

МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО СПЕЦИАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ

СССР

МОСКОВСКИЙ ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ ИНСТИТУТ
НЕФТЕХИМИЧЕСКОЙ И ГАЗОВОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ ИМ. Н.М. ГЛУБКИНА

на правах рукописи

И.А. Мухом

КУРСОВЫЕ РАСТВОРЫ НА УГЛЕВОДОРОДНОЙ ОСНОВЕ ДЛЯ
КУРЕНИЯ В ОСЛОБЖЕННЫХ УСЛОВИЯХ И ВОССТАНОВЛЕНИЯ
ПРОДУКТИВНЫХ ПЛАСТОВ

(Специальность № 25-315 - Разработка
и эксплуатация нефтяных, газовых и
теплоносительных месторождений)

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени
доктора технических наук

Москва - 1971

Забыли
Н.Х.Табаринский
19/5-71.

Работа выполнена в Московском институте нефтяной и газовой промышленности имени академика Н.М.Губкина на кафедре общей и неорганической химии

Официальные оппоненты:

1. Академик Н.А.Резиндер
2. Доктор технических наук, профессор Н.К.Гиматуллин
3. Доктор технических наук С.Ю. Куховицкий

Ведущая организация - Всесоюзный научно-исследовательский институт по креплению и бурению растворов (НИИКРеш), г.Краснодар.

Автореферат работы "....." 1971 г.
Наименование диссертации: 1971 г.
на заседании Совета по присуждению ученых степеней в области газонефтепромышленности и нефтестранспортных специальностей Московского института нефтяной и газовой промышленности (МИНУ и ГИ). Ленинский проспект, 65.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке МИНУ и ГИ.

Уважаемый товарищ
просим Вас принять участие в обсуждении диссертации или прислать свой письменный отзыв в двух экземплярах, заверенный гербовой печатью Вашего учреждения, по адресу: Москва, В-296, Ленинский проспект 65, МИНУ и ГИ, Ученый Совет по газонефтепромышленности и нефтестранспортным специальностям.

Ученый секретарь Совета,
доктор

Н.М.Соловьев

Перестройка топливного баланса страны определила высокие темпы развития нефтяной и газовой промышленности.

К концу пятилетия ежегодная добыча нефти достигнет 500 млн.т, а годовой прирост составит не менее 25-30 млн.тонн. Для выполнения поставленной задачи потребуются значительное увеличение объемов бурения. Резкого повышения эффективности буровых работ и производительности труда в бурении можно добиться путем значительного сокращения различного рода осложнений.

Наибольшее число осложнений и тяжелых аварий связано с разбуриванием неустойчивых глинистых пород и мощных хамогенных отложений. Обвалы и сходы отенок скважины, образование каверн и сужение ствола, прихваты бурового инструмента, поглощение бурового раствора, ухудшение его качества под действием электролитов и высоких температур сильно замедляют и удорожают бурение.

Борьба с осложнениями в бурении представляет сложную научно-техническую проблему для решения которой большое значение имеют работы П.А.Резиндера, Б.В.Барагина, К.Ф.Литача, В.С.Баранова, Р.И.Шенко, Л.А. Шрейнера, Ф.Д.Омчаренко, Н.И.Круглицкого, С.Н.Ятрова, С.Ю.Куховицкого, И.Б.Аделя, А.И. Киссария, В.Г.Кистере, Н.И.Диксеса, А.И.Пенькова и др.

Решение этой проблемы усугубляется большим многообразием условий бурения и отсутствием достаточно полной информации об особенностях состава, физико-механических и физико-химических свойств разбуриваемых пород. В процессе бурения породы, слагающие стенки скважины, испытывают высокие напряжения в результате проявления горного давления и изменяют свои свойства под действием буровых растворов.

В целях предупреждения осложнений буровые растворы на водной основе обрабатывают защитными коллоидами и электролитами, регулируя водоотдачу и реологические свойства. Обработка буровых растворов реагентами, активно взаимодействующими с неустойчивыми

глинистыми породами (известь, силикат натрия, поверхностно-активные вещества), позволяет несколько уменьшить интенсивность осложнений ствола скважины, но не предотвратить их полностью.

Увеличение влажности глинистых пород при взаимодействии с фильтрами буровых растворов на водной основе всегда приводит к понижению их прочности. Наблюдать увеличения влажности глинистых пород и перехода их в неустойчивое состояние можно применением для промывки скважины буровых растворов на углеводородной основе, к которым сильно возрос после того, как были разработаны методы регулирования технологических свойств и доказана высокая эффективность их применения для заканчивания скважин.

Вскрытие продуктивных пластов бурением с промывкой буровыми растворами на водной основе всегда связано со значительным ухудшением проницаемости приствольной зоны продуктивного пласта. Это влечет за собой необходимость большого объема работ по очистке приствольной зоны пласта и вызову притока нефти в скважину.

В конечном итоге скважины вступают в эксплуатацию с заниженными дебитами, нуждаются в частых ремонтах. На ее больших депрессиях на пласт быстро падает пластовое давление и снижается нефтеотдача пласта.

Основной причиной ухудшения проницаемости приствольной зоны продуктивного пласта служит ее обводнение. Предупреждение обводнения продуктивных пластов в процессе бурения является одним из основных условий улучшения совершенства скважины и повышения их продуктивности. Эта задача легче и лучше всего может быть решена применением для заканчивания скважины растворов на углеводородной основе.

Буровые растворы на углеводородной основе обладают

рядом специфических особенностей на свойственных традиционным глинистым растворам.

Для их приготовления используются сложные, многокомпонентные смеси полярных и неполярных соединений. Состав буровых растворов на углеводородной основе значительно сложнее, чем глинистых. Этим объясняется, что точные рецептуры буровых растворов на углеводородной основе, применяемых за рубежом, а также способы управления ими в процессе бурения до сих пор держатся в секрете.

Создание многокомпонентной, полидисперсной, агрегативно и кинетически устойчивой системы на углеводородной основе с регулируемыми в широких пределах "технологическими параметрами" являлось одной из задач настоящей работы. К этой задаче непосредственно примыкала разработка технологии приготовления и применения растворов на углеводородной основе в самых различных условиях.

Растворы на углеводородной основе являются специальными типами буровых растворов. Применение их целесообразно там, где бурение с промывкой глинистыми растворами мало эффективно или невозможно. В связи с этим возникла необходимость постановки исследований по влиянию буровых растворов на устойчивость горных пород и нефтепроницаемость. Цель этих исследований состояла в том, чтобы выработать научно-обоснованные требования к буровым растворам, в первую очередь, к растворам на углеводородной основе, предназначенным для бурения в осложненных условиях и вскрытия продуктивных пластов.

