выбросы пластового флюида на дневную поверхность; нарушение герметичности зацементированного заколонного пространства, приводящее к межпластовым перетокам и заколонным проявлениям; затопление территории буровой вследствие паводка в период весеннего половодья или интенсивного таяния снегов и разлив при этом содержимого шламовых амбаров. Общим для них является то, что они носят вероятностный характер, а их последствия трудно предсказуемы [85,97].

Наибольшую опасность для объектов природной среды представляют производственно-технологические отходы бурения, которые накапливаются и хранятся непосредственно на территории буровой, как правило, в земляных амбарах (котлованах-отстойниках), устраиваемых в минеральном или насыпном грунте. Отходы в своем составе содержат широкий спектр загрязнителей минеральной и органической природы, представленных материалами и химреагентами, используемыми для приготовления и обработки буровых растворов [44,130].

1.3 Характеристика отходов бурения

На современном этапе развития технологии нефтедобычи при эксплуатации нефтяных месторождений образуются значительные объемы отходов, преимущественное количество которых накапливается в шламовых амбарах. На нефтедобывающих предприятиях, в соответствии с регламентами, для сбора отходов бурения с одной кустовой площадки при бурении восьми скважин строится один амбар. Если количество скважин в кусте более десяти, то строится несколько амбаров [22,25].

В процессе эксплуатации амбары заполняются буровыми и тампонажными растворами, буровыми сточными водами и шламом, пластовыми водами, продуктами испытания скважин, материалами для приготовления и химической обработки буровых и тампонажных растворов, ГСМ, хозяйственно-бытовыми сточными водами и твердыми бытовыми отходами, ливневыми сточными водами. Процентное соотношение между этими компонентами может быть самое разнообразное в зависимости от геологических условий, технического состояния оборудования, культуры производства и т.д. [22].

Так, по данным ОАО «Когалымнефтегаз», при бурении скважины глубиной 2600 м в амбаре содержится около 65% масс. воды, 30% масс. шлама (выбуренной породы), 4% масс. нефти, 0,5% масс. бентонита и 0,5% различных присадок, обеспечивающих оптимальную работу буровой установки [78,105,107].

По данным химического анализа шлама из амбарных шламов ОАО «Когалымнефтегаз» [107], содержание нефтепродуктов в шламе колеблется в пределах от 2000 до 13870 мг/кг. Нефтяная часть шлама представлена в основном парафино-нафтеновыми углеводородами – 41,8% масс., из них 20% масс. – твердые парафины [107]. Асфальтены – 5,6% масс.; смолы – 19,2% масс., полициклические ароматические углеводороды – 20,1 % масс. В образцах асфальто-смолистых парафиновых отложений, отобранных из амбаров нефтепромыслов Западной Сибири, содержание парафино-церезиновых компонентов с температурами плавления 66–84 °С составляет 40–70% масс.;

содержание органической части – 72–90% масс. [22]. Нефтяная часть отходов распределяется в шламовом амбаре следующим образом: 7–10% нефтеуглеводородов сорбируется на шламе, 5–10% находится в эмульгированном и растворенном состоянии, остальные углеводороды находятся на поверхности амбара в виде пленки [78].

Неорганическую часть составляют в основном окислы кремния и железа (песок, продукты коррозии), небольшое количество (менее 1%) соединений алюминия, натрия, цинка и других металлов [103].

Строительство амбаров практически заключается в выемке определенного объема грунта и обваловании полученного котлована. Гидроизоляция дна и стенок амбара часто не производится [22]. При такой конструкции избежать фильтрации жидкой фазы и попадания ее на окружающий ландшафт практически невозможно.

Наиболее распространенный способ ликвидации шламовых амбаров выглядит следующим образом. Амбары освобождают от жидкой фазы, которую направляют в систему сбора и подготовки нефти с последующим использованием ее в системе поддержания пластового давления. Оставшийся шлам засыпают минеральным грунтом [22]. Описанный способ ликвидации шламовых амбаров имеет ряд серьезных недостатков, одним из которых является содержание в буровом шламе достаточно высоких концентраций нефтеуглеводородов, тяжелых металлов в подвижной форме, ПАВ и других токсичных веществ. Поэтому необходимость ликвидации шламовых амбаров с последующим обезвреживанием и утилизацией бурового шлама очевидна [78].

1.4 Классификация отработанных буровых растворов и шлама

Для решения задач утилизации ОБР и шлама бурения важное значение имеет их классификация по определенным качественным и количественным признакам. Наиболее существенными признаками являются агрегатное состояние, компонентный состав и физико-химические свойства.

По агрегатному состоянию указанные отходы могут быть систематизированы как жидкие (текучие), полужидкие (пастообразные) и твердые (рисунок 1.1) [55].



Рисунок 1.1–Систематизация ОБР и шлама по агрегатному состоянию

При этом основным признаком их отнесения к тому или иному виду в данной систематизации является содержание твердой и жидкой фаз. Так, при содержании твердой фазы до 35% масс. отходы сохраняют свою подвижность и текучесть и относятся к жидким отходам (ОБР). При содержании твердой фазы от 35 до 85% масс. отходы имеют пастообразный вид и относятся к полужидким (ОБР с буровым шлагом). При содержании жидкости в составе отходов менее 15% масс. их следует отнести к категории твердых отходов (выбуренная порода или буровой шлам). Систематизация отходов по такому признаку позволяет обоснованно подходить к выбору способа их транспортирования и смешения с другими ингредиентами.

По компонентному составу отходы бурения следует систематизировать как глинистые, карбонатные, галоидно-сульфатные (рисунок 1.2) [55].



Рисунок 1.2 – Систематизация ОБР и шлама по компонентному составу

Эта систематизация в основном относится к твердым и полужидким отходам. К глинистым относятся отходы, твердая фаза которых представлена породами глинистой фракции (глины, аргиллиты, мергели). Карбонатные – это отходы, твердая фаза которых состоит преимущественно из карбонатных пород (известняки, доломиты). Галоидно-сульфатные отходы содержат твердую фазу, состоящую в основном из каменной соли, гипса и ангидрита. Такая систематизация позволяет оценивать пригодность этих отходов в качестве вторичного сырья при их утилизации.

Анализ состава ОБР и шлама показал, что их твердая фаза может состоять из пород глинистой фракции, карбонатных и галоидно-сульфатных пород, барита, гематита и некоторых других включений. В каждом конкретном случае состав различен, и строгой зависимости в содержании того или иного компонента не установлено.

Анализ также показал, что для основных регионов страны в последнее время отмечается тенденция к усилению их загрязненности, прежде всего органикой. Это связано со все более широким применением для обработки буровых растворов полимерных химреагентов, в удельном весе которых преобладают реагенты-стабилизаторы и понизители водоотдачи, т.е. наиболее стабильные соединения, мало подверженные термогидролитической деструкции. Характерным также является и то, что за указанный период не отмечается уменьшения содержания нефти в их составе. Это свидетельствует о неудовлетворительном состоянии вопроса по сокращению использования нефти и нефтепродуктов для технологических нужд буровой.

Таким образом, исследование состава и свойств отработанных буровых растворов и бурового шлама свидетельствует о довольно высоком уровне их загрязненности, что следует учитывать при выборе направлений их утилизации и методов обезвреживания [55,128].

1.5 Состав отходов бурения

Бурение скважин связано с потреблением больших объемов воды. На 1 м проходки расходуется около 0,9–1,0 м³ воды, которая загрязняется токсичными веществами [78]. Образующиеся буровые сточные воды (БСВ) представляют собой наиболее значительный по объему вид загрязнения. Состав БСВ постоянно меняется и зависит от многих факторов: от минералогического состава пород, солевых толщ и рассолов, применяемых материалов и реагентов. Основные показатели токсичности БСВ – взвешенные вещества (ВВ), нефть и нефтепродукты (НП), химический (ХПК) и биологический (БПК) показатели потребления кислорода, сухой остаток (СО), щелочность, жесткость рН и др. Интенсивное изменение химического состава промывочной жидкости и ее объемов создает определенные трудности для контроля и нормирования сброса буровых сточных вод. Нормативы разрабатываются для исходной промывочной жидкости (раствора), причем для ее исходного состава, а не для того раствора, который циркулирует длительное время в процессе бурения [78,128]. Кроме того, ущерб ОС рассчитывают по соотношению величины фактических концентраций в воде или почвах к ПДК. Последние определяют преимущественно для индивидуальных веществ, которые обнаруживают в воде с помощью утвержденных методов, зарегистрированных в Государственном реестре методик количественного химического анализа, допущенных для экологического контроля и мониторинга. Однако, как известно из принципов системного подхода, буровые растворы можно рассматривать как высокоорганизованные полидисперсные системы, а целое всегда больше суммы частей. Следовательно, покомпонентная

оценка токсичности буровых растворов, быстро изменяющихся во времени, не приводит к адекватным результатам.

Сегодня для анализа многих веществ, используемых в бурении, нет методик определения их концентраций в средах и соответственно ПДК. Поэтому в практике нормирования для смесевых и биоразлагаемых препаратов получили распространение методы расчетных компонентов или установление ПДК в целом для смесей. Такие нормативы утверждаются для определенных композиций буровых растворов по нескольким основным компонентам с учетом имеющихся ПДК или на основе биотестирования (таблица 1.1) [13, 86, 87].

Таблица 1.1 – Эколого-рыбохозяйственная характеристика буровых растворов

Наименование и состав	ЛПВ	ПДК, мг/л	Класс опасности
Буровой раствор отработанный: ДКС-экстендер - 0,004; КМЦ - 0,3% НТФ - 0,027% Тринатрийфосфат - 0,15% Триполифосфат натрия - 0,01% Вода - до 100% *Для Бованенковского месторождения	Токс.	1,25	IV
Буровой раствор полимерный: Бентоглинопорошок - 4,0% ПАА - 0,3% Хлорное железо - 0,013% КМЦ - 0,12% Хлорид калия - 0,5% Вода пресная - до 100% **Для месторождения ПО «Ухтанефтегазгеология»	Токс.	50,0	IV

На практике очень трудно подобрать перечисленные компоненты в составе буровых растворов в том виде, в котором они указаны в нормативах ПДК. Например, существует несколько десятков модификаций глинопорошков с различного рода щелочными и полимерными добавками. Вместо чистого хлорида калия используют калийные удобрения, содержащие и другие компоненты.

Указанные нормативы для буровых растворов могут изменяться в широких пределах. Кроме того, в составе растворов всегда применяют смазочные добавки, ПАВ, утяжеляющие реагенты и другие ингредиенты, которые могут быть не введены в перечень, однако применяются в нештатных ситуациях [13,128].

С этих позиций оценка экологичности применяемых буровых растворов имеет огромное значение при проведении экологических исследований.

Таким образом, отсутствие ПДК многих веществ, применяемых при бурении, не позволяет регламентировать отходы бурения по степени их токсического воздействия на ОС со всеми вытекающими природоохранными последствиями.

Наиболее крупное исследование в области токсикологических оценок отходов бурения было проведено лишь в последние годы [16, 126]. На основании современных аналитических определений отработанного бурового раствора (ОБР) из скважины № П 1 (Ачимовский горизонт, забой 3900 м) Хадутейской площади Южно-Песцовского газоконденсатного месторождения Ямало-ненецкого автономного округа (ЯНАО) проведена экспериментальная оценка его экологичности.

Комплекс исследований включал:

- анализ химических элементов с помощью метода индуктивно связанной плазмы с масс-спектрометрическим окончанием на приборе «Квадрион»;
- анализ органических примесей раствора на основе хроматомасс-спектрометрии;
- исследование органолептических свойств воды с добавлением ОБР для установления пороговых концентраций;
- влияние ОБР на санитарный режим водоемов (БПК);
- биотестирование ОБР на гидробионтах, а также экспериментальную оценку экологичности бурового шлама (БШ) (количественный химический анализ, его фитотоксичность и влияние на гидробионты). Комплекс таких исследований проведен впервые, поэтому заслуживает более подробной характеристики.

Однако, учитывая большие объемы фактических данных и результатов тестирования, приводим сведения с некоторыми сокращениями (таблица 1.2).

Таблица 1.2 – Содержание химических веществ в ОБР и БШ по данным [22]

Элемент	Концентрация в ОБР, мг/ дм ³	Нормати в, мг/ дм ³	Содержание химических элементов в БШ		
			Водный экстракт, мкг/мл	ААБ- экстракт, мкг/л	Кислотн. экстракт, мкг/л
Бериллий	0,017	0,0002	–	0,45	25,6
Алюминий	63,33	0,5	10,1	1397	206 400
Фосфор	21,27	0,0001	-	-	41 250
Хром	15,44	0,05	0,8	430	14 871
Марганец	5,82	0,1	0,3	2005	8528
Железо	160,65	0,3	15.0	8387	481 200
Никель	0,474	0,1	<0,05	46,1	1810
Медь	2,01	1,0	0,3	41,5	2385
Цинк	7,62	1,0	0,4	1925	7334
Мышьяк	1,3	0,05	-	6,3	1146
Молибден	1,55	0,25	-	30,9	117
Барий	45,76	0,1	2,1	2473	5318
Ртуть	0,014	0,0005	<0,001	1,3	1,0
Таллий	0,0021	0,0001	-	0,65	4,8
Свинец	149,48	0,03	5,1	3904	26,7
Кадмий	0,019	0,001	<0,002	1,8	13,0
Сурьма	0,037	0,05	<0,05	7,2	27,2
Натрий	1366,82	200,0	-	258 267	361 000

Данные таблицы 1.3 свидетельствуют о наличии в образце ОБР высоких содержаний таких элементов I и II классов опасности, как РЬ, Hg, Р, As, Cd, Zn, Al, которые во много раз превышают ПДК в воде [22, 124].

Выбуренный шлам из скважины № 1-П является токсичным и потенциально опасным для ОПС и человека, поскольку содержит тяжелые металлы, относящиеся к I и II классам опасности. При контактах БШ с атмосферными осадками происходит их переход в водные растворы с миграцией токсикантов в поверхностные и грунтовые воды. Таким образом, образец ОБР из скважины № П-1 является поликомпонентной смесью, содержащей высокие концентрации опасных загрязняющих веществ (ЗВ), в том числе тяжелых металлов и углеводородов.

Тестирование образца ОБР на гидробионтах показало его высокую токсичность для дафний и тетрахимен. Темпы размножения снижаются при разбавлении водой образца до 1:4000 [103].

Загрязнителями природной среды при бурении являются буровые и тампонажные растворы, материалы и химические реагенты, применяемые для их приготовления, ГСМ, а также продукты освоения и в отдельных случаях выбуренная порода.

Так, при строительстве скважины расход материалов и химреагентов составляет в среднем (т):

- бентонитовый глинопорошок	– 17,6;
- КМЦ	– 2,01;
- НТФ	– 0,17;
- унифлок	– 0,059;
- каустическая сода	– 0,2;
- кальцинированная сода	– 0,05.

В качестве очистных агентов и для тампонирувания применяются следующие типы буровых растворов:

- техническая вода (с добавкой двуокиси марганца);
- бентонитовый раствор;

- глинистый раствор различной плотности;
- хлорнатриевый буровой раствор;
- хлормагниево-фосфатный буровой раствор;
- полисолевой раствор;
- гамма безглинистых растворов;
- хлоркалийный глинистый раствор;
- тампонажный цемент с различными добавками.

Из горючесмазочных материалов, кроме нефти, применяют трансмиссионное и трансформаторное масла при бурении с электроприводом.

Продукты освоения представлены в основном загрязненными пресными и пластовыми водами, содержащими до 1% масс. ПАВ и полиакриламида (ПАА), или буровыми растворами. Могут содержать пленку нефти, а в отдельных случаях и нефть.

К органическим загрязнителям, входящим в состав буровых растворов, относятся углеводороды (нефть, дизтопливо, масла). Их попадание в окружающую среду (ОС) чаще всего связано с аварийными ситуациями при нарушении технических условий и правил эксплуатации трубопроводов, устройств нефтяных ванн или при нефтепроявлениях.

К этому же типу можно отнести такие загрязнители, как ПАА, оксиэтилцеллюлозу (ОЭЦ), карбоксиметилцеллюлозу (КМЦ-600), конденсированную сульфит-спиртовую барду (КССБ-2) и ПАВ. Определение этих сложных соединений в компонентах ОС – чрезвычайно трудоемкое и дорогостоящее мероприятие. Однако в системе мониторинга необходимо предусмотреть контроль хотя бы за некоторыми органическими загрязнителями, на которые существуют ПДК (ПАВ, нефтепродукты, ПАА и др.) [103].

Существуют полимерные реагенты различного происхождения: биополимеры, целлюлозосодержащие, крахмалсодержащие, синтетические, на основе лигносульфанатов и др. [110,126].

1.5.1 Полимерные реагенты в составе отходов бурения

1.5.1.1 Целлюлозные полимеры

В качестве буровых реагентов широко используются органические полимеры, получаемые при химической модификации целлюлозы. Наличие гидроксильных групп в целлюлозе обуславливает возможность ее этерификации с образованием простых и сложных эфиров. Эфиры целлюлозы характеризуются длиной цепи (степенью полимеризации – СП), составом и числом присоединенных функциональных групп на 100 звеньев цепи (степенью этерификации или степенью замещения – СЗ). В качестве примера можно привести натриевую соль карбоксиметилцеллюлозы (Na-КМЦ) [24,110].

1.5.1.2 Биополимерные реагенты

Биополимерные компоненты буровых растворов (например, на основе ксантановой смолы), продуцируемые специфическими микроорганизмами на углеводах, находят широкое применение в процессе бурения. Молекула ксантана построена из повторяющихся блоков, содержащих D-глюкозу, D-маннозу, D-глюкуроновую кислоту. Молекулярная масса ксантана находится в диапазоне от 2–106 до 5–106 [65]. Метод получения ксантановой смолы был разработан в 1961 г. в США, а в качестве компонента буровых растворов ее начали применять в середине 60-х гг. прошлого века под названием «ХС-полимер» [68]. За рубежом в 1970–1980-е гг. интенсивно велись работы по созданию буровых растворов с биополимерами типа ксантана и дополнительными добавками гидроксиэтилцеллюлозы, крахмала, поливалентных сшивателей, соли лигносульфокислоты, специальной органической смолы [110]. Проводились работы по созданию полимеров-аналогов ксантана, которые отличались высокой эффективностью в буровых растворах на основе солей для горизонтального бурения скважин [68]. Разработана промывочная жидкость, представляющая собой водный раствор гетерополисахарида S-7. По данным экспериментов,

вязкость растворов этого биополимера остается практически неизменной в широком диапазоне температур (от 5° до 90°C) и при увеличении pH от 2 до 12. Впервые минерализованный буровой раствор на основе биополимера ХС и хлорида калия был использован для бурения скважин в вечномерзлых породах [38].

Одна из первых публикаций о получении биополимера на основе доступных отечественных материалов и штамма с рекомендациями о выпуске опытной партии появилась в 1970-х гг. [38]. Были разработаны системы безглинистых и малоглинистых растворов на основе биополимера и хроморганического комплексного соединения. В результате совместных работ ИМВ АН УССР и ВНИИБТ был создан реагент БП-1, относящийся к биополимерам. В 1980-х гг. ВНИИКРнефть совместно с Северо-Кавказским филиалом ВНИИ синтеза белка предложили в качестве основы бурового раствора биополимер, продуцируемый дрожжами *Cryptococcus laurentii*. В последующее десятилетие интерес к биополимерам как компонентам буровых растворов не ослабевал, что выражалось в изучении их механизма взаимодействия с солями и глинистыми породами, комплексования с органическими соединениями и разработке рецептур промывочных жидкостей. С 1995 г. осуществляется производство в промышленных масштабах отечественного биополимерного продукта БП-92. В состав макромолекулы экзополисахарида входят гидрофильные кислые группы, обеспечивающие химическую активность биополимера и гидрофобные остатки жирных кислот. Для улучшения его реологических свойств предложена модификация многофункциональным ПАВ [37].

Другим направлением технологической модернизации биополимерных растворов является применение в таких системах полигликолей [86]. Известны биополимерный раствор фирмы «ИКФ», солевой биополимерный раствор СБР и солевой биополимерный полипропиленгликолевый раствор СБПР. Лушпеева О.А. в своей работе приводит результаты опытно-промысловых испытаний биополимерных растворов ИКФ, СБР и СБПР [51]. Специалистами ОАО НПО «Бурение» и ГУП НИИ «Синтезблок» предложен к применению биополимерный

химический реагент АСГ-1. Разработана гидрогелевая биополимерная система Бурвис на основе биополимера АСГ-1 и крахмального реагента КМК по аналогии с рецептурой Flo-Pro. В других работах приведены положительные результаты промысловых испытаний биополимерной системы Бурвис при бурении горизонтальных стволов протяженностью до 900 м при строительстве 20 скважин на месторождениях ОАО «Славнефть-Мегионнефтегаз» [128].

В последнее десятилетие наметилась тенденция создания новых биополимерных компонентов. В США запатентован реагент Хитозан, в Украине запатентованы составы буровых композиций с биополимером Энпосан, в России сообщается о биополимере отечественного производства Ритизан [39]. Находит применение биополимер Биоксан отечественного производства (ООО «Тетра»). Основным недостатком биополимерных растворов является их подверженность биодеструкции, что вызывает необходимость применения бактерицидов [42,128].

1.5.1.3 Крахмалсодержащие реагенты

Крахмал впервые применили в 1933 г. при бурении скважин в шт. Техас для снижения фильтрации минерализованного раствора. Крахмал – органический полимер общей формулы $(C_6H_{10}O_5)_n$. Полисахариды крахмала – амилаза и амилопектины – построены из остатков D-глюкопиранозы. В среднем крахмал содержит 25% амилозы и 75% амилопектина [125]. Он нерастворим в холодной воде. Для того чтобы крахмал приобрел способность образовывать с водой коллоидные растворы, его нужно модифицировать.