Глава I-ая Строения буровых растворов на углеводородной основе и принципы управления их свойствами.

Буровые растворы на углеводородной основе менее изучены, чем глинистые. Объем их применения пока невелик и широкому кругу буровиков они практически не известны.

В американской практике буровые растворы на углеводородной основе начали успешно применять с начала пятидесятых годов, все время совершенствуя рецептуры, технологию приготовления и расширяя объем и области применения. Исчерпывающие данные о составе и способах регулирования свойств буровых растворов на углеводородной основе, применяемых за рубежом, до сих пор отсутствуют.

Буровые растворы на углеводородной основе универсальны. Они обладают высокой стабильностью и позволяют простейшими средствами регулировать удельный вес, реологические и фильтрационные свойства. Основой углеводородных растворов служит олеогель, находящийся в состоянии обратной коагуляции. Для получения такого олеогеля предложены специальные битумы и асфальты, различные мыла насыщенных и ненасыщенных кислот, летучих, олеофильные глины, ламинарные сажи и т.д. В качестве дисперсионной среды буровых растворов на углеводородной основе используется нефть или продукты ее переработки не опасные в пожарном отношении и обладающие определенным составом. Многие материалы, предложенные в качестве компонентов буровых растворов на углеводородной основе, представляют собой сложные смеси веществ различных классов с неопределенным составом, многие дефицитны и недоступны. Из большого количества предлагавшихся рецептур буровых растворов на углеводородной основе, практическое применение получили лишь немногие. Главный недостаток, большинства применявшихся в пятидесятых годах буровых растворов на углеводородной основе, заключался в их недостаточной стабильности при высоких температурах и повышенной чувствительности к воде.

Перед автором была поставлена задача разработать рецептуры растворов на углеводородной основе на базе недефицитного сырья, выпускаемого отечественной промышленностью. Работа была начата в 1953 году под руководством проф. К.Ф. Жигачева.

Важнейшей составной частью буровых растворов на углеводородной основе являются асфальто-смолистые вещества и различные мыла. Источником асфальто-смолистых веществ могут служить тяжелые смолистые нефти и продукты окисления нефтяных остатков-битумы.

Нефти сильно различаются по составу и свойствам в том числе и по состоянию в них асфальто-смолистых веществ. Большинство нефтей является каленовскими жидкостями. Регулирование структурно-механических свойств нефтей может быть достигнуто добавками в них различных мыл, что позволяет получить высококачественные инвертные эмульсии, но не безводный раствор.

В большинстве рецептур растворов на углеводородной основе используются окисленные битумы определенного состава и дисперсионные дестилляты. Анализ большого количества образцов битумов, полученных с различных нефтеперерабатывающих заводов и приготовленных в лабораторных условиях, показал, что они сильно различаются по составу и способности давать коллоидно-дисперсионные растворы.

Состав и коллоидно-химические свойства битумов зависят от природы сырья и условий его окисления. Битумы с высокой структурообразующей способностью можно получить из гудронов прямойгонки окислением в кубе периодического действия при температуре 270-290°C. Отношение асфальтенов и смол в таких битумах должно быть не меньше 2,5 : 1, а температура размягчения не ниже 120°C.

Окисленные битумы, полученные в жестких температурных условиях, содержат сравнительно небольшое количество мыльных веществ, поэтому основными структурообразующими компонентами таких битумов являются асфальтены. Состав асфальтенов, степень их ассоциации в растворах, определяются содержанием в дисперсионной среде ароматических и парафиновых углеводородов, а также соотношением асфальтенов и смол. Ароматические углеводороды и смолы

пантезируют асфальтены, а парафины вызывают их коагуляцию. Состояние асфальтенов в растворе зависит также от их концентрации и температуры. С повышением температуры подавляются процессы коагуляционного структурообразования. При температурах выше 80°C битумные растворы представляют собой наструктурированные ньютоновские жидкости.

Окисленные битумы из остатков парафиновых нефтей, полученные при температуре 250°C бескомпрессорным методом, обладают хорошей структурообразующей способностью, если отношение асфальтены + смолы к асфалу больше 1,4. При невысоком содержании асфальтенов они содержат значительное количество омыленных смол.

Битумы, полученные окислением крекинг-гудронов, не дают структурированных растворов.

Структура, образуемая асфальтенами, тиксотропно обратима. В начальный период наблюдается лишь изменение вязкости системы и после нескольких часов покоя возникает объемная коагуляционная структура, тиксотропно упрочняющаяся во времени. Максимальную прочность коагуляционная структура приобретает через 2-3 суток. Регулировать скорость коагуляционного структурообразования в битумных растворах можно изменением концентрации окисленного битума и составе дисперсионной среды, а также изменением полярности омыленных компонентов битума. Содержание битума в растворе может колебаться от 8 до 25 %. Дальнейшее повышение концентрации битума приводит к чрезмерному повышению вязкости и максимального статического напряжения сдвига.

Изменяя соотношение ароматических и парафиновых углеводородов в дисперсионной среде, можно ускорить или замедлить коагуляционное структурообразование и получить систему с удовлетворительными технологическими свойствами.

Изменение концентрации битума и состава дисперсионной среды позволяет направленно регулировать реологические и фильтрационные свойства базового раствора в сравнительно узком интервале температур. При низких температурах вязкость и прочность структуры битумных растворов чрезмерно высоки, а при температуре выше $80-100^{\circ}\text{C}$ гелеобразование отсутствует.

Введение примочек в битумный раствор существенно изменяет структурно-механические свойства вследствие перехода в коллоидно-дисперсное состояние омыленных смол, концентрирующихся на поверхности раздела фаз. Целочные растворы битумов легко утисляются и сохраняют удовлетворительные технологические свойства. Растворы недостаточно стабильны при температурах выше 100°C и имеют повышенную чувствительность к воде. При температурах выше 100°C способность асфальтенов и омыленных смол к ассоциации резко снижается, усиливается десорбция полярных компонентов битума с поверхности утяжеляющего материала. Попадание в раствор воды сопровождается гидратацией поверхности утяжелятеля и его флокуляцией.

Интенсивность коагуляционных процессов зависит от состояния поверхности раздела фаз и объема заполнения системы дисперсионной фазой. При высоком уровне стабилизации частиц дисперсионной фазы, когда межфазное натяжение не велико а поверхность твердой фазы имеет высокое сродство к дисперсионной среде, дисперсионная система сохраняет агрегативную устойчивость при значительном объеме заполнения дисперсионной фазой. Структурно-механические и вязкостные свойства таких систем регулируются в широких пределах изменением объема заполнения. Технологические свойства битумных растворов можно направленно регулировать добавками тонкодисперсных, активных наполнителей — сажи, олеофильных глины, известня.

Активная сажа имеет высокую удельную поверхность. Сродство

сажи и углеводородной дисперсионной среде обеспечивается модификацией поверхности путем окисления или обработки поверхности активными веществами. Недостаток растворов, структурированных сажей — высокая загрязняющая способность.

Олеофильные глины, получаемые обработкой аминами тонкодисперсных суспензий бентонита, хорошо диспергируются в углеводородных жидкостях, образуя структурированные растворы при содержании глины более 5%.

При отсутствии в дисперсионной среде асфальто-смолистых веществ дисперсия олеофильной глины в углеводородной жидкости негематропна и обладает достаточно большой фильтруемостью. Введение в суспензию олеофильного бентонита 8-10 % окисленного битума сообщает ей тиксотропные свойства и снижает фильтруемость до нуля. Аналогичные результаты можно получить несколько в качестве дисперсионной среды смолистые тяжелые нефти. Адсорбция асфальто-смолистых веществ битум или нефти на модифицированной аминами поверхности глинистых частиц приводит к образованию мажфазного слоя, размеры которого зависят от интенсивности движения частиц, т.е. от интенсивности механического воздействия и температуры. Структурно-механические свойства мажфазного слоя определяются ассоциированностью в нем асфальто-смолистых веществ. Поскольку концентрация асфальто-смолистых веществ в мажфазном слое значительно выше, чем в дисперсионной среде, способность к тиксотропному упрочению структуры мажфазного слоя сохраняется при более высоких температурах.

Структурированные олеофильной глиной битумные растворы или смолистая нефть обладают высокой удерживающей способностью в отношении утяжелителя и остаются стабильными при температурах выше 250°C. Олеофильные глины за рубежом в небольших количествах вводят в инвертные эмульсии для повышения их термостойкости. Широкого применения они пока не получили из-за высокой стоимости и ограниченности производства.

Наиболее доступным активным наполнителем может служить известь. Образуемая при гашении извести пушонка, представляет собой материал активно взаимодействующий с омыленными полярными компонентами битума. Омыленные продукты устойчиво гидрофобизуют поверхность извести, снижают мажфазное натяжение и способствуют равномерному распределению её в объеме системы. Известь более грубодисперсный материал, чем сажа или олеофильный бентонит. Расход для получения заданных структурно-механических свойств в несколько раз выше. В зависимости от качества извести, содержания в ней гидроксидов кальция и ее дисперсности, расход ее для получения стабильного в широком интервале температур базового раствора может составлять 20-30 %.

Известково-битумный раствор обладает нулевой фильтрацией. Вязкостные и структурно-механические свойства раствора регулируются в широких пределах изменением концентрации битума, состава дисперсионной среды и степени объемного заполнения системы дисперсной фазой. Базовый раствор легко утяжеляется сухими утяжелителями (известняк, барит, гематит). Удельный вес можно регулировать в пределах от 1,0 до 2,5 г/см³. Утяжеленные растворы обладают хорошей стабильностью при высоких температурах, если объемное заполнение системы твердой фазой составляет 80-40 %. Чем выше удельный вес раствора, тем больше должно быть объемное заполнение системы твердой фазой, так как дисперсность утяжелителя меньше, чем у извести.

Недостатком высокоутяжеленных растворов является их повышенная чувствительность к воде, особенно при высоких температурах. Обводнение растворов сопровождается вытеснением водой с поверхности утяжелителя асфальто-смолистых веществ.

Увеличение мажфазного натяжения в результате гидратации поверхности утяжелителя может привести к его флокуляции, образованию неустойчивой эмульсии и потере стабильности. Момент начала

флокуляции сопровождается резким повышением вязкости системы.² Применение для утяжеления сульфидных утяжелителей с гидрофобной поверхностью не устраняет полностью опасность флокуляции.

В реальных буровых растворах всегда содержится более или менее значительное количество тонкодисперсных гидрофильных пород, прежде всего глинистых. Для предупреждения флокуляции в системе должны содержаться поверхностно-активные вещества, понижающие межфазное натяжение на границах раздела фаз Т/В и В/В. Устойчивая гидрофобизация поверхности твердой фазы может быть достигнута при хемосорбции поверхностно-активных веществ.³

Карбонаты и сульфаты щелочноземельных металлов, имеющие ионную кристаллическую решетку, химически сорбируют аннонсоактивные вещества — карбоновые кислоты, алифатические сульфаты и алкиларилсульфонаты.⁴

В присутствии извести и аннонсоактивных ПАВ обеспечивается также устойчивая гидрофобизация глинистых материалов.⁵

Утяжеленные известково-битумные растворы, имеющие в своем составе устойчиво гидрофобизованную твердую фазу и некоторый избыток поверхностно-активных веществ в объеме жидкой фазы, мало изменяют свои свойства при попадании в них воды различной минерализации. Они могут принять строго определенный объем воды, образуя устойчивую инвертную эмульсию, обладающую всеми положительными свойствами растворов на углеводородной основе, пригодную для бурения в тех же условиях, что и безводный раствор. Избыток воды отделяется и может быть легко удален. Это обеспечивает возможность многократного использования одного и того же раствора.⁶

Особенность известково-битумных растворов в том, что их реологические и фильтрационные свойства определяются как состоянием асфальто-смолистых веществ в объеме жидкой фазы, так и в адсорбционном слое на поверхности твердой фазы. До температуры

100-120°C растворы устойчивы в большом диапазоне объемного заполнения системы твердой фазой. Выше этой температуры, соответствующей переходу асфальтенов в объемной фазе из состояния тиксотропно обратимого геля в состояние золя, устойчивости системы определяется состоянием асфальто-смолистых веществ в адсорбционном слое и объемом заполнения системы твердой фазой. С повышением температуры наблюдается снижение вязкости растворов и максимального статического напряжения сдвига. При этом скорость структурообразования сильно возрастает. Растворы на углеводородной основе при высоких температурах по структурно-механическим свойствам близки к глинистым. Несмотря на небольшую вязкость при низких температурах растворы сохраняют хорошую стабильность во время большой скорости коагуляционного структурообразования. Вспадения утяжелителя не наблюдается даже при автоклавировании в течение нескольких суток.

Приготовление известково-битумного раствора в промышленных условиях из исходных компонентов может быть легко осуществлено при наличии мелкого гранулированного окисленного битума. Путем механического диспергирования легко получить тонкодисперсный порошок, если температура размягчения битума по методу "Кольцо и шар" не ниже 135°C, а пенетрация не выше 5.