Известен способ получения растворимого крахмала путем обработки его суспензии перед сушкой алюмокалиевыми квасцами, предложенный В.Э. Маркером в 1953 г. Процесс модифицирования крахмала квасцами включает получение водного раствора, отделение белковых веществ из суспензии, промывку осадка на вакуумных фильтрах, перемешивание в растворе с квасцами и содой, высушивание на вальцах при 150°C, измельчение и просев. Запатентован модифицированный крахмал с поперечными связями [36]. Установлено, что

модифицированный крахмал удовлетворительно работает после воздействия температуры, превышающей 127°C. Для получения модифицированного крахмала используется реагент, способствующий образованию поперечных связей, например, хлорокись фосфора, эпихлоргидрин, хлорангидрид циануровой кислоты, формальдегид. Следует отметить, что практически все вышеперечисленные модифицирующие реагенты экологически небезопасны.

Из литературных источников известно, что существует много возможностей модификации окисленных крахмальных реагентов (ОКР) и различные разработки технологии их производства путем направленных изменений процесса карбоксилирования. Анализом результатов исследований установлено, что полимерные растворы на основе ОКР характеризуются ингибирующей способностью. Наименьшей диспергирующей способностью обладают растворы, содержащие алюмокалиевую низкокарбоксилированную модификацию ОКР. Наличие в составе молекулы ОКР комплексного катиона определяет наибольшую активность этой модификации как ингибирующей добавки. Промысловые испытания калиевых модификаций ОКР показали, что буровые растворы на его основе технологичны, ферментативно устойчивы, проявляют ингибирующие и флокулирующие свойства [128].

Мировым лидером по производству крахмальных реагентов из картофеля является компания AVEBE(Нидерланды), созданная в 1919 г. В середине 1930-х гг. эта компания выпустила на рынок первое поколение добавок к буровому раствору на основе крахмала. Во время применения в бурении первых крахмальных реагентов проявился его недостаток – низкая биостойкость [35]. В промышленной практике на первом этапе для борьбы с этим явлением применяли засоление и увеличение pH раствора. Позднее стали применять специальные добавки – бактерициды. В ходе исследований различных рецептур буровых растворов было установлено, что древесный деготь является реагентом, ингибирующим биодеструкцию крахмала. Его добавки в количестве 0,1–0,2 % полностью предотвращают ферментативное брожение крахмала [80]. В патенте [79] предлагается применять в качестве бактерицидного реагента крахмала

формалин в количестве 0,03–0,30 %. Известно применение в качестве ингибиторов деградации крахмала сульфата натрия, фенолформальдегидной смолы, этаноламина [94]. В патенте [71] предлагается в качестве вещества, снижающего отрицательное воздействие микроорганизмов, использовать диоксид хлора. На основе проведенных лабораторных и промышленных экспериментов в работе [4] устанавливается порядок внесения биоцидов. Бактерицид в буровой раствор необходимо вносить до обработки биополимерами. В 70-е гг. прошлого века в период роста производства синтетических полимеров в нашей стране рассматривался вопрос о замене крахмала. Однако до настоящего времени крахмальные полимеры находят широкое применение в рецептурах промывочных жидкостей как за рубежом, так и у нас в стране. Область их применения – это буровые растворы для бурения горизонтальных скважин, безглинистые жидкости для вскрытия пласта и др. [110,128].

1.5.1.4 Синтетические полимеры

Синтетические полимеры впервые применены в США в 1949 г. В качестве реагентов использовали азотсодержащие полимеры. В настоящее время за рубежом производится более 120 наименований реагентов на основе азотсодержащих полимеров [49].

Основную группу азотсодержащих синтетических компонентов буровых растворов составляют акриловые полимеры, являющиеся карбоцепными сополимерами линейного строения, содержащими в различных соотношениях карбоксильные, а зачастую и другие функциональные группы. В их состав могут входить также различные органические и неорганические радикалы. Акриловые реагенты получают в основном гидролизом полиакрилонитрила или полиакриламида. Щелочным гидролизом полиакрилонитрила при температуре, близкой к кипению, получают реагент Гипан. Исследованиями ВНИИБТ было установлено, что Гипан обеспечивает повышенную соле- и термостойкость буровых растворов. Оптимальный защитный эффект реагент проявляет в

диапазоне рН от 8 до 11. Гипан нашел широкое применение для бурения льдосцементированных пород и высококоллоидальных отложений, в недиспергирующих буровых растворах, при высоких забойных температурах и в минерализованных растворах. Полиакрилаты благодаря содержанию в их составе активных групп и атомов водорода склонны к различным химическим превращениям и взаимодействиям с другими реагентами. Установлено, что буровые растворы на базе таких полимерных реагентов обладают псевдопластичными свойствами [18,77]. В БелНИГРИ разработан медно-акриловый реагент на основе Гипана, сульфата меди [29] и малоглинистый минерализованный раствор на его основе. Проведенные исследования и результаты промышленных испытаний показали перспективность использования медно-акрилового реагента в бурении. Предлагались реагенты на основе полиакрилонитрила и азотно-кислого никеля и персульфата калия [128]. Позднее сотрудниками БашНИПИнефти разрабатывались рецептуры растворов с ингибирующим калий-акрилатным реагентом (Колпан) [117]. В качестве защитных реагентов применялись также продукты гидролиза полиакрилонитрила ограниченным количеством едкого натра, получившие условные названия К-4 [109], К-9, КЩП [88]. Выявление синергетического эффекта при совместном использовании Гипана и других реагентов послужило основой создания целого ряда реагентов комплексного действия. При этом в качестве модификаторов применяли лигносульфонаты, гуматы натрия и калия, торф, нитролигнин, азодикарбоамид, также использовались фумаровая кислота, ее соли и лесохимическая смола, ацетонформальдегидная смола, алюмометил-силиконат натрия, КМЦ, бутадиен-стирольный каучук, эмультал [128]. Широкое распространение получил нитронный реагент (НР), получаемый щелочным гидролизом отходов волокна нитрон [40], отходов трикотажного волокна [97], отходов стрижки искусственного меха, состоящих из смеси волокон нитрон, куртель, дралон [128]. Вопрос о необходимости производства порошкообразного Гипана в нашей стране был поставлен еще в середине 70-х гг. прошлого столетия, тогда же начаты экспериментальные исследования по разработке технологии его

производства. Была создана серия порошкообразных полиакрилатов, таких как ПАНГИ, КО-3. Наиболее широкое применение на месторождениях севера Западной Сибири нашли порошкообразные полиакрилаты К-14 и Унифлок. На основе этих полимеров были запатентованы многочисленные составы буровых растворов для бурения неустойчивых глинистых отложений, а также для вскрытия пласта и бурения горизонтальных стволов [110].

Широкое применение наряду с Гипаном нашел и гидролизированный полиакриламид, исследования которого с 1960 г. проводились И.Д. Фридманом, У.Л. Скальской, В.С. Беньковским и др. На первом этапе готовый полиакриламид (ПАА) представлял собой высоковязкий легко гидролизующийся гель с молекулярной массой 500000 и более. Результаты испытаний водного раствора негидролизованного ПАА при бурении скважин в неустойчивых глинистых разрезах Казахстана [56] показали, что раствор обеспечивает высокую устойчивость стенок скважин. Выявлена высокая эффективность реагента для химической очистки буровых растворов, приготовления вязкоупругих смесей, изоляции поглощающих пластов и в качестве буферной жидкости при цементировании скважин в Якутии [75]. В БашНИПИнефти были разработаны новые рецептуры буровых растворов на основе полиакриламида, которые широко применялись в Башкирии [121]. ПАА применялся при геолого-разведочном бурении в Поволжье [5], а также на Северо-Западе как основная добавка в малоглинистые, солевые и эмульсионные растворы. Широкое применение полиакриламидные хлоркалийевые растворы получили при бурении осыпающихся горных пород. В одной из скважин была зарегистрирована забойная температура более 200°C, не оказавшая отрицательного влияния на свойства бурового раствора [110].

В 80-х гг. прошлого века в практике буровых работ начал применяться частично гидролизированный полиакриламид (ЧГПП), в том числе в комбинации с хлористым калием. Проводились исследования совершенствования технологии производства гидролизованного полиакриламида (ГПАА) [128].

В конце 1980-х гг. за рубежом был создан и начал широко применяться новый класс полимерных азотосодержащих реагентов. Новые реагенты представляют собой полиакрилатные полимеры с низкой молекулярной массой. Они хорошо растворимы в воде, устойчивы при температуре до 150°C. В отличие от лигносульфонатных разжижителей при обработке этими реагентами происходит лишь разделение флоккул глинистых частиц, а не полное их диспергирование. При этом достигается эффективное снижение вязкости буровых растворов без заметного увеличения объемной доли его коллоидных фракций. Стоимость реагентов сравнительно низкая, а расход их примерно в 40 раз меньше, чем расход лигносульфонатных разжижителей [138].

В России также были разработаны реагенты подобного назначения [67]. Исследованиями установлено, что акриловый разжижитель ОЛД-04А, представляющий собой водный низкомолекулярный раствор полиакриловой кислоты, не уступает по эффективности лучшим зарубежным аналогам. Этот полимер кратно превосходит разжижители на основе ФХЛС [85]. Акриловые реагенты нашли широкое применение в составах недиспергирующих растворов с малым содержанием твердой фазы [110].

1.5.1.5 Лигносульфонаты

Лигносульфонаты являются побочным продуктом целлюлозно-бумажного производства, получаемыми в процессе варки древесины с водными растворами сернистой кислоты и ее кислых солей (бисульфитная варка) [63,64,124]. Лигносульфонаты являются солями сильной на 60% диссоциированной кислоты и представляют собой полиэлектролиты с молекулярным весом 250–25000 и более, обладающие катионообменными свойствами. Склонны к термополимеризации, образуют в воде коллоидные растворы и сравнительно легко коагулируют в растворе под действием солей тяжелых металлов, минеральных кислот и др. Макромолекулы лигносульфонатов представляют собой неупорядоченные, разветвленные спирали с различными степенями уплотнения.

Низкомолекулярные фракции могут иметь линейное строение. Строение в виде полиароматических цепей с включенными в них функциональными группами определяет дифильный характер лигносульфонатов, их поверхностную и адсорбционную активность. В химическом отношении лигносульфонаты представляют собой сложное соединение производных фенилпропана, с эфирными, ацетальными и углерод-углеродными связями, являясь таким образом модифицированным лигнином [63,104,124,95,70,35]. В целом все лигносульфонатные реагенты – это лигнополимеры на основе природного лигнина. В древовидных растениях количество лигнина составляет от 15 до 36%. Он придает клеточным стенкам необходимую жесткость, обеспечивая устойчивость древесины к ударам, сжатию, изгибу. Степень стойкости древесной ткани к воздействию микроорганизмов также связана с количественным содержанием лигнина [104].

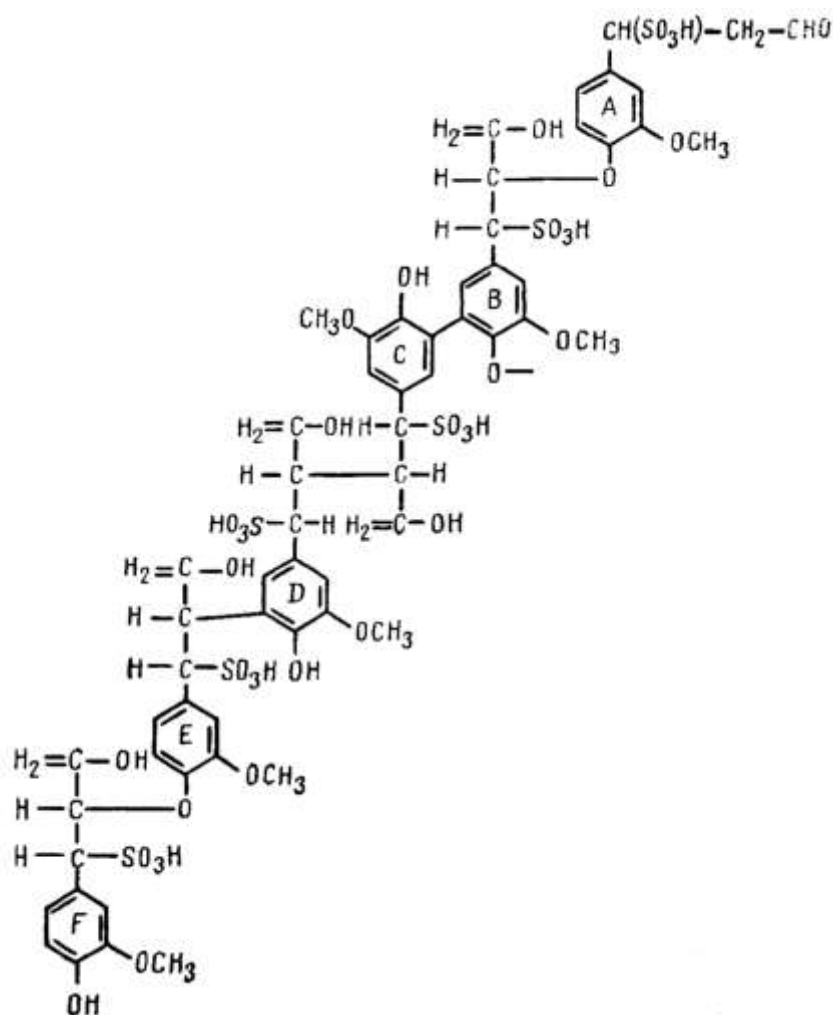


Рисунок 1.3 – Схематическое строение молекулы лигнина по Ф. Браунсу

Из рисунка 1.3 видно, что главным структурным элементом молекулы лигнина являются фенилпропановые группировки, скрепленные прочными эфирными, ацетальными, углеродными и другими связями. Наибольшее значение имеют пропановые цепочки, связывающие фенольные ядра и обладающие сравнительно более активными α -углеродными атомами [47,100,118,105,55,32,64]. Метоксильные группы фенольных ядер обладают малой реакционной способностью. Различия активности отдельных функциональных групп проявляются при проведении реакций окисления и сульфирования, имеющих наибольшее значение в химии лигнина.

На основе более поздних сведений о строении лигнина схема приобрела следующий вид (рисунок 1.4). Схема Фрейденберга в большей степени отражает химическую структуру по сравнению со схемой Браунса, что позволяет прогнозировать свойства и ход различных химических реакций лигнина.

Введение сульфогруппы в макромолекулу лигнина придает водонерастворимому полимеру гидрофильные свойства. Для получения лигносульфоната применяются различные варианты варок: кислые, нейтральные, щелочные. Наиболее распространенной является кислая бисульфитная варка, проводимая с растворами, содержащими 3–6% свободного SO_3 и около 2% SO_2 , связанного в виде бисульфита с кальциевым, магниевым, натриевым или аммониевым основаниями. Варочные растворы кислой бисульфитной варки имеют $\text{pH}=1,5\div 2,5$. Варка проводится под давлением при температуре от 135 до 150°C. Время варки составляет от 4 до 12 часов.

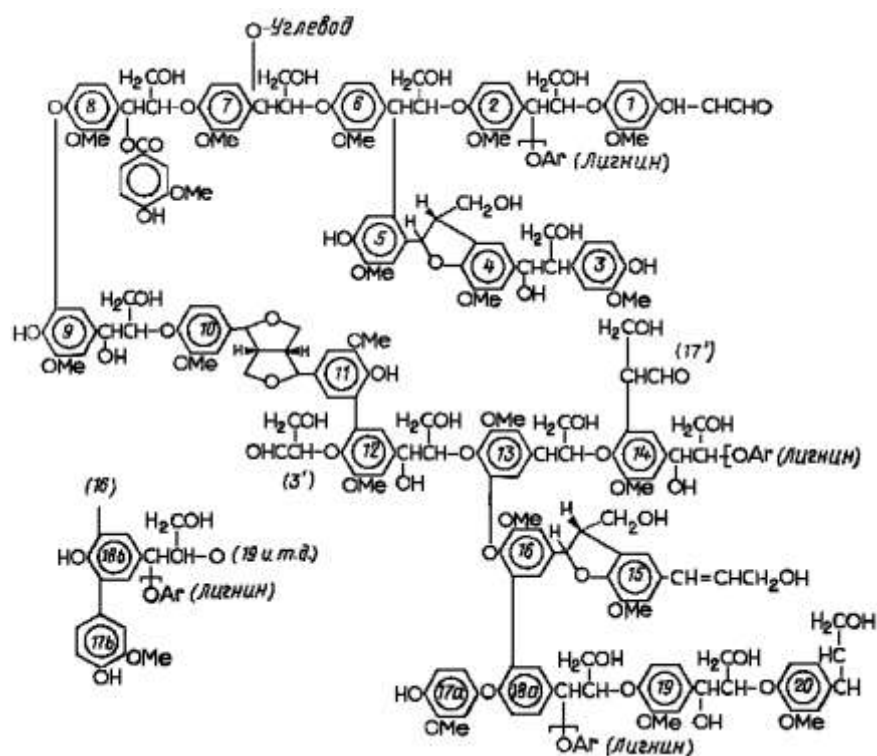


Рисунок 1.4 – Модифицированная схема строения молекулы лигнина

В других вариантах сульфитной варки применяются варочные растворы с более широким диапазоном значений pH (от 1 до 9). Во время сульфитной варки протекают одновременно несколько процессов: сульфирование лигнина, инактивация, гидролиз, окисление и сульфирование углеводов, окислительно-восстановительные превращения сернистой кислоты [104].

Лигносульфонат по строению представляет собой фенилпропановый полимер [30,47,100], мономерное звено которого, кроме присущих ему функциональных групп, имеет сульфогруппу $-\text{SO}_3\text{H}$, обеспечивающую гидрофильность макромолекулы. Выделены три основные реакции, протекающие в процессе кислых сульфитных варок: собственно сульфирование, гидролиз и конденсация. Сопутствующими реакциями являются реакции окисления-восстановления, перегруппировки, дегидратации, тиосульфирования и сульфидирования.

Поверхностная активность лигносульфонатов [1,30,47,74] является важным фактором их стабилизирующего действия, поскольку изначально лигносульфонаты в практике бурения использовались как стабилизаторы буровых растворов. Недостатком поверхностной активности лигносульфонатов является

пенообразование, возрастающее с увеличением количества добавки лигносульфонатного реагента в буровой раствор, особенно в щелочных и соленых средах. Содержание воздуха, вносимого с пеной, может достигать 20% и более, увеличивая вязкость и затрудняя дегазацию буровых растворов [40].

Таким образом, состав и содержание функциональных групп фенилпропановой единицы лигносульфоната определяет его химические, технологические, экологические и качественные характеристики.

На лигнополимерной основе созданы бесхромовые реагенты, такие как Лигносил, КССБ-Н. Эти реагенты экологически более выгодные, для достижения необходимого эффекта при бурении, должны применяться в количествах, значительно превосходящих концентрации хромсодержащих реагентов. В такой ситуации ограничивающим фактором является увеличение количества самого лигносульфоната по нормам поступления в ОПС[110].

Отечественный полимерлигносульфонатный реагент Лигнопол-МФ (ОАО НПО «Бурение») обладает аналогичной термостойкостью, предназначен для химической обработки пресных, минерализованных глинистых растворов и представляет собой продукт поликонденсации полианионных лигносульфонатов с формальдегидом или его олигомером.

Другой ингибированный полимерглинистый раствор (ИПБР), разработанный НПО «Бурение» (г.Уфа) для горизонтальных и наклонно-направленных скважин (впервые применен в 2003 году), имеет в основе фосфоновые комплексы и кремнийорганические соединения, которые придают раствору гидрофобизирующие, модифицирующие и ингибирующие свойства [128].

Лигноссульфонаты двойной биохимической очистки обладают наибольшими разжижающими и защитными свойствами и известны под названием «сульфитно-дрожжевой барды» (СДБ).

Исследованиями последних лет установлено, что термостойкость лигносульфонатных стабилизаторов зависит от компонентного состава технических лигносульфонатов (ЛСТ) – основного сырья для производства

лигносульфонатных реагентов [127]. На основе совершенствования технологии производства лигносульфонатов получен Лигнопол-МФ. Реагент выполняет функцию стабилизатора высокоминерализованных, гипсовых, известковых, хлоркальциевых буровых растворов [30]. Еще одним направлением совершенствования качества лигносульфонатных стабилизаторов является их комбинация с другими полимерами: сополимером стирола и малеинового ангидрида [122,91]; сополимером акриловой кислоты и оксипропилакрилата [128]; продуктом акриловой кислоты [45]. Организовано производство нового реагента, являющегося сополимером лигносульфоната и акриловой кислоты, т.е. акриллигносульфоната (АЛС). Перспективны комплексные лигносульфонатные реагенты серий R, которые имеют небольшие отличия. Из отечественных марок ФХЛС с точки зрения качества лучшими является ФХЛС-Б (ОАО «Азимут») как более термостойкий и солестойкий. Лучшим стабилизатором является реагент АЛС (ОАО «Азимут») [128].

1.6 Ограничение водопритоков в скважину

1.6.1 Методы ограничения притока воды в скважины

Изоляция притока воды к забоям добывающих скважин является одной из важнейших проблем в системе мероприятий по повышению эффективности разработки нефтяных месторождений и увеличению нефтеотдачи пластов. В скважинах, эксплуатирующих несколько продуктивных пластов одновременно, обводнение происходит неравномерно, поскольку вода продвигается по более проницаемым пропласткам и прослоям. Во многих случаях поступление воды по таким пропласткам происходит настолько интенсивно, что создается впечатление полного обводнения скважины. В таких условиях происходит неравномерная выработка отдельных пластов [73].