При помоле битума целесообразно в качестве товарной продукции выпускать тонкодисперсный порошок битума в композиции с активными наполнителями — известью и утяжелителем. Такие порошки не слеживаются при длительном хранении. При наличии тонкодисперсного известково-битумного порошка для приготовления раствора в промышленных условиях применимы любые смесительные машины, предназначенные для получения глинистых растворов из глинопорошков. Процесс сводится к смешиванию известково-битумного порошка с жидким топливом, предварительно обработанным небольшим количеством нефтеразтворимого ПАВ, например, сульфолоном.

Структурированные дисперсные системы на углеводородной основе могут быть получены загущением дисперсионной среды мылами. Мыла являются типичными сесмиколлоидными и их состояние в растворе определяется концентрацией, составом дисперсионной среды и температурой. Изменяя природу мыл по катиону и аниону, концентрацию их в растворе и состав дисперсионной среды, можно в заданном направлении изменять свойства углеводородных дисперсий. В отличие от типичных коагуляционных структур, образуемых асфальтенами, мыла могут давать как конденсационные, так и дисперсионные структуры. Первые необратимо разрушаются при механическом воздействии и не восстанавливаются, вторые относятся к обратным, но тиксотропное упрочнение во времени для них не характерно.

Прочность мыльных структур может быть сильно повышена небольшими добавками низкомолекулярных карбоновых кислот или нефтяных смол, оказывающих пенетрирующее действие на мыльные олеогели. В присутствии асфальто-смолистых веществ, находящихся в коллоидно-дисперсном состоянии, мыльный олеогель приобретает тиксотропные свойства. Мыльный олеогель с тиксотропными свойствами можно получить на базе смолистых нефтей или битумных растворов в дистиллятных дестиллятах.

Такие системы обладают достаточной удерживающей способностью в отношении утяжелителя и нулевой фильтрацией. Вязкость и структурно-механические свойства можно регулировать в широких пределах. Мыла активно взаимодействуют с твердой фазой, гидрофобизуя её поверхность. При длительном механическом воздействии на суспензии, приготовленные на основе тиксотропного мыльного олеогеля, наблюдается постепенное уменьшение прочности структуры олеогеля вплоть до полного её разрушения. Суспензии на основе мыльного олеогеля тиксоустойчивы. При недостаточном объеме заполнения системы твердой фазой происходит гидрофобная

флокуляция утяжелителя, инициируемая мылами и выпадение его в плотный осадок. Вместе с утяжелителем осаждаются практически все мыло и коллоидно-дисперсные асфальто-смолистые вещества.

Это явление послужило причиной многих неудач в процессе бурения с промывкой растворами на углеводородной основе. Вода пенетрирует в кувелированный утяжелитель.

На основе смолистых нефтей соляро-битумных и соляро-мазутных растворов, загущенных мылами, легко получить высоко стабильные бронированные инвертные эмульсии с нулевой фильтрацией. Удельный вес, вязкость и структурно-механические свойства эмульсий можно регулировать в широких пределах введением модифицирующего ПАВ утяжелителя, регулируя объемное заполнение системы дисперсионной фазой, изменяя концентрацию мыла.

Для стабилизации эмульсий были испытаны натриевые и кальциевые мыла окисленного петроматума, окисленного парафина, различные фракции синтетических кислот, нефтяные кислоты, талловое масло, различные кубовые остатки, омыстохи. Для омыления применяли растворы каустической соды или известковое молоко. Раствором щелочи легко при обычной температуре омылились как свободные кислоты, так и их эфиры.

Однако, натриевые мыла обладают меньшей стабилизирующей способностью, чем кальциевые. Применение в качестве дисперсионной фазы инвертированных вод с высоким содержанием солей кальция способствует повышению устойчивости инвертных эмульсий, так как в результате ионного обмена натриевые мыла частично переходят в кальциевые. Наибольшей устойчивостью обладают эмульсии, стабилизированные кальциевыми мылами синтетических жирных кислот, в молекулах которых содержится более десяти атомов углерода. Синтетические жирные кислоты, растворенные в смолистой нефти или в соляро-битумном растворе, легко омылились при обычной температуре известковым молоком, если оно было в большом избытке.

Образующиеся при этом основные лахмидные мыла прочно связаны с поверхностью частичек извести. Гидрофобизованные частички извести являются эффективными стабилизаторами инвертной эмульсии, сохраняющей стабильность при температурах выше 150°C . Дисперсная фаза эмульсии представлена водой различной минерализации, твердыми частицами утяжелителей и взбуренной породы. Обязательным условием устойчивости эмульсии является вязкое межфазное натяжение В/Н и Т/Н. Это достигается обработкой эмульсии антропоактивными веществами типа алкилсульфонатов или алкилсульфатов. Поверхностноактивные вещества пластифицируют структуру мыльного олеогеля и устойчиво гидрофобизуют поверхность твердой фазы. В инвертных эмульсиях антропоактивные ПАВ выполняют роль пластификаторов вязкости, а мыла в комбинации с асфальто-смолистыми веществами - регуляторов структурно-механических и фильтрационных свойств.

Гидрофобизацию утяжелителя целесообразно осуществлять водными или углеводородными растворами ПАВ перед его вводом в загущенный базовый раствор. В маслянистой среде гидрофобизация проходит значительно быстрее и эффективнее, так как поверхностно-активные вещества концентрируются на поверхности утяжелителя. Для утяжеления инвертных эмульсий пригодны стандартные утяжелители сухого или мокрого помола.

Оптимальное соотношение в эмульсии водной и углеводородной фаз составляет 1:1 - 1:2. Чем выше удельный вес инвертной эмульсии, тем меньше в ней должно быть воды.

Инвертные эмульсии являются более технологичным типом бурового раствора, чем безводные растворы на углеводородной основе. В процессе бурения они не требуют специальных мер защиты, более экономичны.

Однако, потенциальные возможности безводных растворов на углеводородной основе выше, чем у инвертных эмульсий.

Буровые растворы на углеводородной основе по реологическим и фильтрационным свойствам отличаются от глинистых растворов на водной основе. Течение растворов на углеводородной основе и глинистых растворов как похидисперсных, структурированных систем, удовлетворительно описывается уравнением Певдова-Бинггана. Вязкость дисперсионной среды растворов на углеводородной основе в несколько раз выше вязкости воды и поэтому основное сопротивление движению углеводородных растворов составляет вязкостная компонента $\eta_{пл}$, а не структурная τ_0 , как у глинистых растворов. При больших градиентах скорости сдвига растворы на углеводородной основе создают несколько большее сопротивление, чем глинистые. При прочих равных условиях потеря напора при перекачке по трубах для растворов на углеводородной основе больше, чем для глинистых. Однако, при движении с малой скоростью, например, по желобам, углеводородные растворы более подвижны, чем глинистые и должны лучше очищаться от взбуренной породы.