В настоящее время в нефтедобывающей промышленности поиску методов ограничения водопритоков в скважину уделяется все больше внимания. Методы

ограничения притока воды в скважины в зависимости от влияния закачиваемого реагента на проницаемость нефтенасыщенной части пласта вскрытого перфорацией делятся на селективные и неселективные [111]. Такое разделение определяется физико-химическими свойствами материалов.

Селективные методы изоляции (СМИ) основаны на использовании селективных свойств самих изолирующих материалов, технологии проведения работ и характере насыщения породы. Изоляция водопитока при использовании таких методов происходит за счет следующих процессов:

- гидрофобизация породы и образование в порах стойких эмульсий;
- физико-химическое превращение реагента при контакте с пластовой водой (коагуляция, уменьшение растворимости и т. п.);
- взаимодействие химических веществ, входящих в тампонажный состав с солями пластовой воды;
- охлаждение призабойной зоны пласта;
- осаждение перенасыщенных растворов твердых углеводородов в призабойной зоне пласта [89,73].

Селективный метод не может обладать абсолютной избирательностью. Селективностью метода является его способность избирательно снижать продуктивность обводненных интервалов в большей степени, чем нефтенасыщенных. Чем больше степень снижения продуктивности притока пластовых вод, тем выше селективность метода.

С учетом природы селективных водоизолирующих материалов в настоящее время методы их применения можно разделить на 3 группы:

- 1) методы, основанные на закачке в пласт органических полимерных материалов;
- 2) методы, основанные на применении неорганических водоизолирующих составов;
- 3) методы, основанные на закачке в пласт элементоорганических соединений [20].

Классификация СМИ по функциональному назначению, химической природе и принципу образования закупоривающего материала приведена на рисунке 1.5, а по физико-химическим свойствам водоизолирующего материала – на рисунке 1.6.

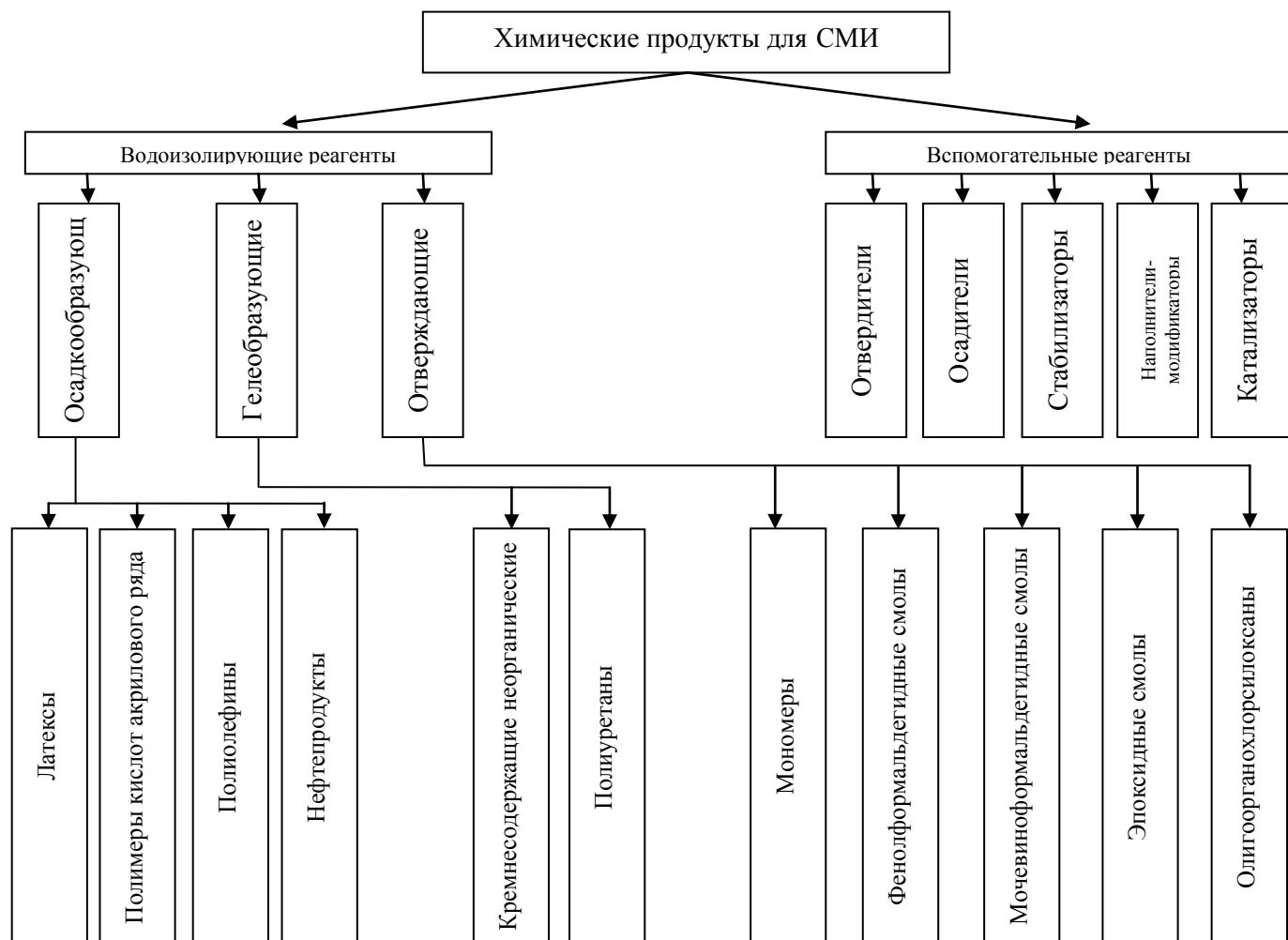


Рисунок 1.5 – Классификация селективных методов изоляции обводнившихся пластов по функциональному назначению, химической природе и принципу образования закупоривающего материала

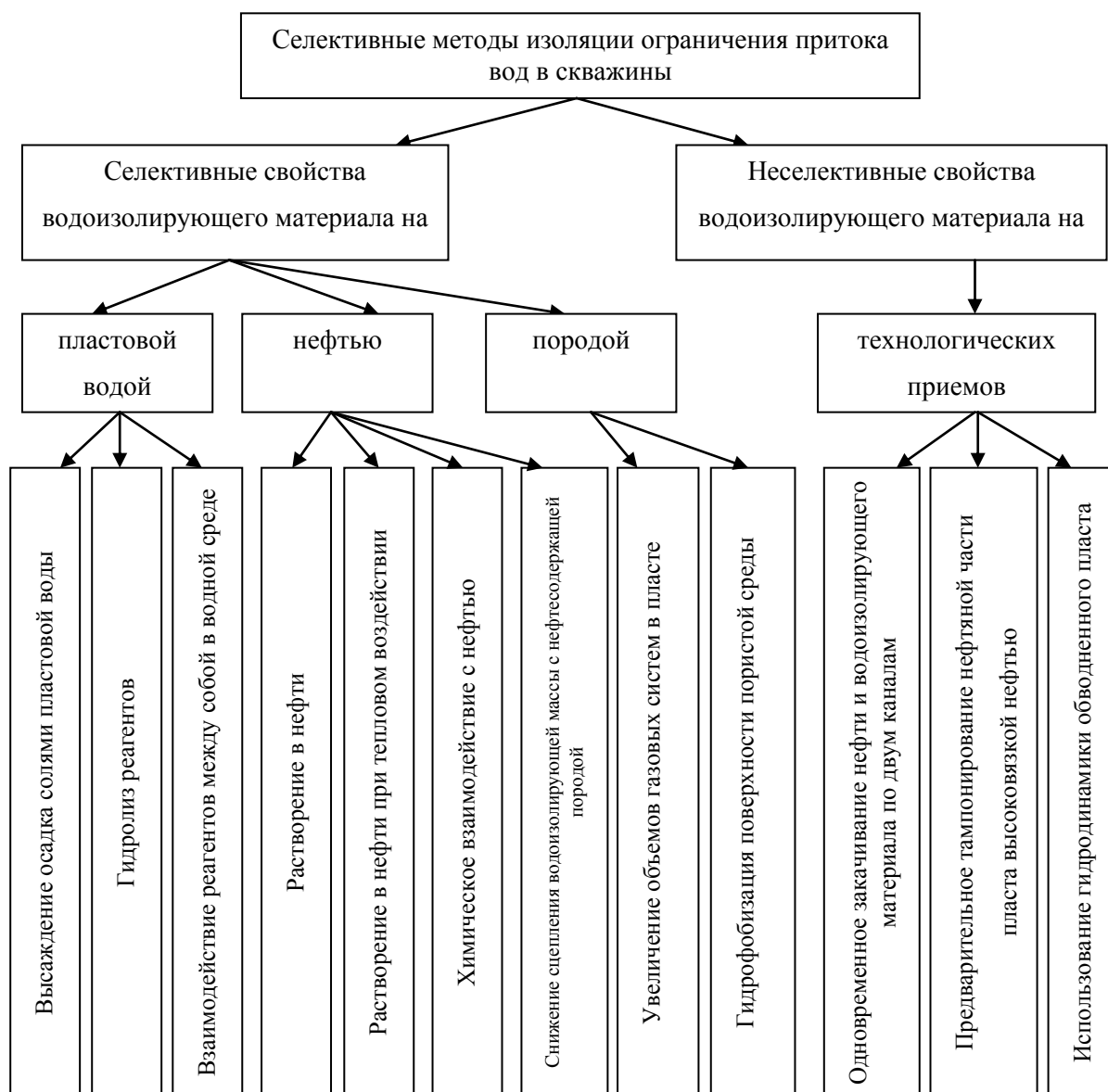


Рисунок 1.6 – Классификация селективных методов изоляции обводнившихся пластов по физико-химическим свойствам водоизолирующего материала

Ограничение притока воды носит неселективный характер, если используется для этой цели материал, который независимо от насыщенности среды нефтью или водой образует экран, не разрушающийся в течение длительного времени в пластовых условиях. При этом изоляция воды достигается при данном методе следующими видами воздействий и взаимодействий:

- охлаждением прискважинной зоны пласта;
- осаждением пересыщенных растворов твердых углеводородов;

- гидрофобизацией породы и образованием в ней эмульсий;
- взаимодействием химических соединений с солями пластовых вод;
- физико-химическим взаимодействием смеси соединений с пластовой водой, в результате которого снижается растворимость, наступает коагуляция и т.д. [120].

Основными материалами являются цемент, полимерцементные растворы, пеноцементы [108]. Классификация НСМИ по физико-химическим свойствам водоизолирующего материала приведена на рисунке 1.7.



Рисунок 1.7 – Классификация неселективных методов изоляции пластовых вод по физико-химическим свойствам водоизолирующего материала

1.6.1.1 Материалы и композиции для водоизоляционных работ в скважинах

В настоящее время при ремонтно-водоизоляционных работах в нефтяных и газовых скважинах используются различные тампонажные материалы [14,53]:

- 1) смеси на базе минеральных вяжущих веществ (тампонажный цемент, шлак, гипс и их модификации);
- 2) тампонирующие смеси на базе органических вяжущих материалов, известные как полимерные тампонажные материалы (ПТМ);
- 3) тампонажные растворы, приготовленные на базе минеральных вяжущих тампонажных материалов с различными обогащающими добавками (СПВС-ТР, ТЭГ, ТС-10, аэросил и др.), названные цементно-полимерными растворами (ЦПР);
- 4) многокомпонентные тампонажные смеси, приготавливаемые с помощью дезинтегратора (МТСД);
- 5) сжимающиеся тампонажные материалы (СТМ). В скважинах с низкой приемистостью эффективно применение ПТМ и ЦПР [43,111].

Применение ПТМ наиболее эффективно (по сравнению с цементным тампонажным раствором) при герметизации соединительных узлов обсадных колонн, а также при ремонте обсадных колонн в условиях низкой приемистости изолируемой зоны. Использование цементных растворов оказывается более эффективным (по сравнению с ПТМ) при ликвидации прорыва верхних и нижних пластовых вод в условиях высокой приемистости и ликвидации прорыва пластовых вод в случае недифференцированного анализа результатов работ. Применение ЦПР более эффективно (по сравнению с ПТМ) при ликвидации прорыва верхних пластовых вод в условиях высокой приемистости [43].

В последние годы для вторичного цементирования все чаще используются полимерные тампонажные материалы, приготавливаемые как в виде истинных растворов, так и растворов, содержащих твердую фазу. Они могут иметь регулируемую в широком диапазоне вязкость. При ремонтно-изоляционных работах применяются ПТМ на основе фенолформальдегидных смол (ТС-10, ТСО-91), вязкоупругие составы (ВУС), ПТМ - Ремонт-1, фенолоспирты (ФС), селективные тампонажные материалы – силаны, гидрофобный тампонажный материал (ГТМ), гидролизированный полиакрилонитрил (гипан), водорастворимый тампонажный состав (ВТС), кремнийорганическая сшитая система (КРОСС),

состав на основе стиромалея и др. [14,94,138,139]. В качестве отвердителей для смол используются формальдегид, параформ или уротропин. Широкое применение находят отверждаемые глинистые растворы (ОГР), где в смеси на основе фенолформальдегидной смолы вместо воды используется глинистый раствор. Недостатками растворов на основе смол является их дороговизна, а на основе силанов – токсичность, взрыво- и пожароопасность. Известно применение вязкоупругого состава (ВУС) из смеси 2%-ного водного раствора гексорезорциновой смолы (ГРС), 1% водного раствора полиакриламида (ПАА) и формалина 38% – 40% концентрации в соотношении объемов 1,0: 0,1:0,02. Применим до температуры + 90°C [72,76,140].

Находит применение гидрофобный тампонажный материал (ГТМ). Отверждается в пресной и пластовой воде, нефтях, имеет хорошие адгезионные свойства. Из высокотемпературных полимерных тампонажных материалов находят применение фенолоспирты, фенолшлаки и др. Фенолоспирт (ФС) готовят из фенола, формальдегида, 40% раствора едкого натрия (или 10% раствора кальцинированной соды). Характеризуется высокой проникающей способностью и фильтруемостью в пористой среде, совместим с наполнителями: глинопорошком, молотым мелом, шлаковым цементом и др. [43].

Фенолшлаковая композиция (ФШК) – смесь фенолоспирта, тампонажного шламового цемента и наполнителя (барит, гематит, руда). ФШК вследствие поликонденсации фенолоспирта и гидратации шлака превращается в высокопрочную органоминеральную композицию [73].

Для изоляции притока пластовых вод применяется водоизолирующий реагент, имеющий наименование АКОР. Он создан на основе малотоксичных, не содержащих хлора отходов производства алкоксисиланов и алкоксисилоксанов, состоящих из алкосодержащего кремнийорганического соединения и кристаллогидратов солей металлов IV-VIII групп. В качестве кремнийорганических соединений применяется смесь этил-бутилэфиров ортокремниевой кислоты, а также смолка этилсиликата. Кристаллогидраты выполняют функцию поставщика воды, необходимой для образования связей Si –

OR, и катализируют поликонденсационные процессы образования «сшитого» неплавкого и нерастворимого тела, а также расширяют температурный интервал применяемого состава и обеспечивают его отверждение в полном объеме. Время отверждения можно регулировать в широком интервале температур в зависимости от концентрации исходных компонентов и химической природы кристаллогидратов. Например, АКОР-1 состоит из 75–85% смолки этилсиликата – (ТУ 6-02-59-81) и 15 – 25%, 67% раствора FeCl_3 в ацетоне. Плотность при + 25°C составляет 1070 – 1080 кг/м³, условная вязкость на уровне 20 – 21 по СПВ-5 [111,43,73].

Наряду со снижением продуктивности обводненных интервалов в результате изоляционных работ возможно повышение проницаемости нефтенасыщенных интервалов пластов. Такие результаты могут быть получены, например, при использовании гидрофобизирующих поровое пространство коллектора реагентов. Среди первых работ в России по изучению возможности использования явлений на границе раздела фаз «нефть-вода» для ограничения притока воды следует отметить исследования по разработке методов изоляции, основанные на закачке в пласт нефти и нефтемасляных смесей, а также на гидрофобизации прискважинной зоны пласта с помощью поверхностно-активных веществ (ПАВ). Изучалась возможность применения растворов сульфатнатриевых солей в смеси с нефтью. Позднее был разработан метод, основанный на периодической закачке в пласт воздуха или азрированной воды, а также предложен метод изоляции притока воды, основанный на использовании пенообразующих реагентов, обеспечивающих получение пены в самом пласте при контакте с пластовой водой [89].

Разработаны селективные методы, основанные на использовании в качестве изоляционных реагентов пересыщенных растворов твердых углеводородов (парафина, церезина, озокерита в керосине, парафиновых отложений в нефти, латекса, натриевых солей нафтенных кислот). Преимуществом методов этой группы является возможность их применения без точных сведений о местоположении водонасыщенных интервалов и проведения водоизоляционных

работ без разделения водо- и нефтенасыщенных интервалов. Однако ни один из перечисленных методов не нашел широкого применения из-за низкой эффективности, что обусловило поиск более эффективных изоляционных материалов [26,108].

Наиболее изученными и освоенными методами селективной изоляции и ограничения притока пластовых вод в нефтяные скважины (первая группа) являются методы, основанные на использовании водорастворимых полимеров акрилового ряда, которые нашли широкое применение и за рубежом. В качестве водоизолирующего материала из акриловых водорастворимых полимеров используются в основном полиакрилонитрил (гипан) и полиакриламид (ПАА) [20,25,119]. Применение гипана ограничено в условиях месторождений Западной Сибири минерализацией пластовых и закачиваемых вод. Использование ПАА ограничивается трудностями при приготовлении растворов, низкой технологичностью в зимних условиях. Из соединений акрилового ряда для селективной изоляции применяются мономеры акриламида, сополимеры метакриловой кислоты и метакриламида («метас») и др. Механизм изоляции водопритоков в этом случае основан на взаимодействии их с солями пластовых вод или адсорбции полимеров на водонасыщенной породе, снижающей ее проницаемость для воды. Находят применение также полиолефины (полиэтилен низкого давления, полипропилен и др.). Они растворяются в нефти и находятся в твердом состоянии при контакте с пластовой водой.

Для селективной изоляции применяются также нефтесернокислотные смеси (НСКС), тяжелые нефтепродукты (гудрон, битум). Однако коллекторские свойства, минерализация пластовых вод, температура в интервале продуктивных пластов нефтяных месторождений Западной Сибири не дают основания рекомендовать к широкому применению вышеперечисленные методы ограничения притока пластовых вод [96,108,57,135].

Разработан ряд методов, основанных на использовании полиизоцианатов и полиуретанов. Они инертны к нефти, а в присутствии воды образуют разветвленный пространственно сшитый твердый полимер. Применяются при

высоких пластовых температурах (90 – 150°C), но эти материалы остро дефицитны [73].

Из методов второй группы, основанных на использовании неорганических водоизолирующих реагентов, находят применение неорганические соли (их растворы), которые вследствие ионного обмена с солями пластовой воды (или предварительно закачанной в пласт жидкостью) либо гидролиза пластовой водой образуют водонерастворимые осадки или гели. Наряду с минеральными солями для ограничения водоприток в нефтяных скважинах могут использоваться отдельные химические элементы, например, магний, который способен реагировать с водой с выделением нерастворимого осадка гидрооксида магния. Реализация этих методов сдерживается дефицитностью реагентов, их токсичностью, возможностью осложнений при выполнении водоизоляционных работ. В последние годы разработаны водоизолирующие материалы на основе силикатов щелочных металлов, в частности жидкого стекла ($R_2O \cdot nSiO_2$), где R означает калий и натрий. Научный и практический интерес представляют композиции, содержащие жидкое стекло и фурфуриловый спирт, разработанные в ТюмГНГУ. Причем фурфуриловый спирт придает составу дополнительные гидрофобизирующие свойства и не меняет реакционной способности жидкого стекла.

Наибольшим распространением пользуются методы селективной изоляции пластовых вод, основанные на закачке в пласт элементоорганических соединений.

Разработаны гелеобразующие составы на основе гуаровой камеди, оксида магния в присутствии ацетата хрома, пресной или минерализованной воды, а также полисахарида ксантана, продуцируемого микроорганизмами, ацетата хрома или хромкалиевых квасцов, оксиэтилированного алкилфенола АФ₉₋₆ и минерализованной воды. Технологическая выдержка после закачки состава в пласт составляет 3–10 суток. Составы обладают селективным действием и позволяют снизить проницаемость неоднородность пласта, а также ограничить водоприток в нефтяные скважины. Однако использование токсичных соединений хрома ограничивают их практическое использование [42, 119].

Практический интерес для изоляции водопритокров в нефтяных скважинах представляют гидролизующиеся полифункциональные кремнийорганические соединения (КОС). Ряд гидролизующихся кремнийорганических соединений способен образовывать в пластовых условиях закупоривающий водонасыщенную породу полиорганосилоксановый полимер, обладающий высокими адгезионными характеристиками к породе, гидрофобной активностью, высокими селективными свойствами [15,111,73]. Например, применение простейших кремнийорганических соединений (органохлорсиланов) впервые было осуществлено на нефтяных месторождениях Анастасиевско-Троицкое и Зимняя Ставка, где была показана высокая эффективность способа. Однако водоизолирующий состав на основе хлорсиланов выявил его высокую токсичность и агрессивность, обусловленные выделением больших объемов хлористого водорода вследствие их гидролиза влагой воздуха. Эти соединения также взрыво- и пожароопасны. отличаются гидрофобной активностью и высокой адгезией к горной породе. Реализация вышеуказанных методов селективной изоляции пластовых вод затруднена дефицитом реагентов из-за недостаточной мощности сырьевой базы химической промышленности для производства основных компонентов композиций [120].