С повышением температуры эффективная вязкость глинистых растворов сначала падает, а затем увеличивается. Пластическая вязкость при этом изменяется мало и характер изменения эффективной вязкости в зависимости от температуры определяется интенсивностью коагуляционных процессов, что характеризуется изменением структурной компоненты τ_0 .

Для дисперсионной среды растворов на углеводородной основе характерно сильное понижение вязкости с повышением температуры. Прочность коагуляционных контактов с повышением температуры не увеличивается, а уменьшается. Поэтому для растворов на углеводородной основе с повышением температуры наблюдается значительное снижение $\eta_{пл}$ и τ_0 .

Эффективная вязкость растворов на углеводородной основе с повышением температуры всегда уменьшается.

Отличительной особенностью буровых растворов на углеводородной основе, безводных и эмульсионных, является их чрезвычайно низкая фильтрация. При температурах до 100°C известково-битуминные растворы практически не отфильтровывают дисперсионную среду в статических условиях, а в динамических условиях отфильтровывают за 30 минут 3-4 мл. Даже при температуре 200°C фильтрация в статических условиях составляет 5-6 мл, а в динамических - 20-25 мл за 30 минут при перепаде давления 20 атм.

Инвертные эмульсии в стандартных условиях также не отфильтровывают дисперсионную среду. С повышением температуры инвертные эмульсии отфильтровывают только углеводородную жидкость. Вода в инвертных эмульсиях блокирована структурированными межфазными пленками и не предельно стабилизированными эмульсиями не отфильтровывается до тех пор, пока эмульсия сохраняет устойчивость. Из эмульсий, полученных на основе известково-битуминных растворов, вода не отфильтровывается при температурах выше 150°C . Эмульсии на основе загущенных мазей нефтей не отфильтровывают воду при температурах до 130°C .

Глава II. Влияние буровых растворов на устойчивость глинистых и хемогенных пород.

Анализ бурения глубоких скважин, характеризующихся наличием в разрезе мощных глинистых отложений, солей, высоких давлений и температур показывает, что с ростом глубины снижается скорость углубления скважины и возрастает количество осложнений. В базисное время непрерывно сокращается время механического бурения и увеличивается затраты времени на вспомогательные работы, главным образом, связанные с глинозакреплением. Необходимость частых об-

высоких температур и болевой агрессии, сильно замедляет темп углубления скважины. Значительный интервал отвода скважины в течение продолжительного времени находился открытым, что способствовало возникновению различных ослаблений, связанных с переходом пород, слогающих стенки скважины, в неустойчивое состояние.

Напряженное состояние пород на стенках скважины отличается от состояния пород в горном массиве.

Работами Динякина А.М., Лехниченко С.Г. доказано, что наибольшее тангенциальное напряжение возникает непосредственно на стенках скважины. Разрушение пород на стенках происходит в тот момент, когда величина действующих напряжений превышает предел прочности пород.

Работами Брейнера Л.А. с сотрудниками показано, что прочность глинистых глин зависит от их минералогического состава и влажности. Влажность глин с глубиной их залегания уменьшается, а их прочность соответственно увеличивается. Прочность глин, с естественной для глубины их залегания влажностью, достаточна чтобы противостоять возникающим при проводке скважины напряжениям. Разрушение стенок скважины, как правило, происходит не сразу после образования скважины, а спустя некоторое время.

Причиной перехода стенок скважины в неустойчивое состояние является увеличение влажности глинистых пород в результате взаимодействия с буровым раствором. Увеличение влажности приводит к снижению прочности и увеличению способности глинистых пород к пластическому течению. Релаксация напряжений, возникающих при проводке скважины, в случае хорошо набухающих глин проявляется в виде пластического течения гидратированной глин в отвод скважины. В случае мало набухающих глинистых сланцев снижение прочности в результате повышенной влажности приводит к хрупкому разрушению, происходящему в виде осыпей стенок скважины и образования обвалов породы.

Исследования, выполненные на искусственно приготовленных образцах из различных глин, показали, что все растворы на водной основе, независимо от способов их химической обработки, снижают прочность глин. Однако, время, в течение которого глинистые образцы сохраняют устойчивость, находится в зависимости от типа химической обработки глинистого раствора и менее всего связано с его водоотдачей, измеренной в стандартных условиях или в динамике при температуре опыта через бумажный фильтр.

Специальными опытами показано, что скорость капиллярной пропитки спрессованных глин, находящихся в объемно-напряженном состоянии, зависит от природы реагентов, применяемых для снижения водоотдачи глинистых растворов. Обработка глинистых растворов гуминовыми или лигносульфонатными реагентами не снижает скорость капиллярной пропитки глин по сравнению с необработанным глинистым раствором.

Гидрофобизирующие реагенты, хлористый кальций и известь, увеличивают, а высокомолекулярные реагенты - понизители водоотдачи и сильно замедляют скорость капиллярной пропитки глинистых образцов.

Период устойчивого состояния образцов находится в зависимости от типа химической обработки глинистых растворов, но не от их водоотдачи.

Обеспечить длительную устойчивость глинистых пород, находящихся в объемно-напряженном состоянии можно двумя путями, сохраняя естественную влажность или изменив природу глинистых пород таким образом, чтобы повышение влажности не приводило к уменьшению прочности, т.е. применяя для промывки скважины буровые растворы, обладающие крепящим действием.

Крепящим действием на увеличенные глинистые породы обладают силикатные, аллоустовые, хлоридные и бариевые растворы. Повышение прочности глин происходит в результате образования гидри-

салинатов. Взаимодействие глинистых образцов, находящихся в ненагруженном состоянии, с фильтрами силикатных, известковых и серных растворов приводит к их закреплению. Однако, для этого через проницаемый образец необходимо профильтровать большой объем раствора.

В действительности, глубинные глины почти не проницаемы и находятся в состоянии всестороннего сжатия. Эксперимент показывает, что уплотненную, гидратированную глинистую породу можно рассматривать как полупроницаемую мембрану, пропускающую воду и задерживающую электролиты. Поэтому разупрочнение глинистых пород, вследствие повышения влажности, всегда предшествует их закреплению. Практика этот вывод подтверждает. Промывка силикатными, известковыми и хлоркальциевыми глинистыми растворами улучшает условия бурения, но не предупреждает разрушения стенок скважины.