Особое внимание исследователей сконцентрировано на разработке водоизолирующих составов, к которым относятся более доступные алкоксипроизводные КОС. Поэтому на основе алкоксипроизводных КОС были разработаны новые группы водоизолирующих композиций. Первая группа включает водоизолирующие составы на основе эфиров ортокремниевой кислоты, вторая – олигомерные органоалкоксисилоксаны или композиции на их основе. Находят применение олигоорганозтокси (хлор), силоксаны и др. [111,108,73]. Практический интерес для изоляции водопритокров представляют гидролизующиеся полифункциональные кремнийорганические соединения, которые содержат связи Si-O и Si-C, и это определяет их промежуточное положение между органическими и неорганическими соединениями. Наибольшее число используемых кремнийорганических продуктов имеют в цепи молекул

силоксановую связь Si-O и называются полиорганоксисилоксанами. Молекулы полиорганоксисилоксанов имеют линейную, циклическую, разветвленную или «сшитую» структуру, которая в значительной мере определяет свойства соединений. Отечественной промышленностью выпускается ряд олигоорганосилоксанов, различных по строению и свойствам: олигометилсилоксаны (ПМС), олигоэтилсилоксаны (ПЭС), олигометилфенилсилоксаны (ПФМС), олигоорганоксисилоксаны с атомом галогена в органическом радикале и органогидридсилоксаны (ГКЖ) [137,138].

1.7 Особенности наклонно-направленного бурения скважин

При бурении скважины проектируются вертикальными или наклонными. Наклонными считаются скважины, отклонение которых от вертикали составляет более 2° при колонковом бурении и более 6° – при глубоком бурении скважин [24].

Отклонение скважины от вертикали может вызываться естественными условиями или искусственно. Естественное искривление обуславливается рядом причин (геологических, технических, технологических), зная которые, можно управлять положением скважины в пространстве. Под искусственным искривлением понимают любое принудительное их искривление. Наклонные скважины, направление которых в процессе бурения строго контролируется, называют наклонно направленными [89].

Наклонно направленное бурение нефтяных и газовых скважин осуществляется по специальным профилям. Профили скважин могут варьироваться, но при этом верхний интервал ствола наклонной скважины должен быть вертикальным, с последующим отклонением в запроектированном азимуте. При геолого-разведочных работах на твёрдые полезные ископаемые наклонно направленное бурение осуществляется шпindelными буровыми станками с земной поверхности или из подземных горных выработок. Бурение таких скважин отличается тем, что вначале они имеют прямолинейное

направление, заданное шпинделем бурового станка, а затем в силу анизотропии разбуриваемых пород отклоняются от прямолинейного направления.

Горизонтально направленное бурение является частным случаем наклонного бурения. Наклонно направленные скважины подразделяют на одно- и многозабойные. При многозабойном бурении из основного, вертикального или наклонного ствола проходится дополнительно один или несколько стволов [25].

Искусственное отклонение вплоть до горизонтального применяется в следующих случаях:

- 1) при вскрытии нефтяных и газовых пластов, залегающих под пологим сбросом или между 2-я параллельными сбросами;
- 2) при отклонении ствола от сбросовой зоны (зоны разрыва) в направлении продуктивного горизонта;
- 3) при проходке стволов на нефтеносные горизонты, залегающие под соляными куполами, в связи с трудностью бурения через них;
- 4) при необходимости обхода зон обвалов и катастрофических поглощений промывочной жидкости;
- 5) горизонтальное бурение незаменимо при вскрытии продуктивных пластов, залегающих под дном океанов, морей, рек, озер, каналов и болот, под жилыми или промышленными застройками, в пределах территории населенных пунктов;
- 6) при проходке нескольких скважин на продуктивные пласты с отдельных буровых оснований и эстакад, расположенных в море или озере;
- 7) при проходке скважин на продуктивные пласты, расположенные под участками земли с сильно пересеченным рельефом местности (овраги, холмы, горы);
- 8) при необходимости ухода в сторону новым стволом, если невозможно ликвидировать аварию в скважине;
- 9) при забуливании 2-го ствола для взятия керн из продуктивного горизонта;

10) при необходимости бурения стволов в процессе тушения горящих фонтанов и ликвидации открытых выбросов;

11) при необходимости перебуривания нижней части ствола в эксплуатационной скважине;

12) при необходимости вскрытия продуктивного пласта под определенным углом для увеличения поверхности дренажа, а также в процессе многозабойного вскрытия пластов;

13) при кустовом бурении на равнинных площадях с целью снижения капитальных затрат на обустройство промысла и уменьшения сроков разбуривания месторождения;

14) при бурении с целью дегазификации строго по угольному пласту, с целью подземного выщелачивания, например, калийных солей и др. [24,31].

Горизонтальное и разветвленное горизонтальное бурение применяются для увеличения нефте- и газоотдачи продуктивных горизонтов при первичном освоении месторождений с плохими коллекторами и при восстановлении малодебитного и бездействующего фонда скважин [43].

Если при бурении наклонной скважины главным является достижение заданной области продуктивного пласта и его поперечное пересечение под углом, величина которого, как правило, жестко не устанавливается, то основная цель бурения горизонтальной скважины – пересечение продуктивного пласта в продольном направлении. При этом протяженность завершающего участка скважины, расположенного в продуктивном пласте (горизонтального участка), может превышать 1000 м [24,89].

Условия, вызывающие необходимость применения кустового бурения, подразделяются на технические – разбуривание кустовым бурением месторождений, залегающих под застроенными участками; технологические – во избежание нарушения сетки разработки при естественном искривлении скважины объединяют в кусты; геологические – разбуривание, например, многопластовой залежи; орографические – вскрытие кустовым бурением нефтяных и газовых месторождений, залегающих под водоемами, под участками земли с сильно

пересеченным рельефом местности, при проводке скважин на продуктивные горизонты с отдельных морских буровых оснований или эстакад; климатические – разбуривание нефтяных и газовых месторождений, например в зимний период, когда наблюдается большой снеговой покров, или весной во время распутицы и значительных паводков [89].

1.8 Выводы, постановка целей и задач исследования

Из аналитического обзора литературы следует, что в настоящее время в процессе строительства нефтегазовых скважин, а также при их капитальном ремонте используют различные растворы. Однако основным недостатком данных растворов является наличие в их составе экологически небезопасных компонентов, таких как ионы тяжелых металлов, токсичные ароматические соединения (фенол, формальдегид и др.). В связи с этим в ходе экспериментов проведены исследования по разработке экологически безопасных буровых и тампонажных растворов.

ГЛАВА 2 МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1 Объекты исследования

В качестве компонента буровых и водоизоляционных растворов исследован побочный продукт (отход) химического производства терефталевой кислоты – кислота терефталевая техническая обводненная (ТУ 2477-007-39989731-2007) [116].

Производство технической терефталевой кислоты (ТФК) основывается на методе жидкофазного окисления параксилола в среде уксусной кислоты. Техническую ТФК выделяют кристаллизацией и фильтрацией на центрифуге с последующей сушкой. Из смеси воды и уксусной кислоты регенерируют уксусную кислоту. Для очистки технической ТФК используется процесс гидрирования водного раствора ТФК в присутствии катализатора. Очищенную ТФК повторно суспендируют в воде, выделяют на центрифуге и сушат, затем пневмотранспортом направляют в силосы хранения. Очищенная ТФК направляется на производство ПЭТФ-гранулята или на узел фасовки в биг-беги или балк-контейнеры для последующей реализации потребителю [129].

Кислота терефталевая техническая обводненная, получаемая как побочный продукт в процессе производства ТФК, предназначена для использования в производстве пластификаторов для битумных мастик, в лакокрасочной промышленности и иных производственных целях.

Кислота терефталевая техническая обводненная – влажный пастообразный продукт, состоящий из терефталевой кислоты, п-толуиловой кислоты, других органических кислот и примесей (таблица 2.1). По внешнему виду представляет собой влажный пастообразный продукт от белого до серого цвета, возможен желтоватый оттенок, обладает специфическим запахом, трудно растворим в воде и химически нейтральный по отношению к применяемым реагентам [116].

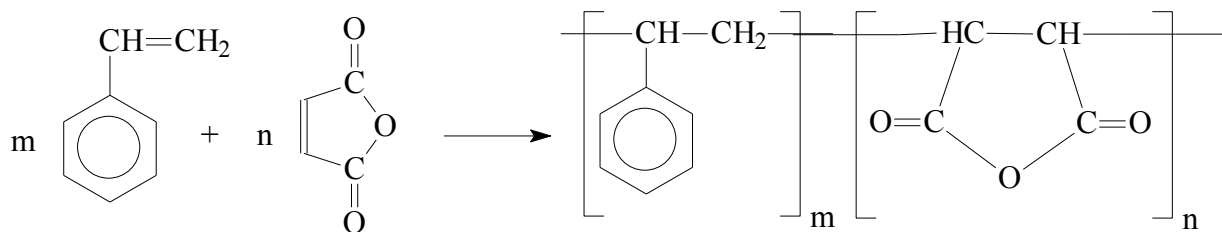
Таблица 2.1 – Качественные показатели продукта

№ п/п	Наименование показателя	Норма
1	Массовая доля воды, %, не более	60
2	Кислотное число, мг КОН/г продукта, в пересчете на а.с.в.	От 620 до 638 включительно
3	Цветность, единицы Хазена, не более	450
4	Массовая доля 4-карбоксибензальдегида, %, в пересчете на а.с.в., не более	1,5
5	Массовая доля бензойной кислоты, %, в пересчете на а.с.в., не более	0,2
6	Массовая п-толуиловой кислоты, %, в пересчете на а.с.в., не более	15
Примечание: * а.с.в. – абсолютное сухое вещество.		

В качестве объекта исследования в составе буровых растворов был выбран полимерный реагент – модифицированный стиромаль (стиромаль-м).

Стиромаль, продукт радикальной сополимеризации стирола с малеиновым ангидридом в среде осушенного бензола, представляет собой белый, мелкокристаллический порошок, плотностью 1,2 г/см³[115].

Сополимеризацию стирола и малеинового ангидрида осуществляли по методике [113]. Процесс протекает по следующей схеме:



где m и n – степени полимеризации; для стиромалья $n \approx m$.

Учитывая чередующееся строение макромолекулы сополимера, структурную формулу его элементарного звена можно представить следующим

образом (рисунок 2.1).

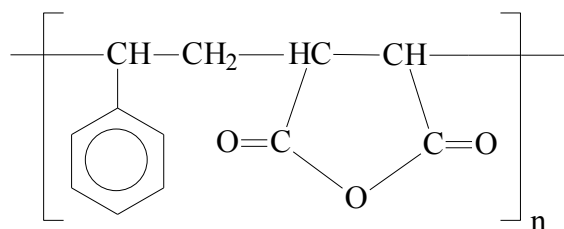
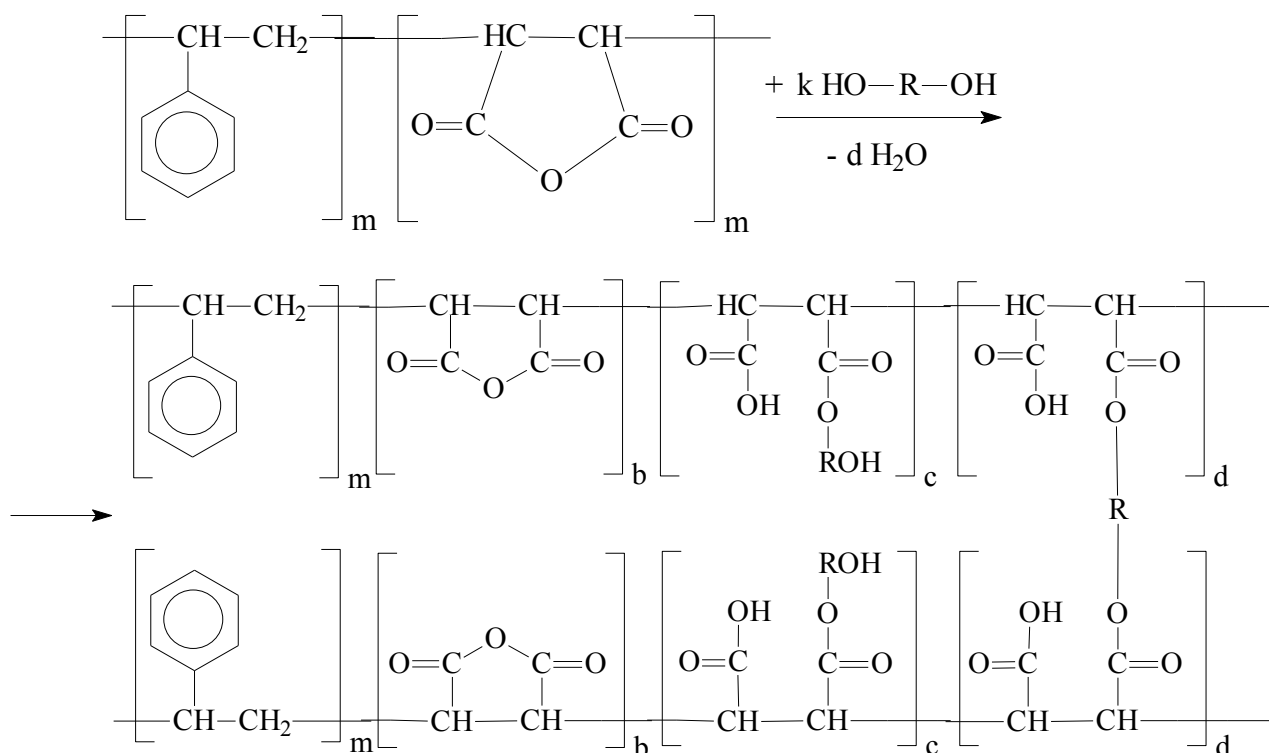


Рисунок 2.1 – Структурная формула стиромалея

Модификация стиромалея осуществляется путем его сшивания, аммонолиза и переамидирования в течение 3–4 часов, с последующей нейтрализацией оставшихся бензола и малеиновой кислоты раствором едкого натра. В начале раствор стиромалея в бензоле нагревали до кипения в атмосфере азота и добавляли смесь этиленгликоля, диэтиленгликоля, пропиленгликоля (мольное соотношение 1:0,2:0,05, соответственно; общая мольная доля 5%). Процесс сшивания полимерных молекул продолжают 4–4,5 часа. Схема процесса представлена на рисунке 2.2.



где $R = -(CH_2)_2-$; $-(CH_2)_2-O-(CH_2)_2-$; $b = m - (c + d)$.

Рисунок 2.2 – Схема модификации и сшивания стиромалея

Не прекращая нагрева и перемешивания, в реакционную смесь подают газообразный аммиак. Аммонолиз ведут 3–4 часа до образования хорошо набухающего в воде продукта. Набухание продукта определяется визуально. Для этого берут пробы, высушивают их воздухом до порошкообразного состояния, растворяют в дистиллированной воде и выдерживают 1 час. Гель должен быть прозрачным или слегка опалесцирующим и не должен выпадать в осадок.

В состав полимерной цепи полученного продукта входят звенья как стирола и малеинового ангидрида, так и звенья последнего, подвергшиеся модификации. К тому же в процессе сшивания между макромолекулами образуются межмолекулярные сшивки-мостики, придающие продукту свойства геля. Они могут быть двух видов: сложноэфирного и амидного. Сложноэфирные фрагменты образуются в ходе процесса сшивания, а амидные – на стадии аммонолиза и последующего переамидирования [61]. Условная структурная формула сополимера представлена на рисунке 2.3 (очередность чередования групп условная).

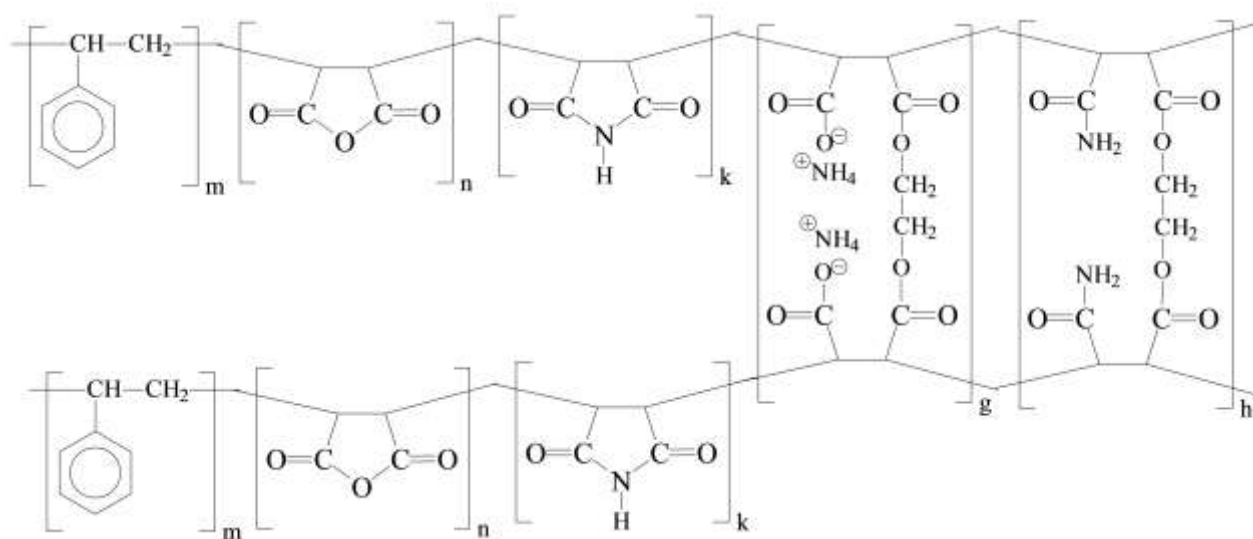


Рисунок 2.3 - Условная структурная формула модифицированного сополимера

Образующийся в процессе аммонолиза модифицированный стиромаль способен выдерживать температуры до 190–195° С.

2.2 Аппаратура и методы исследования

2.2.1 Методика изучения реологических свойств бурового раствора

Для оценки эффективности применения стиромалья-м в качестве добавки к буровым растворам определяли наиболее часто используемые реологические характеристики: условная вязкость, показатели фильтрации, pH, статическое и динамическое напряжение сдвига.

2.2.1.1 Методика определения условной вязкости бурового раствора

Для определения условной вязкости буровых растворов использовали вискозиметр ВБР-1, который представляет собой воронку с трубкой длиной 100 мм и внутренним диаметром 5 мм. В комплект входят также кружка и сетка для очистки раствора.

Методика измерения заключается в следующем. В воронку через сетку вносили испытуемый буровой раствор до перелива. Мерную кружку подставляли под трубку вискозиметра и открывали отверстие трубки, одновременно включив секундомер. В момент заполнения кружки раствором до краев секундомер останавливали, закрывали отверстие трубки пробкой и фиксировали показания секундомера. Время истечения 500 см^3 жидкости из налитых в вискозиметр 700 см^3 через трубку диаметром 5 мм и есть условная вязкость, определяемая в секундах.

2.2.1.2 Методика определения показателя фильтрации

Показатель фильтрации определяли на приборе ВМ-6 (водоотдача по прибору Минензона) по стандартной методике [62]. За водоотдачу (показатель фильтрации) принимали количество фильтрата, которое отфильтровывается из раствора через фильтр диаметром 75 мм за 30 мин ($\text{см}^3/30 \text{ мин}$).

Методика определения заключается в следующем.

Кружок фильтровальной бумаги смачивали водой и укладывали его на решетку, которую вставляли в нижнюю часть фильтрационного стакана бумагой внутрь. На решетку устанавливали клапан с резиновой прокладкой и далее наворачивали поддон. Собранный стакан вставляли в кронштейн. Подготовленный буровой раствор заливали в стакан на 3–4 мм ниже края. Напорный цилиндр наворачивали с закрытым игольчатым клапаном на стакан, сверху наливали машинное масло. Вставляли плунжер в цилиндр и, приоткрыв опускную иглу, легким вращением подводили нулевое деление на шкале к отсчетной риске на втулке цилиндра. Спускной игольчатый клапан закрывали, а клапан с резиновой прокладкой открывали, одновременно включив секундомер. Через 30 мин делали отсчет по шкале.

2.2.1.3 Методика измерения pH бурового раствора

Определение pH бурового раствора проводили с помощью pH-метра по известной методике [102].

Сущность метода заключается в измерении электродвижущей силы элемента, состоящего из электрода сравнения с известной величиной потенциала и индикаторного электрода, потенциал которого обусловлен концентрацией ионов водорода в испытуемом растворе.

Прибор включают в сеть и прогревают не менее 30 мин. Перед проведением испытаний прибор прогревали в течение 30 мин, затем осуществляли проверку по стандартным буферным растворам с pH 3,57; 4,00; 5,00; 6,88; 9,22 при температуре 20°C по прилагаемым к приборам инструкциям. После проверки электроды тщательно промывали дистиллированной водой. Затем концы электродов погружали в исследуемые буровые растворы и после этого отсчитывали величину pH по шкале прибора.

2.2.1.4 Методика определения статического напряжения сдвига

Определение статического напряжения сдвига проводили на приборе СНС–2. Принцип работы прибора основан на измерении сдвиговых напряжений в контролируемой среде, расположенной между соосными цилиндрами. Мерой сдвиговых напряжений является угол поворота подвешенного цилиндра вокруг своей оси.

В зависимости от вязкостного состояния исследуемой пробы используются разные нити, номер которых определяет коэффициент прибора. Для нитей № 1 и 4 коэффициент прибора – 0,043, для нитей № 2 и 5 – 0,12, для нитей № 3 и 6 – 0,3

Статическое напряжение вычисляют по формуле:

$$\theta_{1,10} = A \cdot \varphi_{1,10},$$

где $\theta_{1,10}$ – статическое напряжение сдвига через 1 и 10 минут, Па;

A – коэффициент погрешности (дается в паспорте прибора);

$\varphi_{1,10}$ – угол закручивания нити, замеренный после 1 и 10 минут покоя, град.