Проводка скважины через горный массив приводит не только к концентрации напряжений на стенках скважины, но и к нарушению равновесия гидратированных глинистых пород. До проведения скважины расклинивающее давление, создаваемое гидратными оболочками глинистых частиц, уравновешивалось эффективной силой сжатия $P_x - P_0$ (P_x - горное давление, P_0 - давление пластовой жидкости). Поступление воды в глину будет идти до тех пор, пока не установится новое равновесие, соответствующее действующим сжимающим напряжениям. Повышение гидростатического давления в скважине способствует не только более равномерному распределению напряжений в приствольной зоне, но и уменьшает равновесную влажность глинистых пород при условии, если вода непосредственно с глинистой породой не контактирует.

Причиной поступления воды в глинистую породу может быть осмос, если ионная сила пластовой воды ниже, чем у бурового раствора. Имея полупроницаемую мембрану на стенке скважины, можно регу-

лировать влажность глинистых пород изменяя осмотическое давление бурового раствора. Для растворов на углеводородной основе, вода которых непосредственно не контактирует с глиной, силы поверхностной гидратации можно уравновесить осмотическими. Для этого достаточно удовлетворить условие:

$$\pi = P_x - P_0 \quad (1)$$

(π - осмотическое давление)

В случае систем на водной основе поступление воды в глинистый массив происходит в результате перепада гидравлического давления в скважине и пласте ΔP_2 . Поэтому при наличии на стенке скважины полупроницаемой мембраны, совершенство которой зависит от типа химической обработки глинистого раствора, обводнения глины не будет происходить, если удовлетворить условие:

$$\pi = P_x - P_0 + \Delta P_2 \quad (2)$$

Экспериментально доказано, что путем увеличения концентрации электролита в водном растворе, например хлористого магния, можно сильно замедлить или практически предотвратить увлажнение глины, находящейся в обычно-напряженном состоянии.

Чем выше осмотическое давление пластовой жидкости, чем больше влажность глины, тем труднее достигнуть условия (2) для буровых растворов на водной основе. Отсюда следует, что наибольшие трудности должны возникать при бурении сильно засоленных глинистых пород.

Обеспечить устойчивость засоленных глинистых пород можно применением для промывки безводных растворов на углеводородной основе или инвертных эмульсий с дисперсной фазой, представляющей насыщенными или пересыщенными водными растворами солей.

Большие трудности возникают при бурении мощных засоленных толщ, представляющих хорошо растворимые галогениды, особенно натрия и калия. Бурение с промывкой водными растворами сопровождается

ся образованием больших каверн в результате растворения солей, а в ряде случаев в виде сужения ствола скважины, которое обычно объясняют пластическим течением солей.

Растворение солей можно избежать, если для бурения использовать насыщенный в забойных условиях по отношению к данной соли рассол, соответствующего удельного веса. Это условие легко достигнимо для чистого галита, растворимость которого с повышением температуры изменяется незначительно.

Обработывая буровой раствор небольшим количеством аноно-активных веществ, детергентов (ДД-РАС, сульфонов) можно повысить устойчивость пересыщенных растворов хлористого натрия и затормозить рост кристаллов. Промывка скважины структурированными буровыми растворами на основе пересыщенного или насыщенного раствора хлористого натрия позволяет избежать образования каверн в однородном галите.

Этим не устраняется растворение калийно-магниевых солей и заглиненого галита. Растворение заглиненого галита протекает с большей скоростью, чем чистого, что связано с предварительным диспергированием его на плоскостях напластований.

Избежать образования больших каверн в интервале залегания калийно-магниевых солей, применяя для промывки насыщенные растворы хлорида магния, практически очень трудно или невозможно при большой разности температур или при наличии в солях глинистых включений. Растворимость хлоридов калия и магния сильно возрастает с повышением температуры. Чем больше разность температур забоя и поверхности, тем большую степень пересыщения по калийно-магниевым солям должен иметь буровой раствор, тем труднее затормозить кристаллизацию из него солей.

Наиболее благоприятные условия при бурении мощных соленосных отложений, включающих хорошо растворимые калийно-магниевые соли и перемешанные галиты, могут быть созданы при бурении с промыв-

кой безводными растворами на углеводородной основе или импортными эмульсиями с дисперсной фазой, подстаиваемой ионизированными или пересыщенными растворами разбуриваемых солей.

Удельный вес бурового раствора должен иметь такое значение, чтобы величина действующих напряжений пристволенной зоны скважины была меньше предела текучести солей. Экспериментально показано, что предел текучести солей с повышением температуры уменьшается, а скорость пластического течения при постоянном напряжении линейно возрастает. Однако, прочностные свойства солей, в том числе и заглиненованных, при отсутствии взаимодействия с буровыми растворами оказываются достаточно высокими, исключаящими их пластическое течение при нормальном для рассматриваемых глубин удельном весе бурового раствора.

Картина пластического течения солей, в частности галита, часто наблюдаемая при бурении соляных толщ, в большинстве случаев связана с течением засоленных глин, переходящих в неустойчивое состояние в результате увлажнения фильтратом бурового раствора.

Глава II. Влияние буровых растворов на нефте-проницаемость продуктивных пластов.

Основной причиной снижения проницаемости призабойной зоны продуктивных пластов при заканчивании скважины с промывкой растворами на водной основе является поступление в пласт воды, которая оттесняет нефть от скважины вглубь пласта и создает водный блок, затрудняющий приток нефти в скважину. Вода в пласте удерживается более или менее прочно в зависимости от степени ее минерализации и поверхностной активности в результате проявления капиллярного эффекта, образования устойчивых водонефтяных эмульсий, набухания содержащихся в пласте глинистых минералов. Поступление воды в пласт может привести к образованию в порах осадков. Повышение проницаемости призабойной зоны приводит к повышению затрат на освоение

*Зеленый
мел*

снижения и снижения их продуктивности. Отрицательное воздействие бурового раствора на пласт определяется как "интенсивностью" снижения проницаемости, которую можно выразить коэффициентом β , показывающим отношение нефтепроницаемости обводненной пласте к его исходной проницаемости, так и размерами обводненной зоны. Последнее является определяющим, так как коэффициент β зависит от скорости движения нефти и пропорционален \sqrt{V} .

Относительная нефтепроницаемость обводненной зоны интенсивно снижается по мере удаления от скважины. Чем больше размер обводненной зоны, тем больше общее понижение проницаемости, тем труднее вызвать приток нефти в скважину.