2.2.1.5 Методика определения динамического напряжения сдвига

Динамическое напряжение сдвига τ_0 (дПА) определяли на ротационном вискозиметре ВСН-3. Буровой раствор перемешивали при частоте вращения наружного цилиндра 300 и 600 об/мин.

Расчет динамического напряжения сдвига производили по следующим формулам:

$$\eta_{пл} = \varphi_2 - \varphi_1 ,$$

$$\tau_0 = 3 (\varphi_1 - \eta_{пл}),$$

где φ_1 – показание шкалы вискозиметра ВСН-3 при 300 об/мин;

φ_2 – показание шкалы вискозиметра ВСН-3 при 600 об/мин;

$\eta_{\text{пл}}$ – пластическая (структурная) вязкость (Па·с) – условная величина, показывающая долю эффективной вязкости, которая возникает вследствие структурообразования в потоке бурового раствора.

2.2.2 Методика определения термостойкости бурового раствора

Для определения устойчивости буровых растворов к воздействию температуры применяли калориметрические бомбы, представляющие собой толстостенный сосуд, герметично закрывающийся крышкой. Нагревание калориметрических бомб проводили в сушильном низкотемпературном шкафу, который предназначен для получения и поддержания внутри рабочих камер температуры от +50°C до +350°C.

Приготовленные образцы глинистых растворов полимеров после определения их исходных свойств наливали в калориметрические бомбы объемом 0,4 л. Крышку бомбы закручивали вручную и помещали в сушильный низкотемпературный шкаф. Бомбы подвергали нагреву при 60°, 90°, 120°C. Время нагрева 4 часа. Затем образцы охлаждали до постоянной температуры 20°C и измеряли удельную вязкость, показатель фильтрации, а также pH по соответствующим методикам.

2.2.3 Методика изучения влияния минерализации на качество бурового раствора

В образцы буровых растворов на основе различных модификаций стиромала вносили соль натрия NaCl в концентрациях 0,5%, 1,0%, 2,0%, 3,0% и 5,0 % масс, последовательно измеряя основные реологические свойства растворов. Во вторую серию буровых растворов вносили хлорид кальция CaCl_2 в концентрациях 0,05%, 0,1%, 0,2%, 0,3% и 0,5% масс, и повторяли измерения.

2.2.4 Методика определения степени биодеструкции модифицированного стиромалья в буровых растворах

Следующим этапом работы было определение степени биодеструкции исследуемых модификаций стиромалья и известных полимерных добавок аэробными микроорганизмами-деструкторами, в качестве которых применялась ассоциация культур из коллекции музея кафедры «Прикладная экология» ФГБОУ ВПО УГНТУ *Pseudomonas flourescens IBRB 34 DCP* и *Rhodococcus erythropolis AC 1339 D*, взятых в соотношении 1:1.

Для проведения опыта готовили две серии опытов в жидкой минеральной среде следующего состава, г/л: NaNO_3 – 1,0; $\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ – 0,013; KH_2PO_4 – 1,0; MgSO_4 – 0,5; ZnSO_4 – 0,013; вода дистиллированная – до 1 л [127]. В качестве единственного источника углерода и энергии вносили исследуемые стиромаль-м в количестве 1% масс. Консорциум инокулята микроорганизмов составлял 3% об. Контролем служила среда без внесения микроорганизмов. Культивирование проводили в условиях аэрации на термостатированной качалке при температуре 30°C и частоте вращения 120 мин⁻¹ в течение 7 суток. О результате биодеструкции судили по остаточному количеству полимеров после экстракции этилацетатом с последующим испарением в роторном испарителе. Содержание полимеров определяли весовым методом.

2.2.5 Методика изучения токсичности буровых растворов на основе стиромалья-м

Токсичность – способность ряда веществ и химических соединений оказывать негативное воздействие на организм живых существ.

Токсичность того или иного вещества определяется целым рядом факторов, в том числе: физические и химические свойства токсического вещества, доза, концентрация, путь и скорость проникновения токсического вещества в

организм. Поэтому для оценки токсичности используют тесты на различных организмах, например на простейших [52].

На следующем этапе работ определяли степень токсичности буровых растворов на основе стиромалья-м до и после биодеструкции. Токсичность определяли методом биотестирования на приборе «Биотестер-2» с использованием в качестве тест-объекта инфузорий – *Paramecium caudatum* [60].

Для проведения опыта готовили водные вытяжки исследуемых буровых растворов на основе стиромалья-м. Измерение концентраций инфузорий в контрольной и анализируемой пробах осуществляли на приборе «Биотестер-2» после 30-ти минутной экспозиции пробы с рабочим раствором инфузорий. В качестве контрольной использовали разбавленную среду Лозина–Лозинского следующего состава, г: NaCl – 1,0; KCl – 0,1; MgSO₄ – 0,1; CaCl*2H₂O – 0,1; NaHCO₃ – 0,2; вода дистиллированная до 1 л.

Индекс токсичности определяли как:

$$T = \frac{I_{\text{ср.контр}} - I_{\text{ср.опыт}}}{I_{\text{ср.контр}}},$$

где $I_{\text{ср.контр}}$, $I_{\text{ср.опыт}}$ где среднее показание прибора для контрольных и анализируемых проб соответственно.

Индекс токсичности Т величина безразмерная и может принимать значения от 0 до 1 в соответствии со степенью токсичности анализируемой пробы:

0,0 < T < 0,40 – допустимая степень токсичности;

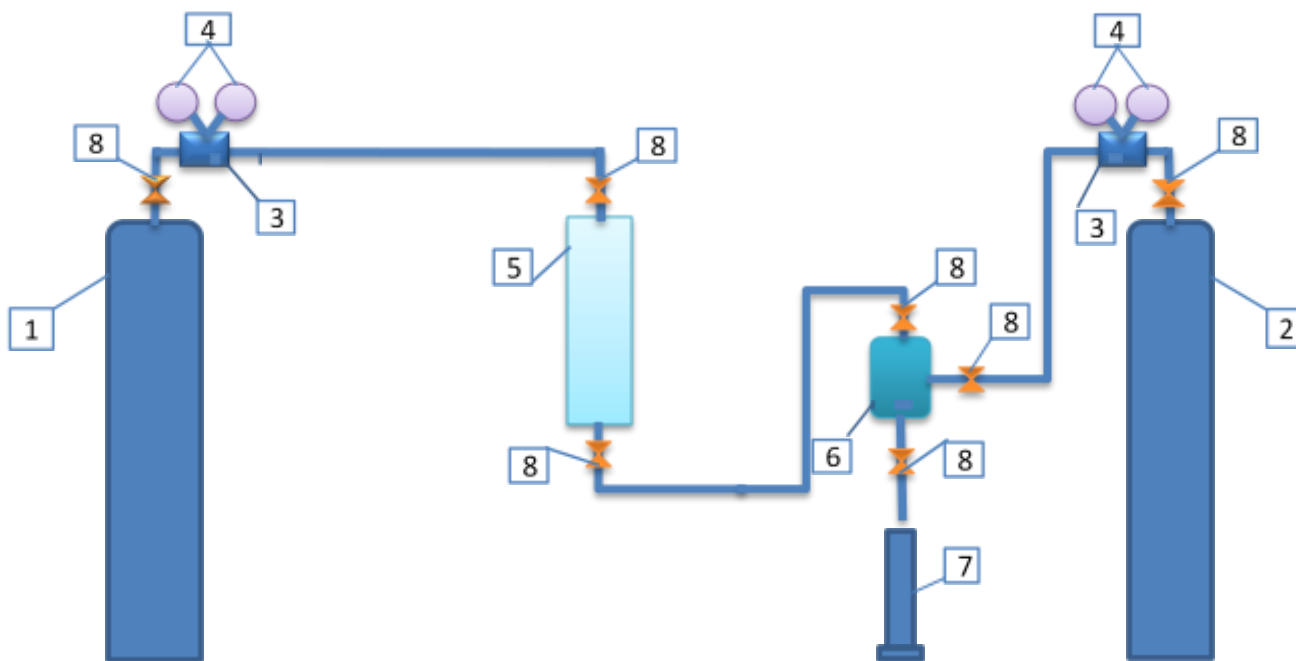
0,41 < T < 0,70 – умеренная степень токсичности;

0,71 < T < 1,0 – высокая степень токсичности.

2.2.6 Методика изучения водоизолирующих свойств составов на основе полимерной композиции

2.2.6.1 Установка исследования водоизоляционных свойств составов

Для изучения фильтрационных процессов была сконструирована установка, позволяющая держать постоянный перепад давления, принципиальная схема которой приведена на рисунке 2.4.



Газовый баллон для прокачки исследуемых составов; 2 – газовый баллон для бокового обжима керна; 3 – редукторы; 4 – манометры; 5 – емкость для прокачиваемых жидкостей; 6 – кернадержатель; 7 – приемник; 8 – вентили
Рисунок 2.4 – Установка исследования водоизоляционных свойств составов:

Давление на боковой обжим кернадержателя и на вход в кернадержатель через промежуточную емкость 5, содержащую исследуемые составы создается при помощи азота из баллонов 1 и 2. Давление на выходе из кернадержателя 6

поддерживается на уровне атмосферного. Количество прошедшей через керн жидкости измеряется мерным цилиндром 7. При необходимости создания высоких температур кернадержатель может быть помещен в термошкаф. Фильтрация жидкостей через керн может осуществляться в прямом и обратном направлениях при постоянном перепаде давления на образце керна.

2.2.6.2 Методика изучения фильтрационных свойств составов на насыпных и искусственных кернах

Водоизолирующие свойства составов изучали путем фильтрации их через образцы насыпных и искусственных кернов. Параметры кернов приведены в таблицах 2.2 и 2.3.

Таблица 2.2– Параметры искусственных кернов

Размеры керна		Vобщ., см ³	Vпор., см ³	%, пористость, доли
D, см	L, см			
2,9	4,2	27,7	7,6	27,4
2,9	4,3	28,4	5,5	19,4
2,9	3,7	24,4	5,97	24,5

Таблица 2.3 - Параметры насыпных кернов

Размеры керна		Vобщ., см ³	Vпор., см ³	%, пористость, доли
D, см	L, см			
3,3	7,5	64,11	22,03	34,36
3,3	7,5	64.11	22,03	34,36

Насыпные керны готовили следующим образом: на выходной конец кернадержателя наворачивали пробку с краном для стока жидкости, далее устанавливали решетку и сетку для удерживания песка, затем набивали речной песок массой 118 г, тщательно уплотняли и на него устанавливали сетку с

решеткой. В пустое пространство устанавливали упорное кольцо и наворачивали входную пробку с краном для подачи жидкости.

Для проведения исследования готовили образцы искусственных кернов с различной пористостью: 19, 24 и 27%. Пористость насыпных кернов составляла 34 %. Водонасыщение кернов осуществляли пресной водой.

Через керны прокачивали последовательно 25% масс. растворы хлористого кальция (33 мл), буфера (11 мл) и смеси стиромая-м (33 мл) с различным процентным содержанием отхода: 3%, 9%, 12%, 24% масс. В качестве буфера использовали пресную воду. Эффективность обработки оценивали по снижению коэффициента проницаемости кернов. Расчет производили по формуле Дарси [31]. Эксперименты проводили на установке, позволяющей держать постоянный перепад давления.

ГЛАВА 3 Исследование реологических свойств бурового раствора с использованием полимерных композиций

3.1 Исследование биостойкости токсичности буровых растворов на основе лигносульфонатов

На предварительном этапе работы проводили исследования по изучению биостойкости и токсичности широкоприменяемых полимерных компонентов буровых растворов – лигносульфоната (ЛС) и его модификаций: феррохромлигносульфоната (ФХЛС) и акрилового лигносульфоната (АЛС) [4]. Исследование по биостойкости буровых растворов проводили в минеральной среде Маккланга. В среду в качестве единственного источника углерода и энергии вносили исследуемый лигносульфонат из расчета 1% масс. В качестве биодеструктора использовали ассоциацию микроорганизмов *Pseudomonas flourescens* IBRB 34 DCP и *Rhodococcus erythropolis* AC 1339 D, взятых в соотношениях 1:1. В результате исследования выявлено, что степень биодеструкции после 7 суток культивирования: в среде с лигносульфонатом составляет 82%, с феррохромлигносульфонатом – 52%, с акриловым лигносульфонатом – 78%.

О биодеструкции свидетельствовали и показатели индекса токсичности (таблица 3.1).

Таблица 3.1 – Индекс токсичности в растворах с лигносульфонатом и его модификациями

№ п/п	Реагенты	Индекс токсичности	
		Начальное значение	Конечное значение (через 7 суток)
1	2	3	4
1	Лигносульфонат	0,31	0,31

1	2	3	4
2	Лигносульфонат + микроорганизмы	0,31	0,1
3	ФХЛС	0,64	0,64
4	ФХЛС + микроорганизмы	0,61	0,41
5	АЛС	0,43	0,43
6	АЛС + микроорганизмы	0,42	0,35

Как видно из таблицы 3.1, наиболее токсичным является буровой раствор, содержащий ФХЛС. Через 7 суток культивирования индекс токсичности во всех растворах в среде с микроорганизмами уменьшается, но в среде с ФХЛС индекс токсичности остается в группе умеренной степени токсичности и составляет 0,41. Проведенные исследования показали наличие негативного воздействия, оказываемого на окружающую природную среду в случае масштабного применения ФХЛС (индекс токсичности убывает в ряду ФХЛС-АЛС-ЛС), что доказывает необходимость сокращения использования ФХЛС в целях сохранения здоровой окружающей среды.

3.2 Исследование функциональных свойств бурового раствора на основе стиромалья-м

На начальном этапе работы определяли показатели, наиболее часто используемые для оценки качества буровых растворов: плотность, условная вязкость, статическое и динамическое напряжение сдвига (СНС, ДНС), показатели фильтрации и рН.

Для проведения исследования готовили четыре серии глинистых растворов (ГР) с содержанием глины 4% масс. В первую и вторую серию растворов вносили стиромаль-м из расчета 1% масс. в виде сухого порошка с молекулярной массой

120000 и 200000 соответственно. В третью – реагент гивпан, широко применяемый в нефтедобывающей промышленности, также из расчета 1 % масс. Четвертая серия глинистых растворов без добавления полимерных реагентов служила контролем [69].

Определение начальных реологических свойств и pH растворов проводили по стандартным методикам. Результаты исследований приведены в таблице 3.2.

Таблица 3.2 – Физико-химические свойства буровых растворов на основе модификаций стиромалья-м

№ п/п	Состав бурового раствора	Усл. вязкость, с	Плот- ность, г/см ³	СНС, Па		ДНС, дПа	Показатель фильтрации, см ³ /30мин	pH
				1 мин	10 мин			
1	2	3	4	5	6	7	8	9
1	ГР + стиромаль- м*	64	1,081	50,8	69,3	12	5	9,21
2	ГР + стиромаль- м**	84	1,081	46,2	56,1	11	6	9,02
3	ГР + гивпан	88	1,081	49,5	62,7	12	6,5	10,5
4	ГР	58	1,080	79,2	108,9	14	8,4	7,0

Примечание:

стиромаль-м* – модифицированный стиромаль с молекулярной массой 120000

стиромаль-м** – модифицированный стиромаль с молекулярной массой 200000

Как видно из таблицы 3.2, буровые растворы на основе стиромалья-м обладают высокими техническими характеристиками. При этом наибольшей вязкостью и наименьшими значениями показателя фильтрации и СНС обладает

буровой раствор, содержащий стиромаль-м с молекулярной массой 200000. Значение pH изучаемых глинистых растворов не превышает 9,21, что удовлетворяет требованиям, применяемым к буровым растворам по щелочности.

3.3 Исследование термостойкости буровых растворов на основе стиромалья-м

Одной из наиболее важных характеристик буровых растворов является их термостойкость. Поэтому на следующем этапе работ определяли устойчивость буровых растворов на основе различных модификаций стиромалья-м к действию повышенных температур. Исследование проводили путем последовательного нагревания растворов до температур 60°, 90° и 120°C. Полученные данные представлены в таблице 3.3.

Таблица 3.3 – Термостойкость буровых растворов на основе стиромалья-м

№ п/п	Состав бурового раствора	Температура нагрева, °C	Условная вязкость, с	Показатель фильтрации, см ³ /30мин	pH
1	ГР + стиромаль-м*	60	64	9,5	9,31
		90	84	13,5	9,28
		120	96	14,0	9,36
2	ГР + стиромаль-м**	60	84	10,5	9,78
		90	112	15,5	9,88
		120	136	16,0	9,92

Установлено, что температуры 60 °C, 90 °C и 120 °C незначительно влияют на показатели удельной вязкости и pH исследуемых буровых растворов, что свидетельствует об их термостойкости. При этом во всех опытных образцах показатель фильтрации несколько повышен, особенно при 120°C.

3.4 Изучение влияния минерализации на качество бурового раствора на основе стиромалья-м

Следующим этапом работы было определение влияния солей на свойства глинистых буровых растворов. Для исследования были выбраны соли хлористого натрия (NaCl) и хлористого кальция (CaCl_2) как наиболее часто встречающиеся при бурении. Растворы готовили по методике, описанной в пункте 2.2.3, и измеряли свойства растворов по методикам пп. 2.2.1. Полученные данные приведены в таблицах 3.4 и 3.5.

Таблица 3.4 – Влияние солей хлорида натрия на качество буровых растворов

№ п/п	Состав бурового раствора	Концентрация NaCl , % масс.	Усл. вязкость, с	Показатель фильтрации, $\text{см}^3/30\text{мин}$	ДНС, дПа	СНС, Па		рН
						1 мин	10 мин	
1	ГР + NaCl	0,5	60	8,5	16	79	99	7,05
		1	54	8,9	15	76	97	7,13
		2	50	9,2	13	68	95	7,24
		3	48	9,6	13	62	88	7,31
		5	45	10,2	11	59	81	7,38
2	ГР + стиромаль-м* + NaCl	0,5	48	5,0	13	41	53	9,26
		1	40	5,5	12	38	42	9,31
		2	36	6,5	10	23	27	9,36
		3	34	7,0	9	21	25	9,40
		5	32	7,5	9	20	21	9,46
3	ГР + стиромаль-м** + NaCl	0,5	72	7,0	15	43	50	9,09
		1	68	8,5	14	42	56	9,14
		2	42	9,0	13	35	38	9,23
		3	36	9,5	12	27	31	9,28
		5	32	10,5	12	26	29	9,31

Таблица 3.5 – Влияние хлорида кальция на качество буровых растворов

№ п/п	Состав бурового раствора	Концентра ция CaCl_2 , % масс.	Усл. вязкость, с	Показатель фильтрации, $\text{см}^3/30\text{мин}$	ДНС, дПа	СНС, Па		рН
						1 мин	10 мин	
1	ГР + CaCl_2	0,05	61	8,6	20	76	108	7,03
		0,1	72	9,1	18	78	112	7,15
		0,2	84	9,7	15	81	109	7,23
		0,3	96	10,8	16	80	107	7,33
		0,5	109	12,0	19	82	105	7,35
2	ГР + стиромаль- м* + CaCl_2	0,05	68	14,0	11	31	27	9,26
		0,1	72	14,5	13	35	36	9,33
		0,2	76	15,0	13	36	31	9,35
		0,3	82	16,5	15	35	31	9,41
		0,5	88	17,5	15	37	39	9,44
3	ГР + стиромаль- м** + CaCl_2	0,05	120	9,0	40	57	61	9,07
		0,1	136	11,0	37	62	70	9,16
		0,2	149	13,0	25	63	71	9,23
		0,3	163	13,5	21	66	74	9,34
		0,5	187	14,5	19	67	75	9,41

Как видно из таблиц 3.4, 3.5, показатель фильтрации, СНС и ДНС, условная вязкость, рН буровых растворов после обработки солями NaCl и CaCl_2 изменяются незначительно. Хлорид натрия способствует уменьшению СНС и увеличению водоотдачи, рН изменяется в сторону подщелачивания, увеличение показателя фильтрации, по-видимому, связано с нарушением агрегативной устойчивости глинистой суспензии, вследствие чего происходит коагуляция частиц и освобождение связанной воды.

3.5 Изучение процесса гидрофилизации побочного продукта производства ТФК

Побочный продукт химического производства ТФК предварительно подвергали гидрофилизации для улучшения смешивания со стиромалем-м (м.м. 200000).

Процесс гидрофилизации заключался в следующем. К побочному продукту добавляли поверхностно-активное вещество – 0,5 –ный% раствор сульфанола. Тщательно перемешивали в мешалке в течение 10 мин.

Гидрофилизация способствовала росту сродства побочного продукта химического производства ТФК к раствору стиромале-м и к частичкам песка, что позволяло ему легко проникать в поровое пространство кернов.

Входящие в состав побочного продукта производства ТФК кислотные остатки 4-карбоксибензальдегида, терефталевой и бензойной кислот реагируют с аминной группой стиромале-м. В результате взаимодействия, по-видимому, происходит сшивка полимерной композиции, что в дальнейшем позволит повысить эффект закупорки пустот в породах. При этом из-за особенностей строения структуры стиромале-м может произойти разветвление полимерной композиции, что способствует повышению водоизоляционных свойств тампонажных растворов и улучшению характеристик глинистых буровых растворов.

3.6 Исследование реологических свойств буровых растворов на основе побочного продукта производства ТФК и стиромале-м

С целью повышения реологических характеристик и уменьшения себестоимости бурового раствора был приготовлен буровой раствор, содержащий полимерную композицию на основе побочного продукта производства ТФК и стиромале-м с м.м 200000.

Для проведения исследований готовили буровые растворы с содержанием глины 4% масс. В растворы вносили полимерную композицию, состоящую из стиромал-м с молекулярной массой 200000 в количестве 0,5 % масс и побочного продукта производства ТФК из расчета 0,25; 0,5; 1, 1,5%. Для сравнения готовили глинистый раствор на основе реагента гивпана (1 % масс).

Определение структурно-механических, реологических свойств и pH растворов проводили по действующим методикам. Результаты исследований приведены в таблице 3.6.

Таблица 3.6 – Функциональные свойства буровых растворов на основе полимерной композиции

№ п/п	Состав бурового раствора	Содержание отхода ТФК, % масс.	Усл. вязкость, с	Плотность, г/см ³	СНС, Па		ДНС, дПа	Показатель фильтрации, см ³ /30мин	pH
					1 мин	10 мин			
1	ГР + стиромаль-м**	-	84	1,081	46,2	56,1	11	4	9,02
		0,25	46	1,06	39,5	51,2	10	4,2	8,9
		0,50	22	1,02	6,6	23	8	3,9	8,1
		1,0	22	1,02	4,95	19,8	8		7,7
		1,5	35	1,01	25,3	32,6	10	4,1	7,67
2	ГР + гивпан	-	88	1,081	49,5	62,7	12	6,5	10,5

Как видно из таблицы 3.6, плотность бурового раствора после внесения полимерной композиции на основе побочного продукта производства ТФК практически не меняется и соответствует 1,02 г/см³ по сравнению с контрольными образцами буровых растворов на основе стиромал-м (м.м.200000) и гивпана. pH раствора остается слабощелочным на уровне 8. При этом незначительная добавка ТФК (0,5% масс.) в полимерную композицию позволяет

снизить СНС и ДНС бурового раствора в среднем на 40 и 20 % соответственно. Таким образом, внесение побочного продукта производства ТФК улучшает реологические характеристики и позволяет снизить себестоимость бурового раствора за счет сокращения концентрации синтетического полимера – стиромале-м в составе полимерной композиции.

3.7 Исследование степени биодеструкции полимерной композиции в буровых растворах

Следующим этапом работы было изучение биостойкости полимерной композиции на основе побочного продукта ТФК и стиромале-м аэробными микроорганизмами-деструкторами, в качестве которых применялась ассоциация *Pseudomonas fluorescens* IBRB 34 DCP и *Rhodococcus erythropolis* AC 1339 D, взятых в соотношении 1:1. Контролем служили гивпан и крахмал.

О результате биодеструкции судили по остаточному количеству полимеров после экстракции этилацетатом с последующим испарением в роторном испарителе. Содержание полимеров определяли весовым методом. Результаты исследований представлены на рисунке 3.1.

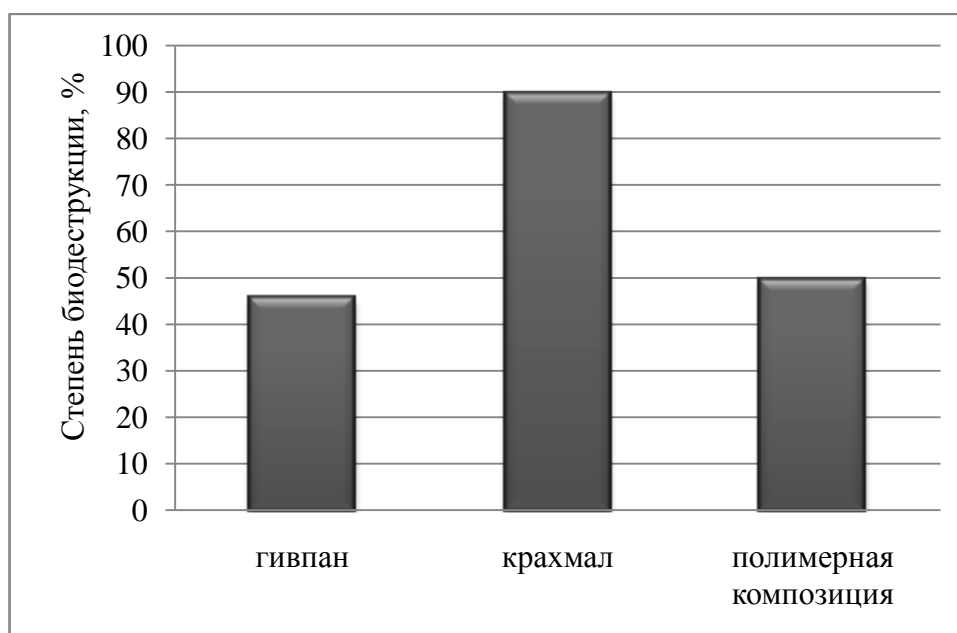


Рисунок 3.1 – Биостойкость растворов

Как видно из рисунка 3.1, степень биодеструкции полимерной композиции на основе побочного продукта ТФК и стиромаль-м с молекулярной массой 200000 консорциумом штаммов *Pseudomonas flourescens* IBRB 34 DCP и *Rhodococcus erythropolis* AC 1339 D составляет 49,4%. Полимерная композиция по биостойкости не уступает известному реагенту буровых растворов – гивпану.

3.8 Исследование токсичности буровых растворов на основе полимерной композиции

С целью получения предварительных сведений о допустимых уровнях воздействия на экосистемы на следующем этапе работ определяли степень токсичности буровых растворов на основе полимерной композиции до и после биодеструкции. В качестве контроля исследовали токсичность буровых растворов на основе гивпана.

Токсичность растворов определяли методом биотестирования на приборе «Биотестер-2» с использованием в качестве тест-объекта инфузорий – *Paramecium caudatum* [60]. Результаты исследования представлены в таблице 3.7.

Таблица 3.7 – Определение индекса токсичности буровых растворов

№ п/п	Вещество	Индекс токсичности исходного вещества	Индекс токсичности после биодеструкции
1	Глинистый раствор 4 % масс + стиромаль-м (м.м.200000) 0,5 % масс+ ТФК обводнен. 0,5%	0,31	0,21
2	Глинистый раствор 4% масс +гивпан 1% масс	0,45	0,33
3	Глинистый раствор 4 % масс	0,25	0,25

Результаты исследований свидетельствуют о том, что полимерная композиция на основе стиромале-м с м.м. 200000 и ее продукты метаболизма после культивирования консорциума *Pseudomonas fluorescens* IBRB 34 DCP и *Rhodococcus erythropolis* AC 1339 D являются нетоксичными, то есть экологически безопасными.

3.9 Прогнозирование условной вязкости буровых растворов на основе полимерной композиции с помощью математической модели

Целью данного этапа была разработка математической модели, описывающей влияние доз внесения глины, стиромале-м и побочного продукта производства терефталевой кислоты на условную вязкость получаемых буровых растворов. Получение математической модели было проведено методом математического планирования эксперимента [96].

В общем виде зависимость интенсивности процесса от нескольких факторов можно представить как $y = f(z_1, z_2, z_3 \dots, z_n)$. Для описания этой функции использовали уравнение регрессии, ограничившись для упрощения задачи оптимизации линейной моделью [48]. Таким образом, для четырех переменных z_1 , z_2 , z_3 и z_4 уравнение регрессии будет иметь вид:

$$y = b_0 + b_1 \cdot z_1 + b_2 \cdot z_2 + b_3 \cdot z_3 + b_4 \cdot z_4 + b_5 \cdot z_1 \cdot z_2 + b_6 \cdot z_1 \cdot z_3 + b_7 \cdot z_1 \cdot z_4 + \\ + b_8 \cdot z_2 \cdot z_3 + b_9 \cdot z_2 \cdot z_4 + b_{10} \cdot z_3 \cdot z_4 + b_{11} \cdot z_1 \cdot z_2 \cdot z_3 + b_{12} \cdot z_1 \cdot z_2 \cdot z_4 + \\ + b_{13} \cdot z_1 \cdot z_3 \cdot z_4 + b_{14} \cdot z_2 \cdot z_3 \cdot z_4 + b_{15} \cdot z_1 \cdot z_2 \cdot z_3 \cdot z_4,$$

где b_0 - b_{15} – коэффициенты уравнения регрессии, характеризующие степень влияния соответствующего фактора на процесс.

В основе планирования двухуровневого ПФЭ лежит реализация всех возможных комбинаций исследуемых факторов ($n=4$), каждый из которых проверяют совместно и независимо друг от друга на двух уровнях – верхнем (+) и нижнем (-). Центром эксперимента служит средний уровень, представляющий собой среднее арифметическое между верхним и нижним уровнями фактора.

В соответствии с ПФЭ – 2^4 готовили 16 образцов, в которых исчерпаны все возможные комбинации изучаемых факторов на двух уровнях. Размах варьирования выбирали с таким расчетом, чтобы оба уровня изучаемого фактора находились в лимитирующей области.

В качестве полимерной добавки использовали полимерную композицию на основе побочного продукта производства ТФК и стиромаль-м.

Буровой раствор получали путем предварительного смешивания глинистого раствора с указанными полимерами. Полученные растворы тщательно перемешивали на электромешалке в течение 30 минут. Эксплуатационные характеристики оценивали по изменению условной вязкости, которую определяли на стандартном вискозиметре СПВ-5 [62].

В качестве входных параметров для построения математической модели процесса использовали следующие факторы: температура бурового раствора (z_1), содержание глины (z_2), а также дозы внесения полимерных добавок: стиромалья-м (z_3) и побочного продукта производства ТФК (z_4) (таблица 3.8).

Таблица 3.8 – Входные параметры процесса

Входные параметры	Фактор	Нижний уровень -	Средний уровень 0	Верхний уровень +	Единица варьирования Δz
Температура, °C	z_1	20	57,5	95	37,5
Содержание глины, % масс.	z_2	2	5	8	3
Содержание стиромалья-м, % масс.	z_3	0,1	0,55	1,0	0,45
Содержание побочного продукта производства ТФК, % масс.	z_4	0,1	0,55	1,0	0,45

В качестве выходного параметра (y) использовали среднее значение показателя условной вязкости бурового раствора. Для построения

математической модели использовали результаты трех последовательных опытов, в результате получали четыре значения условной вязкости: y_1 , y_2 , y_3 и $y_{\text{ср.}}$ $= (y_1 + y_2 + y_3) / 3$ для каждого эксперимента.

Матрица планирования эксперимента в натуральных единицах представлена в таблице 3.9.

Таблица 3.9 – Матрица планирования для ПФЭ – 2^4 в натуральных единицах

№ опыта	Значения факторов				Выход			
	z_1 , °C	z_2 , % масс.	z_3 , % масс.	z_4 , % масс.	y_1 , сек.	y_2 , сек.	y_3 , сек.	$y_{\text{ср.}}$, сек.
1	20	2	0,1	0,1	35	36	34	35
2	95	2	0,1	0,1	50	49	48	49
3	20	8	0,1	0,1	35	37	36	36
4	95	8	0,1	0,1	54	53	55	54
5	20	2	0,5	0,1	50	49	48	49
6	95	2	0,5	0,1	69	73	71	71
7	20	8	0,5	0,1	81	79	83	81
8	95	8	0,5	0,1	104	103	99	102
9	20	2	0,1	0,5	53	55	54	54
10	95	2	0,1	0,5	78	76	80	78
11	20	8	0,1	0,5	87	91	89	89
12	95	8	0,1	0,5	116	114	111	114
13	20	2	0,5	0,5	92	94	90	92
14	95	2	0,5	0,5	141	138	135	138
15	20	8	0,5	0,5	123	126	120	123
16	95	8	0,5	0,5	167	172	176	172

Формула перехода от системы координат z_1, z_2, z_3, z_4 к новой безразмерной системе координат имеет вид:

$$x_i = \frac{z_i - z_i^0}{\Delta z_i}, \quad i = 1, 2, \dots, 17,$$

где z_i^0 – средний уровень,

$$z_i^0 = \frac{z_i^{\max} + z_i^{\min}}{2},$$

$$\Delta z_i = \frac{z_i^{\max} - z_i^{\min}}{2},$$

Δz_i – единица варьирования,

Матрица планирования эксперимента в безразмерной системе координат представлена в таблице 3.10.

В безразмерной системе координат верхний уровень равен +1, нижний равен -1, координаты центра плана равны нулю. Элементы парных, тройных, четверного взаимодействий получали перемножением соответствующих одинарных взаимодействий, которые вносили в обобщенную матрицу планирования ПФЭ-2⁴.

Таблица 3.10 - Матрица планирования для ПФЭ-2⁴ в безразмерной системе координат

№	x ₀	x ₁	x ₂	x ₃	x ₄	x ₁ x ₂	x ₁ x ₃	x ₁ x ₄	x ₂ x ₃	x ₂ x ₄	x ₃ x ₄	x ₁ x ₂ x ₃	x ₁ x ₃ x ₄	x ₁ x ₄ x ₄	x ₂ x ₃ x ₄	x ₁ x ₂ x ₃ x ₄
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
1	1	-1	-1	-1	-1	1	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	1
2	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	1	1	1	1	1	1	-1	-1
3	1	-1	1	-1	-1	-1	1	1	-1	-1	1	1	-1	1	1	-1
4	1	1	1	-1	-1	1	-1	-1	-1	-1	1	-1	1	-1	1	1
5	1	-1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	1	-1	1	-1
6	1	1	-1	1	-1	-1	1	-1	-1	1	-1	-1	-1	1	1	1
7	1	-1	1	1	-1	-1	-1	1	1	-1	-1	-1	1	1	-1	1
8	1	1	1	1	-1	1	1	-1	1	-1	-1	1	-1	-1	-1	-1
9	1	-1	-1	-1	1	1	1	-1	1	-1	-1	-1	1	1	1	-1

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
10	1	1	-1	-1	1	-1	-1	1	1	-1	-1	1	-1	-1	1	1
11	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	1	-1	-1	1
12	1	1	1	-1	1	1	-1	1	-1	1	-1	-1	-1	1	-1	-1
13	1	-1	-1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	1	1	-1	1	-1	1
14	1	1	-1	1	1	-1	1	1	-1	-1	1	-1	1	-1	-1	-1
15	1	-1	1	1	1	-1	-1	-1	1	1	1	-1	-1	-1	1	-1
16	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1

Расчет коэффициентов регрессии при линейных членах проводили по формуле:

$$b_i = \frac{\sum x_{ij} \cdot y_u}{N},$$

где x_{ij} – значение переменной в соответствующем столбце (со знаком +, если верхний уровень, и со знаком -, если нижний уровень);

y_u – выход процесса, показатель удельной вязкости бурового раствора (для расчетов берем среднее арифметическое из трех повторностей). Результаты нулевого (среднего) уровня при расчете коэффициентов регрессии не учитываем.

Статическая оценка значимости коэффициентов регрессии. Цель этого этапа работы определение, с какой степенью достоверности полученные значения коэффициентов регрессии b_i отличаются от нуля. Коэффициенты регрессии b_i являются мерой влияния фактора на процесс. Из этого следует, что если величина коэффициента регрессии мало отличается от нуля, то данный фактор не оказывает существенного влияния на процесс, и изменение выхода процесса с изменением уровня соответствующего фактора соизмеримо с ошибкой его определения.

Статический анализ уравнения регрессии проводили в такой последовательности. Рассчитывали построчную дисперсию:

$$S_{\text{постр}}^2 = \frac{\sum (y - \bar{y})^2}{n - 1},$$

где $n=3$ повторность в каждой строке.

Далее находили дисперсию единичного результата по формуле:

$$S_{\text{ед.стр}}^2 = \frac{\sum S_{\text{ед.стр}}^2}{N},$$

где $N=16$ число коэффициентов регрессии.

Дисперсию среднего значения определяли по формуле:

$$S_{\text{средн}}^2 = \frac{S_{\text{ед.стр}}^2}{n},$$

Дисперсию воспроизводимости коэффициентов регрессии находили по формуле:

$$S_{\text{воспр}}^2 = \frac{S_{\text{средн}}^2}{N}.$$

Коэффициенты регрессии можно считать отличными от 0, т.е. значимыми, в том случае если выполняется следующее неравенство:

$$|b_i| > t_{0,05(f)} \cdot S_{b_i},$$

где $S_{b_i} = \sqrt{S_{\text{воспр}}^2}$ – средняя квадратичная ошибка определения коэффициентов регрессии в эксперименте;

$t_{0,05(f)}$ критерий Стьюдента при 5%-ном уровне значимости,

f число степеней свободы:

$$f = (n-1) \cdot N,$$

где $n=3$ повторность в каждой строке;

$N=16$ число коэффициентов регрессии.

Для 5%-го уровня значимости и числа степеней свободы $f=32$, табулированное значение критерия Стьюдента $t_{0,05(f)}=2,04$ [48].

На основании вышеизложенного была составлена программа расчета с помощью программного обеспечения Microsoft Office Excel.

По результатам расчета программы коэффициенты b_5 , b_{11} , b_{13} , b_{15} незначимы и их исключили из уравнения. После исключения незначимых коэффициентов получили уравнение регрессии:

$$\left\{ \begin{array}{l} y = 83,562 + 13,687 \cdot x_1 + 12,812 \cdot x_2 + 19,937 \cdot x_3 + 23,937 \cdot x_4 + 3,562 \cdot x_1 \cdot x_3 + 4,312 \cdot x_1 \cdot x_4 + \\ + 3,187 \cdot x_2 \cdot x_3 + 4,187 \cdot x_2 \cdot x_4 + 3,812 \cdot x_3 \cdot x_4 + 2,187 \cdot x_1 \cdot x_3 \cdot x_4 - 3,937 \cdot x_2 \cdot x_3 \cdot x_4 \\ x_1 = \frac{z_1 - 57,5}{37,5} \\ x_2 = \frac{z_2 - 5}{3} \\ x_3 = \frac{z_3 - 0,55}{0,45} \\ x_4 = \frac{z_4 - 0,55}{0,45} \end{array} \right.$$

После подстановки получаем:

$$y = 27,853 + 0,196 \cdot z_1 - 0,963 \cdot z_2 - 1,297 \cdot z_3 - 3,957 \cdot z_4 + 0,053 \cdot z_1 z_3 + \\ + 0,097 \cdot z_1 z_4 + 5,925 \cdot z_2 z_3 + 6,665 \cdot z_2 z_4 + 34,67 \cdot z_3 z_4 + 0,288 \cdot z_1 z_3 z_4 \\ - 6,481 \cdot z_2 z_3 z_4$$

Адекватность полученного уравнения проводилась по критерию Фишера:

$$F = \frac{S_{ост}^2}{S_{воспр}^2},$$

где $S_{ост}^2$ остаточная дисперсия;

$S_{воспр}^2$ дисперсия воспроизводимости.

Определяем остаточную дисперсию по формуле:

$$S_{ост}^2 = \frac{\sum_{i=1}^N (y_{опыт} - y_{расч})^2}{N - l},$$

где N число сред в плане, $N=16$;

l число значимых коэффициентов в уравнении регрессии, $l=12$.

Средние опытные значения условной вязкости, полученные в ходе эксперимента $y_{ср}$ и расчетные значения $y_{расч}$, полученные с помощью программы Microsoft Office Excel, представлены в таблице 3.11.

$$S_{ост}^2 = \frac{1,6875}{4} = 0,4218.$$

Число степеней свободы остаточной дисперсии $f_1 = 16 - 12 = 4$.

Дисперсию воспроизводимости определяем по трем дополнительным опытам в центре плана ($y_1^0=91$ сек., $y_2^0=92$ сек., $y_3^0=92$ сек.):

$$S_{воспр}^2 = \frac{\sum_{i=1}^3 (y_i^0 - \bar{y}^0)^2}{2},$$

где y^0 – среднее значение выходного параметра по результатам дополнительного опыта в центре плана;

$$\bar{y}^0 = \frac{91 + 92 + 92}{3} = 91,67$$

$$S_{воспр}^2 = \frac{(91-91,67)^2 + (92-91,67)^2 + (92-91,67)^2}{2} = 0,3333.$$

Число степеней свободы дисперсии воспроизводимости $f_2 = 3 - 1 = 2$.

$$F = \frac{0,4218}{0,3333} = 1,265$$

Таблица 3.11 – Опытные и расчетные значения условной вязкости буровых растворов

$y_{ср}, c$	$y_{расч}, c$	$(y_{ср} - y_{расч})^2, c$
35	34	1
49	50	1
36	37	1
54	53	1
49	49,25	0,0625
71	70,75	0,0625
81	80,75	0,0625
102	102,25	0,0625
54	53,75	0,0625
78	78,25	0,0625
89	89,25	0,0625
114	113,75	0,0625
92	91,25	0,5625
138	138,75	0,5625
123	123,75	0,5625
172	171,25	0,5625

$$\sum_{i=1}^{16} (y_{он} - y_{расч})^2 / 16 = 1,6875$$

Табулированное значение критерия Фишера при уровне значимости $p=0,05$ и числах степеней свободы $f_1=4$ и $f_2=2$ равно $F_p(f_1f_2)=19,25$, $F < F_p(f_1f_2)$.

Следовательно, полученное уравнение регрессии адекватно описывает эксперимент.

Таким образом, подтверждена возможность использования разработанной модели для прогнозирования условной вязкости буровых растворов, при изменении температуры бурового раствора от 20° до 95°C , содержания глины от 2% до 8% масс., а также дозы внесения полимерной композиции: стиромале-м и побочного продукта производства ТФК от 0,1% до 1,0% масс.

ГЛАВА 4 Исследование водоизоляционных составов для предотвращения притока воды в скважины

4.1 Изучение фильтрационных свойств составов на основе полимерной композиции

Водоизолирующие свойства составов изучали в лабораторных условиях путем фильтрации их через образцы насыпных и искусственных кернов. Изучение фильтрационных процессов проводили на установке, позволяющей держать постоянный перепад давления.

Для проведения исследования готовили образцы искусственных кернов с различной пористостью: 19, 24 и 27%. Пористость насыпных кернов составляла 34%. Водонасыщение кернов осуществляли пресной водой.