Поэтому для вскрытия продуктивных пластов наименее пригодными являются буровые растворы с высокой фильтрацией, в том числе и водные растворы ПАВ, так как величина зоны с пониженной проницаемостью в этом случае будет особенно велика и производительность скважины, если она будет освоена, может составлять десятую долю того, что она могла бы дать при отсутствии зоны с пониженной проницаемостью.

В связи с этим заканчивание скважины всегда надо производить растворами с минимальной водоудерживающей способностью, чтобы размер обводненной зоны был как можно меньше.

В целях сохранения естественной нефтепроницаемости необходимо предупредить обводнение призабойной зоны продуктивного пласта. Такую возможность дают растворы на углеводородной основе, фильтрующиеся в пласт ограниченное количество неструктурированной углеводородной жидкости, содержащей значительные количества асфальтенов, чем пластовая нефть. Исследованиями различных растворов на нефтяной основе на нефтепроницаемость кернов показаны, что только практически безводные растворы на известково-битумной основе различной степени утяжеления не снижают проницаемо-

сти кернов в широком интервале температур. Что касается остальных типов растворов на нефтяной основе, особенно инвертированных эмульсий, даже если они и не отфильтровывают воду через бумажный фильтр в статических и динамических условиях в заданном интервале температур, то все они в той или иной степени снижают проницаемость.

Однако, в отличие от буровых растворов на водной основе, размер зоны с пониженной проницаемостью в случае инвертированных эмульсий будет значительно меньше и поэтому мало отразится на продуктивности скважины. Устойчивые к обращению фаз с ограниченной фильтрацией инвертированные эмульсии получили широкое применение в георубежной практике бурения для заканчивания скважин.

Применение известково-битумных растворов и инвертированных эмульсий для заканчивания скважины на промыслах Башкирии показало, что они позволяют резко сократить время на освоение скважины и кратно увеличить их производительность (в 2-5 раз) по сравнению со скважинами, законченными с глинистыми растворами.

Широкое применение растворов на углеводородной основе может дать большой экономический эффект особенно при бурении глубоких скважин, вскрывающих мощные хемогенные отложения с наличием в разрезе хорошо растворимых солей и засоленных неустойчивых глин при бурении высокогидрофильных и осыпавшихся глинистых пород, а также при заканчивании скважин.

Особое значение растворы на углеводородной основе имеют для вскрытия трещиноватых и трещинно-поровых коллекторов, когда поступление в пласты трещинным глинистого раствора может привести к полной потере проницаемости. Вследствие потери дисперсионной среды на счет фильтрации в поры пласта усиливается прочность коагуляционных структур, а при высоких температурах многие растворы, в частности известковые, вообще способны затвердевать, вследствие образования гидросиликатов.

Особенностью растворов на углеводородной основе, прежде всего безводных, является то, что они могут быть получены с необходимым значением максимальной прочности структуры. Увеличение прочности структуры углеводородного раствора происходит при разбавлении системы пластовой нефтью. Этим обеспечивается довольно легкое вытеснение растворов при создании депрессий на пласте.

Важным преимуществом растворов на углеводородной основе перед растворами на водной основе является высокая смазочная способность, меньшая абразивность и хорошие защитные свойства и отношении коррозии бурового оборудования и труб. Последнее приобретает особое значение при бурении соленых отложений. Применение растворов на углеводородной основе позволяет значительно повысить стойкость долот, уменьшить износ труб и повысить длительность их службы. Практическое применение растворов на углеводородной основе при бурении в осложненных условиях и вскрытии продуктивных пластов показало их высокую экономическую эффективность. Так, только при бурении скважины № 55 Левинской площади в интервале от 3900 м до 4750 м было достигнуто увеличение в 4 раза коммерческой скорости, увеличена проходка на долото в среднем в 5 раз, время механического бурения составило 40% вместо 12-15% при бурении на той же площади в аналогичных условиях с промывкой глинистыми растворами. В процессе бурения раствор на углеводородной основе не требовал никакой дополнительной обработки. В результате экономия средств по интервалу бурения от 3900 до 4750 м составила 204 тыс. руб.

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

1. Разработаны системы буровых растворов на углеводородной основе на базе доступного сырья, технологии их приготовления и применения в различных условиях бурения.

2. Основой углеводородных растворов является олеогель в состоянии обратимой коагуляции. Такие олеогели могут служить растворы высокоокисленных битумов в диалкидных дистилатах с определенным химическим составом и смолистые нефти или битумные растворы, загущенные мылами. Реологические и фильтрационные свойства олеогелей регулируются изменением концентрации структурообразующих компонентов и их состоянием в системе. Последнее определяется состоянием дисперсионной среды и температурой.

3. Структурообразующими компонентами окисленных битумов являются асфальтены и смолистые смолы. Степень ассоциации асфальтенов зависит от соотношения в дисперсионной среде ароматических и парафиновых углеводородов, а также от соотношения асфальтенов и нейтральных смол в битуме. Полярность смол и степень их ассоциации можно изменить добавлением ионообменных реагентов.

4. Асфальто-смолистые вещества образуют только коагуляционные, тиксотропные структуры. Мыла, в зависимости от условий, дают конденсационные или дисперсионные структуры. Первые необратимо разрушаются при механическом воздействии, вторые восстанавливаются, но без тиксотропного упрочнения во времени. Мышьяк олеогели становятся тиксотропными в присутствии асфальто-смолистых веществ.

5. Суспензии на основе мыльного олеогеля тиксолабильны. При длительном механическом воздействии они необратимо разрушаются и наблюдается гидрофобная флокуляция твердой фазы. Предотвратить флокуляцию или реинтерпретировать флокулированный осадок можно добавлением воды, т.е. путем перевода системы в эмульсию второго

рода. На основе мыльного олеостея могут быть получены высококачественные эмульсионные буровые растворы.

6. Структурообразование в битумных растворах протекает медленно. В начальный момент происходит только увеличение вязкости системы. Структура во всем объеме системы образуется лишь после нескольких часов покоя. Максимальную прочность структура приобретает через 2-3 суток покоя.

7. Скорость структурообразования в олеостеях можно регулировать добавками активных тонкодисперсных твердых наполнителей (сажа, олеофильные глины, известь). Битумный раствор с добавкой активного наполнителя (извести) служит базой универсального бурового раствора - известково-битумного (ИБР).

8. Устойчивость утяжеленных растворов на углеводородной основе (базовых и эмульсионных) при высоких температурах и попадании в них воды может быть достигнута путем надежной гидрофобизации поверхности твердой фазы поверхностно-активными веществами. Хемсорбции ПАВ на поверхности твердой фазы снижает межфазное натяжение Т/Н. Одновременно ПАВ снижает межфазное натяжение В/Н и пластифицирует структуру нефтяных слоев.