Через керны до насыщения прокачивали последовательно 25% масс. растворы хлористого кальция (33 мл), буфера (11 мл) и смеси 1% раствора стиромале-м (33 мл) с различным процентным содержанием побочного продукта производства ТФК: 0; 3, 9, 12, 15% масс. В качестве буфера использовали пресную воду. Эффективность обработки оценивали по снижению коэффициента проницаемости кернов. Расчет производили по формуле Дарси. Результаты исследования представлены в таблице 4.1 и 4.2.

Таблица 4.1 – Результаты закачки водоизолирующей смеси через искусственные керны

Керн	Пористость, %	Содержание отхода в смеси	Начальная проницаемость k , мкм^2	Конечная проницаемость k , мкм^2	Степень снижения проницаемости
1	19	0	794	168	4,74
		3	608	25	24,42
		9	654	20	33,37
		12	698	17	41,06

		15	732	17	42,41
2	24	0	456	106	4,29
		3	312	14	22,9
		9	344	10	34,1
		12	384	10	39,87
		15	512	12	41,96
3	27	0	2384	631	3,78
		3	1890	95	19,83
		9	2151	69	31,29
		12	2064	56	36,54
		15	1940	52	37,6

Таблица 4.2 - Результаты закачки водоизолирующей смеси через насыпные керны

Керн	Пористость, %	Содержание отхода в смеси	Начальная проницаемость к, мкм ²	Конечная проницаемость к, мкм ²	Степень снижения проницаемости
1	34	0	586	188	3,12
		3	892	129	6,89
		9	2017	141	14,32
		12	9318	527	17,68
		15	1325	73	18,1

Как видно из таблиц 4.1 и 4.2, введение полимерной композиции на основе стиромале-м и побочного продукта производства ТФК способствует значительному снижению проницаемости искусственных и насыпных кернов за счет закупоривания пор. При этом оптимальное содержание побочного продукта производства ТФК в полимерной композиции составляет 9–12% масс. Эффективность закупорки при совместном использовании стиромале-м и побочного продукта производства ТФК при закачке через искусственные керны увеличивается в среднем на 30%, через насыпные керны – на 15%.

4.2 Определение оптимального состава водоизоляционного раствора на основе полимерной композиции

Для проведения исследования готовили образцы искусственных кернов с различной пористостью: 19, 24 и 27%. Пористость насыпных кернов составляла 34%. Водонасыщение кернов осуществляли пресной водой. Через керны прокачивали последовательно растворы хлористого кальция, буфера и смеси стиромале-м с побочным продуктом (12% масс.). Концентрация хлористого кальция в растворах составляла 20 и 25%. Результаты исследования представлены в таблицах 4.3 и 4.4.

Таблица 4.3 – Снижение проницаемости искусственных кернов

Керн	Пористость, %	Концентрация CaCl_2 , % мас.	Начальная проницаемость к, мкм^2	Конечная проницаемость к, мкм^2	Степень снижения проницаемости
1	19	20	748	18	42,13
		25	698	17	41,06
2	24	20	411	10	40,94
		25	384	10	39,87
3	27	20	2211	59	37,61
		25	2064	56	36,54

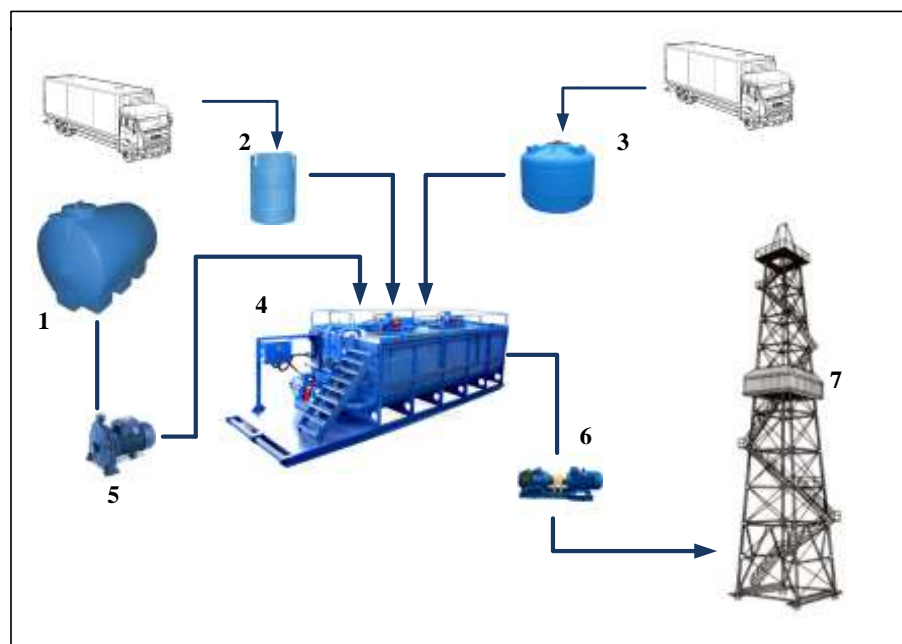
Таблица 4.4 – Снижение проницаемости насыпных кернов

Керн	Пористость, %	Концентрация CaCl_2 , % мас.	Начальная проницаемость k , мкм ²	Конечная проницаемость k , мкм ²	Степень снижения проницаемости
1	34	20	9980	564	18,94
		25	9318	527	17,68

Как видно из таблиц 4.3 и 4.4, увеличение концентрации хлористого кальция способствует снижению проницаемости кернов, что объясняется, скорее, более полной полимеризацией стиромале-м в полимерной композиции.

На основании полученных данных можно сделать вывод о том, что наиболее оптимальным является способ изоляции зон водопритока в скважину, включающий последовательную закачку коагулянта – 25% раствора хлористого кальция, пресной воды и смеси стиромале-м и побочного продукта производства ТФК (9–12% масс.). Таким образом, разработанная полимерная композиция позволит ограничить приток воды, в частности при наклонно-горизонтальном бурении, и обеспечит экологическую безопасность окружающей среды при строительстве нефтегазовых скважин.

Принципиальная схема приготовления и закачивания в скважину водоизолирующего состава на основе побочного продукта производства ТФК и стиромале-м представлена на рисунке 4.1.



1 – емкость для воды, 2 – емкость для модифицированного стиромалея, 3 – емкость для побочного продукта производства ТФК, 4 – осреднительная емкость, 5 – насос центробежный, 6 – насос винтовой, 7 – буровая установка

Рисунок 4.1 – Принципиальная схема приготовления и закачивания в скважину водоизолирующего состава на основе полимерной композиции

Как было отмечено, водоносные пласты расположены несколько выше, чем продуктивные, поэтому проблема ограничения водопритока в скважины особенно остро стоит при наклонно-горизонтальном бурении, а также при бурении скважин под водными объектами (река, водоемы и др.). Поэтому с экологической точки зрения водоизоляционные работы предлагается проводить индивидуально, учитывая геологические разрезы пластов, а также проницаемость и поглощение бурового раствора. Использование разработанной полимерной композиции позволит повысить экологическую безопасность при строительстве скважин и защитить окружающую среду от экотоксикантов.

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

1. Проведен комплексный анализ воздействия процесса строительства скважин на окружающую среду. Выявлено, что в настоящее время при обустройстве и ремонте скважин используют различные буровые растворы и водоизолирующие смеси, основным недостатком которых является наличие в их составе экологически небезопасных компонентов. Обоснована необходимость замены токсичных феррохромлигносульфонатов и гивпана на экологически безопасные полимеры.

2. Разработана рецептура нового экологически безопасного бурового раствора на основе глинопорошка, стиромалья-м и побочного продукта производства ТФК с оптимальными функциональными свойствами. При совместном исследовании стиромалья-м и ТФК наблюдается синергетический эффект, который позволяет улучшить основные реологические, структурно-механические характеристики бурового раствора, в частности, снизить СНС до 4,95 и 19,8 мг/см² за 1 минуту и 10 минут соответственно.

3. Изучена биостойкость и токсичность полимерной композиции. Установлено, что полимерная композиция на основе побочного продукта производства ТФК и стиромалья-м с молекулярной массой 200000 является биостойкой, не уступает широкоприменяемому гивпану.

4. Методом математического моделирования спрогнозировано изменение условной вязкости буровых растворов от температуры (20– 95°С), содержания глины (2 – 8% масс.), а также дозы внесения полимерных добавок стиромалья-м и побочного продукта производства ТФК (0,1 – 1,0% масс.).

5. Разработан водоизолирующий состав на основе побочного продукта химического производства ТФК и стиромалья-м для ограничения притока воды в скважины и поглощения бурового раствора. Выявлено, что наиболее оптимальным является способ водоизоляции, включающий последовательную закачку 25% раствора хлористого кальция, пресной воды, полимерной композиции на основе стиромалья-м и побочного продукта производства ТФК, из

расчета 9–12 % масс. Использование полимерной композиции исключает не только водоприток в скважину, но и поглощение бурового раствора в водоносные пласты, тем самым предотвращает загрязнение гидросферы, в том числе питьевой воды.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Абрамзон, А. А. Поверхностно-активные вещества. Синтез, анализ, свойства, применение / А. А. Абрамзон, Л. П. Зайченко, С. И. Файнгольд; под ред. А. А. Абрамзона. – Л.: Химия, 1988. – 200 с.
2. Алишанян, Р. Р. Отверждаемые глинистые растворы / Р. Р. Алишанян, В. В. Гольдштейн, И. А. Сидоров // Нефтяник. – 1976. – № 12. – С. 10-11.
3. Анисимов, А. А. Повышение эффективности реагента КССБ-1 / А. А. Анисимов, Н. М. Воробьев // Проблемы повышения качества и скоростей строительства газовых и морских нефтяных скважин: сб. науч. тр. – М., 1988. – С. 105–110.
4. Андресон, Б. А. Асептическая биодеструкция полисахаридных реагентов, применяемых при бурении скважин / Б. А. Андресон, Р. К. Андресон, Е. А. Гильванова // Нефтяное хозяйство. – 2004. – № 6. – С. 64–67.
5. Антонов, К. В. Применение полимерных растворов при бурении и исследовании поисково-разведочных скважин / К. В. Антонов // Бурение и разработка нефтяных месторождений. – Куйбышев, 1989. – С.18–23.
6. А. с. 1198089 СССР, С0 9К 7/02. Состав для приготовления реагента-стабилизатора глинистых буровых растворов / В. С. Шаулов [и др.]. – Заявл. 02.03.84; Оpubл. в 1985. – Бюл. № 46.
7. А. с. 1252330 СССР, С0 9К 7/02. Состав для приготовления реагента-стабилизатора глинистых буровых растворов / В. С. Шаулов, Л. В. Медведева. – Заявл. 04.12.84; Оpubл. в 1986. – Бюл. № 31.
8. А. с. 1186630 СССР, С0 9К 7/02. Способ получения реагента для обработки глинистых буровых растворов / В. С. Шаулов [и др.]. – Заявл. 21.05.84; Оpubл. в 1985. – Бюл. № 39.
9. А. с. СССР 1039950 С09 К 7/02. Способ получения реагента для буровых глинистых растворов / Р.А. Любавская [и др.]. – Заявл. 23.04.82; Оpubл. 07.09.83. – Бюл. № 33.

10. А. с. 1491878 СССР С0 9К 7/00. Способ приготовления лигносульфонатного реагента для обработки буровых растворов / Н. М. Воробьева, А. А. Анисимов; Комифилиал ВНИИГАЗ. - Заявл. 01.12.86; Оpubл. 07.07.89. – Бюл. № 25.

11. А. с. 1121283 СССР С0 9К 7/04. Способ приготовления лигносульфонатных реагентов / О. М. Морозов, М. К. Чернов. - Заявл. 18.04.83; Оpubл. 30.10.84. – Бюл. № 40.

12. А. с. 908785 СССР, С0 9К 7/02. Способ химической обработки буровых растворов / Л. М. Баева [и др.]. - Оpubл. в 1982.- Бюл. № 8.

13. А. с. 1067023 СССР С0 9К 7/02. Способ получения реагента для глинистых буровых растворов / Ф. Ф. Можейко [и др.]. - Заявл. 23.02.84; Оpubл. в 1984. – Бюл. № 2.

14. Ахметов, А. А. Капитальный ремонт скважин на Уренгойском месторождении. Проблемы и решения / А. А. Ахметов. – Уфа: изд-во УГНТУ, 2000. – 219 с.

15. Ахметов, А. А. Технологические разработки для ремонта скважин на Уренгойском месторождении / А. А. Ахметов. – Уфа: изд-во УГНТУ, 1999. – 29 с.

16. Бадыштова, К. М. Альтернативное сырье для производства парафино-церезиновой композиции / К. М. Бадыштова, Т. Н. Шабалина, О. М. Елашева [и др.] //Химия и технология топлив и масел. – 1996. – № 3. – С. 13-14.

17. Барахнина, В. Б. Биоочистка грунтов от загрязнения буровыми реагентами / В. Б. Барахнина, Д. Х. Акчурина, Г. Г. Ягафарова // Нефтегазовое дело. – 2011. – Т. 9, № 1. – С. 105–108.

18. Белей, И. И. Полимерный алюмоакриловый промывочный раствор / И. И. Белей, Е. А. Коновалов // Газовая промышленность. – 1981. –№ 1. – С. 13–15.

19. Берсукер, И. Б. Электронное строение и свойства координационных соединений. Введение в теорию / И. Б. Берсукер. – 3-е изд. – Л.: Химия, 1986. – 286 с.

20. Блажевич, В. А. Селективная изоляция обводнившихся пропластов в нефтяных скважинах с использованием синтетических смол / В. А. Блажевич, Н.

Р. Махмутов, Е. Н. Умрихина // Нефтепромысловое дело. – 1967. – № 3. – С. 12–16.

21. Бондарь, В. А. Основные направления научно-производственной деятельности ЗАО «Полицелл» / В. А. Бондарь, В. В. Казанцев // Эфиры целлюлозы и крахмала: синтез, свойства, применение: материалы 10-й Всерос. науч.-техн. конф. с междунар. участием, 5-8 мая 2003 г. / ЗАО «Полицелл». – Владимир, 2003 – С. 8–9.

22. Бочкарев, Г. П. Пути утилизации отработанных буровых растворов / Г. П. Бочкарев, А. У. Шарипов, Е. А. Брахгофель // Нефтяное хозяйство. – 1982. – № 4. – С. 64.

23. Браунс, Ф. Э. Химия лигнина: пер. с англ. / Ф. Э. Браунс, Д. А. Браунс. – М.: Лесн. пром-сть, 1964. – 415с.

24. Булатов, А. И. Контроль процессов бурения нефтяных и газовых скважин / А. И. Булатов, В. И. Демихов, П. П. Макаренко. – М.: Недра, 1998. – 345 с.

25. Булатов, А. И. Охрана окружающей среды в нефтегазовой промышленности / А. И. Булатов, П. П. Макаренко, В. Ю. Шеметов. – М.: Недра, 1997. – 483 с.

26. Булатов, А. И. Тампонажные материалы и технология цементирования скважин / А. И. Булатов. – 4-е изд., перераб. и доп. – М.: Недра, 1991. – 336 с.

27. Вассерман, А. Идентичные натуральным / А. Вассерман // Бизнес журнал. – 2007. – № 13 (70). – С. 7.

28. Временная методика определения предотвращенного экологического ущерба / Госкомэкология РФ. – М., 1999. – 71 с.

29. Выбор бурового раствора для зарезки бурового ствола / О. А. Лушпеева [и др.] // Бурение и нефть. – 2002. – № 8. – С. 46–48.

30. Гаврилов, Б. М. Лигно-полимерные реагенты для буровых растворов / Б. М. Гаврилов. – Краснодар, 2004. – 523 с.

31. Гиматудинов, Ш. К. Физика нефтяного и газового пласта / Ш. К. Гиматудинов. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Недра, 1971. – 312 с.
32. Гирер, Д. Биохимия лигнинов и целлюлозы / Д. Гирер, Г. Геллерштедт. – М.: Мир, 1987. – 73 с.
33. ГОСТ 3226-93. Глины формовочные, огнеупорные. Общие технические условия. – М.: Госстандарт, 1995. – 5 с.
34. Гравитис, Я. А. Строение лигнина как полимера. Структура и образование лигнина с точки зрения теории ветвящихся процессов / Я. А. Гравитис, В. Г. Озоля-Калнин // Химия древесины. – 1977. – № 3. – С. 24-30.
35. Грей, Дж. Р. Состав и свойства буровых агентов (промывочных жидкостей): пер. с англ. / Дж. Р. Грей, Г. С. Г. Дарли. – М.: Недра, 1985. – 509 с.
36. Гусев, В. Г. Повышение термостойкости буровых растворов, стабилизированных крахмалом / В. Г. Гусев // Бурение. – 1975. – № 2. – С. 16–17.
37. Данилова, Н. И. Повышение реологических нефтewытесняющих свойств биополимера – продукта БП-2, применяемого для повышения нефтеотдачи пластов / Н. И. Данилова, В. В. Корягин // Нефтепромысловое дело. – 2004. – № 2. – С. 15–17.
38. Дедусенко, Г. Я. Буровые растворы с малым содержанием твердой фазы / Г. Я. Дедусенко, В. И. Иванников, М. И. Липкес. – М.: Недра, 1985. – 160 с.
39. Дедусенко, Г. Я. Получение и некоторые свойства биополимеров, используемых в бурении / Г. Я. Дедусенко, Н. М. Колодкова // Труды ВНИИБТ. – 1977. – № 40. – С. 33–38.
40. Зайнуллин, И. И. Продуктивные палеогеновые формации СССР. Исследование физико-химических особенностей бентонитов ГДР и способов их активации / И. И. Зайнуллин, В. М. Смирнов, В. Г. Кузнецова // Глины, глинистые минералы и их использование в народном хозяйстве: материалы XIII Всесоюз. совещ. – Алма-Ата: Наука, 1985. – С.97–98.
41. Заявка 3200960 ФРГ, С0 9К 7/02. Жидкость для бурения. - Оpubл. 02.09.82.

42. Ибрагимов, Г. З. Химические реагенты для добычи нефти: справочник рабочего / Г. З. Ибрагимов, В. А. Сорокин, Н. И. Хисамутдинов. – М.: Недра, 1986. – 240 с.
43. Ибрагимов, Л. Х. Интенсификация добычи нефти / Л. Х. Ибрагимов, И. Т. Мищенко, Д. К. Челоянц. – М.: Наука, 2000. – 414 с.
44. Изучение биодеструкции отработанных буровых реагентов на основе высших жирных спиртов / Д. Х. Акчурина, В. Б. Барахнина, И. Р. Киреев, Г. И. Латыпова // Нефтегазовое дело: электрон. науч. журн. – 2013. – № 2. – С. 461–468.
45. Инженерная экология в нефтегазовом комплексе: учеб. пособие / Г. Г. Ягафарова, Л. А. Насырова, Ф. А. Шахова [и др.]; УГНТУ. – Уфа, 2006. – 283 с.
46. Использование отходов стрижки искусственного меха для приготовления реагента-стабилизатора бурового раствора / М. Г. Миллер [и др.] // Научно-технический прогресс в бурении нефтяных скважин в Западной Сибири. – Тюмень, 1987. – С.49–54.
47. Использование химических реагентов на основе целлюлозы и лигнина для обработки буровых растворов / В. Д. Городнов, И. М. Тимохин, В. Н. Тесленко, А. А. Русаев // Бурение: реф. науч.-техн. сб. / ВНИИОЭНГ. – 1976. – Вып. 10.
48. Кафаров, В. В. Методы кибернетики в химии и химической технологии: учеб. для вузов / В. В. Кафаров. – 4-е изд., перераб. и доп. – М.: Химия, 1971. – 496 с.
49. Кистер, Э. Г. Химическая обработка буровых растворов / Э. Г. Кистер. – М.: Недра, 1972. – 392 с.
50. Классификатор буровых растворов: приложение к журналу «Нефтегазовые технологии». – 2005. – № 1, 3, 5.
51. Кокоревич, А. Г. Развитие скейлингового подхода при исследовании надмолекулярной структуры лигнина / А. Г. Кокоревич, Я. А. Гравитис, В. Г. Озоль-Калнин // Химия древесины. – 1989. – Т. 1. – С. 324.

52. Крайнюкова, А. Н. Биотестирование в охране вод от загрязнения / А. Н. Крайнюкова // Методы биотестирования вод: сб. / под ред. А. Н. Крайнюковой. – Черноголовка, 1998. – С. 4–14.
53. К решению проблемы ограничения притока воды в нефтяные скважины / В. А. Блажевич [и др.]. // Проблемы нефти и газа Тюмени: науч.-техн. сб. / ЗапСибНИГНИ. – Тюмень, 1973. – № 16. – С. 54–57.
54. Лебедев, Н. Н. Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза: учеб. для вузов / Н. Н. Лебедев. – М.: Химия, 1988. – 592 с.
55. Лотош, В. Е. Фундаментальные основы природопользования. Кн. 3. Переработка отходов природопользования / УрГУПС. – Екатеринбург: Полиграфист, 2007. – 503 с.
56. Людвиг, К. Х. Американское химическое общество: доклад / К. Х. Людвиг, Б. Ж. Нист, Ж. Л. МакКарти. – М.: Мир, 1970.
57. Макарян, А. С. Применение ассоциативного анализа для оценки сравнительной эффективности тампонажных систем при ремонтно-изоляционных работах / А. С. Макарян, А. Т. Кошелев, С. В. Усов // Материалы 3 Всесоюз. науч. конф., (2-4 декабря 1980). – Баку, 1981. – С. 50–51.
58. Маркевич, Л. А. Применение медноакрилового реагента для обработки буровых растворов / Л. А. Маркевич, И. Е. Янкова, Л. П. Ключникова // Бурение. – 1982. – Вып. 8. – С. 13–14.
59. Медведева, Л. В. Об использовании лигносульфонатов натрового основания в производстве реагентов КССБ для обработки буровых растворов / Л. Медведева, В. С. Шаулов // Труды СевКавНИПИнефть. – Грозный, 1985. – Вып. 43. – 80 с.
60. Методические указания по определению токсичности проб почв, донных отложений и осадков сточных вод экспресс-методом с применением прибора «Биотестер»: ФР.1.31.2005.01882 (в ред. 2010 г.). – СПб. – 21 с.
61. Методические указания по спектрофотометрическому измерению концентраций стиромала в воздухе рабочей зоны: утверждены 6 сентября 1983, №

2907 // Методические указания по измерению вредных веществ в воздухе рабочей зоны: сб. – М.: Юрист, 1983. – Вып. XIX. – С. 1

62. Михеев, В. Л. Технологические свойства буровых растворов / В. Л. Михеев. – М.: Недра, 1999. – 239 с.

63. Морозов, О. А. Повышение эффективности действия лигносульфонатных реагентов в буровых растворах / О. А. Морозов, Л. М. Баева // Бурение газовых и морских нефтяных скважин: экспресс-информация. – 1983. – № 2. – С. 11.

64. Морозов, О. А. Возможности модификации лигносульфонатных реагентов / О. А. Морозов, М. К. Чернов, Л. М. Баева // Бурение. Отечественный опыт: экспресс-информация. – 1986. – № 2. – С. 16.

65. Назарова, В. Д. Обзор методов модификации лигносульфонатов для химической обработки буровых растворов / В. Д. Назарова // Труды ВНИИБТ. – М., 1971. – Вып. 27. – С.35–48.

66. Некоторые закономерности взаимодействия гипана с солями двухвалентных металлов / В. В. Гольдштейн, В. И. Крылов, Т. А. Николаева [и др.] // Промывка и технология крепления скважин: сб. тр. / ВНИИБТ. – М., 1973. – С. 64–71.

67. Никитин, Н. Н. Химия древесины и целлюлозы / Н. Н. Никитин; Ин-т высокомолекулярных соединений АН СССР. – М., 1962. – 711 с.

68. Новые акриловые полимеры и химическая обработка буровых растворов / Л. В. Николаева [и др.] // Совершенствование технологии бурения нефтяных и газовых скважин в Восточной Сибири и Якутии. – Новосибирск, 1985. – С. 11–14.

69. Новый полимер для буровых растворов / Д. Х. Акчурина, Ю. И. Пузин, Г. Г. Ягафарова [и др.] // Башкирский химический журнал. – 2014. – Т. 21, № 3. – С. 124–128.

70. Новый полимер улучшает качество специальных буровых растворов // Petroleum Engineering International. – 1989. – № 2. – С. 26–28.

71. Новый справочник химика и технолога. Сырье и продукты промышленности органических и неорганических веществ. – СПб.: АНО НПО «Профессионал», 2005. – Ч. II. – С. 1054–1057.

72. Овчинников, В. П. К вопросу применения полимерцементных и полимерсолевых растворов / В. П. Овчинников, А. А. Фролов, Ю. С. Кузнецов [и др.] // Освоение шельфа Арктических морей России : тр. 1-й Междунар. конф. – СПб., 1999. – С. 45–52.

73. Ограничение притока воды в скважинах / Н. А. Петров, А. В. Кореньков, Ф. Н. Янгиров, А. И. Есипенко. – СПб.: ООО "Недра", 2005. – 130 с.

74. Озоль-Калнин, В. Г. Оценка фрактальной и химической размерности bulk- и end-wise-полимеров / В. Г. Озоль-Калнин, А. Г. Кокоревич, Я. А. Гравитис // Химия древесины. – 1986. – № 5. – С. 108–109.

75. Опыт применения полиакриламида при бурении и креплении скважин в Якутии / Б. М. Валов [и др.] // Бурение: реф. науч.-техн. сб. / ВНИИОЭНГ. – М., 1978. – Вып.1. – С. 23–25.

76. Орлов, Г. А. Применение обратных эмульсий в нефтедобыче / Г. А. Орлов, М. Ш. Кендис, В. Н. Глущенко. – М.: Недра, 1991. – 224 с.

77. Оценка биоразлагаемости крахмальных реагентов, используемых при бурении скважин и пути повышения их биостойкости / Н. Г. Усанов [и др.] // Сборник научных трудов БашНИПИнефть. – Уфа, 2003. – Вып. 3. – С. 176–184.

78. Панов, Г. Е. Охрана окружающей среды на предприятиях нефтяной и газовой промышленности / Г. Е. Панов, Л. Ф. Петряшин, Г. Н. Лысяный. – М.: Недра, 1986. – 244 с.

79. Пат. № 110739 ПНР C0 9K 7/02 / S. Wilk [и др.]. – Заявл. 04.11.78; Оpubл. 30.09.81.

80. Пат. №4310425 США C0 9K 7/02. – Оpubл. 12.01.82. OFFICIAL GAZETTE. – Т.1014, № 2.

81. Пат. №4652384 США C0 9K 3/00. American Maize – Product Comp / Francis H. Paul [и др.]. – Заявл. 30.08.84; Оpubл. 24.03.87.

82. Пат. 89133 СРР С0 9К 7/02. Добавка для снижения фильтрации бурового раствора / Măeanu Clleorghe [и др.]. - Заявл. 22.05.84; Оpubл. 1.5.03.86.

83. Пат. 2098447 Россия С09К 7/00. Способ получения лигносульфонатного реагента для обработки бурового раствора / А.Г. Нигматуллина [и др.]. - Заявл. 06.05.95; Оpubл. 10.12.97. – Бюл, № 34.

84. Пат. 2039074 Россия С0 9К 7/02. Реагент-стабилизатор для буровых растворов / Н. М. Прохоров. – Заявл. 28.02.92; Оpubл. 09.07.95. – Бюл. № 19.

85. Патент РФ №2019527 МКИ (51) С 02 F 3/34, Е 02 В 15/04. Новый способ очистки почв от нефтяных загрязнений // Изобретения. – 1994. – № 4.-С. 51.

86. Патент РФ №2093478 МКИ (51) С 02 F 3/34, В 09 С 1/10. Способ очистки почвы и воды от нефти, нефтепродуктов и полимерных добавок в буровой раствор / Г. Г. Ягафарова, М. Р. Мавлютов, А. И. Спивак [и др.] // Изобретения. – 1997. – № 5. – С. 32.

87. Пеньков, А. И. Низкомолекулярные полиакрилаты – новый класс эффективных термостойких недиспергирующих разжижителей буровых растворов / А. И. Пеньков // Нефтяное хозяйство. – 1990. – № 9. – С. 34–37.

88. Пеньков, А. И. Особенности поведения и применение полиалкиленгликолей для химической обработки буровых растворов / А. И. Пеньков, Л. П. Вахрушев, Е. В. Беленко // Строительство нефтяных и газовых скважин на суше и на море. – 1999. – № 1-2. – С. 21–24.

89. Персиянцев, М. Н. Добыча нефти в осложненных условиях / М. Н. Персиянцев. – М.: ООО "Недра-Бизнесцентр", 2000. – 700 с.

90. Плановский, А. Н. Процессы и аппараты химической технологии / А. Н. Плановский, В. М. Рамм, С. З. Каган. – М.: Госхимиздат, 1962. – 846 с.

91. Полиэлектrolитные комплексы на основе лигносульфонатов и их поведение в водно-солевых средах / Г. М. Шульга, А. Б. Зезин, Р. Н. Калюжная [и др.] // Химия древесины. – 1981. – № 2. – С. 63-67.

92. Получение и использование модифицированных лигносульфонатов в буровой технике / Ю. Н. Мойса, Б. М. Гаврилов, Н. С. Котляров [и др.] // Известия вузов. Сер. Химия и химическая технология. – 1991. – Т. 34(5). – С. 3–12.
93. Применение промывочных жидкостей на основе полиакриламида / Б. Д. Алимбеков [и др.] // Разведка и охрана недр. – 1986. – № 3. – С. 54–55.
94. Применение синтетических смол при проведении изоляционных работ в нефтяных скважинах / В. А. Блажевич [и др.] // Опыт проведения ремонтно-изоляционных работ в эксплуатационных и нагнетательных скважинах. – М., 1968. – (Темат. науч.-техн. обзор / ВНИИОЭНГ).
95. Применение отходов волокна нитрон при бурении скважин в осложненных условиях / Л. Н. Ключникова [и др.] // Совершенствование технологии проводки скважин в Белоруссии. – Минск, 1979. – С. 75–81.
96. Прогнозирование удельной вязкости буровых растворов на основе стиромала с помощью математической модели / Д. Х. Акчурина, Г. Г. Ягафарова, Л. Р. Акчурина [и др.] // Нефтегазовое дело: электрон. науч. журн. – 2014. – № 4. – С. 368–380.
97. Рахимов, У. Применение реагента К-9 для обработки глинистых растворов / У. Рахимов // Известия АН УзССР. – 1970. – № 6. – С. 67–68. – (Технические науки).
98. Рахманкулов, Д. Л. Химические реагенты в добыче и транспорте нефти: справочник / Д. Л. Рахманкулов, С. С. Злотский, В. И. Мархасин [и др.]. – М.: Химия, 1987. – 144 с.
99. Рахматуллин, Д. В. Разработка комплексного метода утилизации буровых шламов: дис. ... канд. техн. наук / Д. В. Рахматуллин; УГНТУ. – Уфа, 2011. – 146 с.
100. Реагент-стабилизатор, приготовленный из отходов трикотажного волокна // Нефтяник. – 1982. – № 2. – С. 14.
101. Результаты испытаний водного аствора негидролизованного ПАА при бурении скважин в неустойчивых глинистых разрезах / М. Ф. Медведев [и др.] // Техника и технология разведочного бурения. – Алма-Ата, 1978. – № 5. – С. 22–25.

102. Рябченко, В. И. Управление свойствами буровых растворов / В. И. Рябченко. – М.: Недра, 1990. – 230 с.
103. Рязанов, Я. А. Энциклопедия по буровым растворам / Я. А. Рязанов. – Оренбург: Летопись, 2005. – 663 с.
104. Сарканен, К. В. Лигнины: структура, свойства и реакции / К. В. Сарканен, К. Х. Людвиг. – М.: Лесная промышленность, 1981. – 402 с.
105. Смыков, В. В. О проблеме утилизации нефтесодержащих отходов В. В. Смыков // Экологическая и промышленная безопасность. – 2005. – № 3. – С. 30–33.
106. Совершенствование рецептур буровых растворов для условий строительства скважин на месторождениях ОАО «Сургутнефтегаз» / Г. Б. Проводников [и др.] // Нефтяное хозяйство. – 2002. – № 8. – С. 79–83.
107. Современные методы переработки нефтешламов / Г. Г. Ягафарова, С. В. Леонтьева, А. Х. Сафаров, И. Р. Ягафаров. – М.: Химия, 2010. – 190 с.
108. Теория и практика выбора технологий и материалов для ремонтно-изоляционных работ в нефтяных и газовых скважинах: учеб. пособие / Г. П. Зозуля, И. И. Клещенко, М. Г. Гейхман, Л. У. Чабаев; ТюмГНГУ. – Тюмень, 2002. – 138 с.
109. Тептерева, Г. А. Совершенствование способа получения хромлигносульфонатов с использованием некоторых серосодержащих отходов нефтехимии: автореф. дис. ... канд. хим. наук / Г. А. Тептерева; УГНТУ. – Уфа, 2010. – 126 с.
110. Технические требования и методы контроля качества реагентов, материалов и буровых растворов для строительства скважин в ОАО «Газпром» / Н. А. Гафаров, А. А. Рябоконь, В. Ф. Штоль [и др.]. – М.: ООО «Газпром экспо», 2009. – 254 с.
111. Технологии водоизоляционных работ в терригенных коллекторах / Г. С. Дубинский, Х. И. Акчурин, В. Е. Андреев, Ю. А. Котенев; УГНТУ. – СПб.: Недра, 2011. – 178 с.

112. Тимонин, А. С. Основы конструирования и расчета химико-технологического и природоохранного оборудования / А. С. Тимонин. – М.: МГУИЭ, 2002. – 230 с.

113. Торопцева, А. М. Лабораторный практикум по химии и технологии высокомолекулярных соединений / А. М. Торопцева, К. В. Белгородская, В. М. Бондаренко. – Л.: Химия, 1972. – 415с.

114. ТР-39989731-10-2010. Технологический регламент сооружений нейтрализации и очистки промышленных сточных вод ОАО «ПОЛИЭФ»

115. ТУ 6-01-00203312-80-89. Стиромаль.

116. ТУ 2477-007-39989731-2007. Кислота терефталевая техническая обводненная.

117. Туверс, Г. Х. Природа лигнина / Г. Х. Туверс. – М.: Мир, 1978. –172 с.

118. Турапов, М. Х. Применение добавки полимера К-4 к промывочным жидкостям // Азербайджанское нефтяное хозяйство. – Баку, 1972. – № 10.

119. Уметбаев, В. Г. Капитальный ремонт как средство экологического оздоровления фонда скважин / В. Г. Уметбаев, В. Ф. Мерзляков. – Уфа: БашНИПнефть, 1995. – 251 с.

120. Уметбаев, В. Г. Капитальный ремонт скважин. Изоляционные работы / В. Г. Уметбаев, В. Ф. Мерзляков, Н. В. Волочкова. – Уфа: РИЦ АНК "Башнефть", 2000. – 424 с.

121. Фатхутдинов, И. Х. Исследование влияния высокой температуры на свойства полигликолевого калийакрилатного бурового раствора // Сборник научных трудов БашНИПИнефть. – Уфа, 2003. – Вып. 114. – С. 86–96.

122. Форс, К. Химия лигнинов / К. Форс, К. Е. Фремер. – М.: Мир, 1985.

123. Харив, И. Ю. Аллюмоакриловый буровой раствор с малым содержанием твердой фазы / И. Ю. Харив // Оптимизация технологии глубокого разведочного бурения на нефть и газ. – Львов, 1987. – С. 18–20.

124. Шарипов, А. У. Применение полимерного раствора при бурении под кондуктор / А. У. Шарипов, К. С. Раянов // Бурение. – 1982. – Вып. 6. – С. 13-14.

125. Шаулов, В. С. Лигносульфонаты / В. С. Шаулов, А. И. Логинов, Л. В. Медведева // Труды СевКавНИПИ НП. – Грозный, 1989. – Вып. 51. – С. 76-79.
126. Шахова, Ф. А. Воздействие на окружающую среду технологических процессов нефтегазовой отрасли / Ф. А. Шахова, Г. Г. Ягафарова, А. И. Мухамадеева. – Уфа: Нефтегазовое дело, 2013. – 442 с.
127. Шлегель, Г. Общая микробиология: пер с нем. / Г. Шлегель; пер. Л. В. Алексеев. – М.: Мир, 1987. – 632 с.
128. Экологические аспекты при строительстве скважин на суше и на море: монография / Г. Г. Ягафарова, Х. И. Акчурин, В. Р. Рахматуллин [и др.]. – Уфа: Нефтегазовое дело, 2014. - 112 с.
129. Экологические аспекты производства полиэтилентерефталата – современного упаковочного полимера / Г. Г. Ягафарова, Л. Р. Акчурина, Ю. А. Федорова, У. Р. Урманцев // Экология и промышленность России. – 2013. - № 12. – С. 46-49.
130. Экологическая безопасность буровых растворов на основе лигносульфонатов / Д. Х. Акчурина, А. Х. Сафаров, И. В. Пашпекина [и др.] // Нефтегазовое дело: науч.-техн. журн. – Т. 12, № 1. – 2014. – С. 179–182.
131. Энциклопедия полимеров. – М.: Сов. энцикл., 1972. – Т. 1. А-К. – 1224 с. – (Энциклопедии, словари, справочники).
132. Bai, B. Selective Water Shutoff Technology Study and Application of W/O Emulsions / B. Bai, M. Han et al // Paper SPE 59320 presented at the 2000 SPE/ DOE Improved Oil Recovery Symposium held in Tulsa. – Oklahoma, 3-5 April 2000
133. Chesser, B. G. High temperature stabilization of drilling fluids with a low - molecular - weight polymer / B. G. Chesser, D. P. J Enrin // Petroleum Technological. – 1980. – № 6(32). – P. 950-956.
134. Fullerton, T. S. Enhanced - Ether Cleavage of Lignin Model Compounds by Reducing Sugar / T. S. Fullerton, I. L. Wright // Tappy Journal. – 1984. – V. 67, N 23. – P. 78-80.
135. Kruyt, H., Postoma J. // Rec. Trav. Chem. – 1925. – V. 44. – P.765.

136. Neal, L. A. Lignosulfonate copolymer stabilizes lime muds / L. A. Neal, J. M. L. Zdybak, W. G. Bannermann // Oil Gaz J. – 1985. – V. 83, № 12. – P. 118-122.
137. Savage, D. Polymer thinners gain acceptance / D. Savage. – Wes Oil Report. – 1984. – № 7 (41) – P. 57-58.
138. Spaling, D. D. Water invasion control in producing wells. Application polyacrylamide / D. D. Spaling // World oil. – 1984. – № 1. – P. 137-142.
139. Tourky, A.R. // Z. Anorg. Allg. Chem. – 1933. – V. 116. – P. 468.
140. Zitha, P. G. Chauvetau and A. Zaiton, Permeability dependent propagation of polyacrylamides under nearwellbore flow Conditions / P. G. Zitha // SPE 28955, February, 1995.


ПРИЛОЖЕНИЕ

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ	
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ	
«УФИМСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ НЕФТЯНОЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ» (ФГБОУ ВПО УГНТУ)	
450002, Республика Башкортостан, г. Уфа, ул. Космонавтов, д. 1. Тел: (347) 242-00-70, факс: (347) 243-14-15, http://www.nntu.ru , E-mail: info@nntu.ru ОГРН 1025200370016, ИНН 0277006176, КПП 027701001	
14.08.2014	№ 010-111/14
На № _____	от _____

СПРАВКА

Материалы диссертационной работы Акчуриной Дианы Хамзиевны «Использование экологически безопасных полимеров при строительстве нефтегазовых скважин» используются в курсах лекций по дисциплинам: «Экологическая биотехнология» для бакалавров направления 241000 «Энерго- и ресурсосберегающие процессы в химической технологии, нефтехимии и биотехнологии» профиль «Охрана окружающей среды и рациональное использование природных ресурсов», инженеров по специальности 280201 «Охрана окружающей среды и рациональное использование природных ресурсов», «Экология» для бакалавров и инженеров всех специальностей УГНТУ.

Первый проректор по учебной работе,
профессор

И.Г.Ибрагимов

Г.Г. Ягафарова, тел. 8(347)2431737



ОТКРЫТОЕ АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО

АЗИМУТ

450062, г.Уфа
ул.Космонавтов, 1, корп.4

Тел.: (347) 242-09-18, 260-91-90
Факс: (347) 243 1152, 243 1579
Сайт: www.azimutpe.ru
E-mail: burazimut@mail.ru

р/с 40702810800020000897 в ОАО Уралсиб г. Уфа
БИК 048073770 к/с 30101810600000000770

ИНН 0277061998, КПП 027701001, ОКПО 04698227, ОКВЭД 11.20, 74.20.1, 74.20.14, 28.62, 28.52, 74.14, 51.70, 51.19

СОГЛАСОВАНО:
Заместитель генерального
директора ОАО «Азимут»
С.В. Колонских



УТВЕРЖДАЮ:
И.о. проректора
по научной и
инновационной работе
Р.А. Исмаилов
« » 2014 г.

**Акт
промышленных испытаний с буровым раствором, содержащий модифицированный
стиромаль**

Мы, нижеподписавшиеся, буровой мастер Туймазинского Управления Буровых Работ Саматов И.И., начальник отдела буровых растворов ОАО «Азимут» Нигматуллина А.Г., заведующая лабораторией буровых растворов ОАО «Азимут» Мартынова С.В. составили настоящий акт в том, что на скважине № 103 Китаевской площади (Оренбургская область) было проведено испытание бурового раствора, содержащий модифицированный стиромаль.

Объект испытаний разведочная скважина №103, ствол вертикальный, окончательный забой 3660 метров. Буровая установка Уралмаш - 3Д - 8С.

Предмет испытания – буровой раствор, содержащий модифицированный стиромаль, следующего состава:

1. глинопорошок 4%;
2. побочный продукт (отход) производства ТФК 0,5%;
3. модифицированный стиромаль 1 %;
4. остальное вода.

Буровой раствор, содержащий модифицированный стиромаль, имеет следующие технологические параметры:

- а) плотность, $\rho = 1,01 \text{ г/см}^3$;
- б) условная вязкость, $T_v = 27 - 30 \text{ сек}$;
- в) показатель фильтрации, $B = 5 - 8 \text{ см}^3/30 \text{ минут}$
- г) статическое напряжение сдвига СНС 1/10 дПа.

Буровой раствор был исследован в интервале бурения под эксплуатационную колонну от 1407 м. до 3300 м.. Породы в этом интервале представлены в основном известняками и доломитами (изредка встречаются алевролиты и песчаники).

Бурение на буровом растворе, содержащим модифицированный стиромаль, позволило пройти интервал 1407 – 3300 м. без осложнений с получением ствола номинального диаметра.

Буровой раствор, содержащий модифицированный стиромаль, рекомендуется для бурения интервалов скважин, сложенных крепкими породами, где требуются небольшие плотности и приемлемые показатели фильтрации ($5 - 8 \text{ см}^3/30 \text{ минут}$).

Буровой мастер Туймазинского УБР И.И. Саматов

Начальник отдела буровых растворов ОАО «Азимут» А.Г. Нигматуллина

Заведующая лабораторией буровых растворов ОАО «Азимут» С.В. Мартынова

зав.кадр ПЭ А.А. Агафонов