9. На основе загущенных кальциевыми мылами смолистых нефтей, соляро-битумных и соляро-нафутных смесей можно получить устойчивые в широком интервале температур, высокопрочные пропранованные эмульсии с нулевой фильтрацией.

Бронированные известные эмульсии представляют собой универсальный тип бурового раствора на углеводородной основе для бурения в осложненных условиях и вскрытия продуктивных пластов.

10. Буровые растворы на углеводородной основе представляют собой структурированные, полидисперсные системы, течение которых удовлетворительно описывается уравнением Бингема.

С повышением температуры $\eta_{ам}$ и τ_0 для растворов на углеводородной основе закономерно снижаются, эффективная вязкость падает.

11. Растворы на углеводородной основе остаются стабильными при температурах выше 250°C. Фильтрация растворов имеет чрезвычайно низкое значение.

Свойства растворов практически не изменяются при введении в них различных электролитов.

12. Обеспечить длительную устойчивость глинистых пород на стенках скважины можно применением для бурения растворов необходимого удельного веса при сохранении естественной вязкости глинистых пород. Это легко обеспечить применением буровых растворов на углеводородной основе. Иногда этого можно достигнуть применением высокоинтеркалированных глинистых растворов, обладающих способностью образовывать полупроницаемые мембраны.

13. Скорость увлажнения глинистых пород фильтрацией глинистых растворов практически не связана с их водоотдачей. Известково, хлоркальциевые, бариевые и силикатные растворы не обладают критичным действием, так как проявляют критичного эффекта предшествует разупрочнению глины в результате их увлажнения. Присутствие минералообразующих компонентов в ингибированных растворах способствует замедлению процесса увлажнения глины в результате образования мало проницаемых мембран.

14. Наибольшие трудности при бурении с промывкой растворами на водной основе могут быть встречены в интервалах залегания засоленных глин и загрязненных пород. В первом случае осложнения могут быть в виде обвалов или известкового течения увлажненной глины, а во втором - в виде интенсивного кавернообразования.

Радикальным способом предупреждения осложнений в подобных случаях является применение для промывки базовых растворов

на углеводородной основе или инвертных эмульсий с сильно минерализованной дисперсной фазой.

15. Все буровые растворы на водной основе сильно понижают проницаемость призабойной зоны продуктивных пластов. Основной причиной снижения проницаемости является обводнение призабойной зоны.

Чем больше размер обводненной зоны, тем меньше будет её проницаемость, так как нефтепроницаемость обводненного пласта зависит от скорости движения нефти.

16. Наиболее качественное вскрытие продуктивных пластов может быть обеспечено применением для промывки известково-битумного или углеводородных растворов других типов, не отфильтровывающих в продуктивный пласт воду. Вскрытие поровых коллекторов с малым содержанием глинистых минералов может быть осуществлено высококачественными, с малой водоотдачей, обработанными ПАВ минерализованными глинистыми растворами.

Наибольший вред продуктивному пласту может быть нанесен применением для вскрытия воды, даже с добавками ПАВ, так как размер обводненной зоны при этом будет иметь неограниченные размеры.

17. Широкое применение растворов на углеводородной основе при бурении в осложненных условиях и для вскрытия продуктивных пластов может дать большой экономический эффект.

Вопросы, составляющие содержание диссертации, докладывались на ряде совещаний, в том числе на Межвузовском совещании (Москва, 1957 г.), Всесоюзных совещаниях по промысловым растворам (Баку, 1960, Краснодар, 1970), Всесоюзных совещаниях по применению ПАВ в нефтяной промышленности (Уфа, 1961, 1964), Украинской конференции по термостойким промысловым растворам и цементам (Синферополь, 1968, Черновцы, 1971), на Общей конференции МНХ и ГП (1967), на Сессиях научно-технического совета Министерства нефтедобывающей промышленности (Волгоград, 1965, Саратов 1968, Волгоград 1971), на межвузовской научно-технической конференции (Томск, 1967).

Основные вопросы, рассмотренные в диссертации, затрагивают в 85 работах, в том числе:

1. "Промысловые растворы на нефтяной основе". Нефт.хоз., 1956 (с К.Ф.Хигачем и И.Б.Ахмедовым).
2. "Опыт применения растворов на нефтяной основе при капитальном ремонте скважины". Аз.нефт.хоз., № 8, 1957. (с Гончаровым Н.Н.).
3. "Растворы на нефтяной основе". Сборник "Разведка и разработка нефтяных и газовых месторождений". Т.1, Москва, 1958. (с К.Ф.Хигачем и В.Н.Доминевым).
4. "Рецептуры растворов на нефтяной основе" там же.
5. "Физико-химические основы приготовления и применения растворов на нефтяной основе". Труды МНХ им. Губкина, 1957. (с К.Ф.Хигачем и В.Н.Доминевым).
6. "Опыт турбинного бурения с промывкой раствором на нефтяной основе". Новости нефтяной техники, № 2, 1966. (с Н.Н.Гончаровым и Н.М.Касьяновым).
7. "Опыт применения растворов на нефтяной основе для вскрытия газосодержащих пластов". Нефть и газ, № 5, 1969. (с А.Н.Яровым).

8. "Вязкостные свойства нефтяных коллоидных растворов".
ДАН СССР, т.130, № 3, 1960. (с К.Ф.Хигачем и Е.М.Касьяновым).
9. "Вязкостные свойства промывочных растворов на нефтяной основе". Нефть и газ, № 2, 1960, (с Н.М.Касьяновым).
10. "Влияние температуры на вязкостные свойства растворов на нефтяной основе". Нефть и газ, № 4, 1960.
(с Н.М.Касьяновым).
11. "Специфика обсаживания при бурении скважин в Туркмении". Труды МИНХ и ГП, 1961, (с В.Н.Леонидовым).
12. "К вопросу бурения скважин на нефть в геологически осложненных условиях Туркмении". Нефть и газ, № 12, 1961.
(с К.Ф.Хигачем и В.Н.Леонидовым).
13. "Влияние давления и температуры на взаимодействие промывочных жидкостей с глинистыми породами".
Нефть и газ, № 5, 1962 (с К.Ф.Хигачем и В.Н.Леонидовым).
14. "Усовершенствование методики исследования влияния промывочных жидкостей на прочностные свойства глинистых пород". Нефть и газ № 2, 1961. (с К.Ф.Хигачем и В.Н.Леонидовым).
15. "Влияние промывочных жидкостей на устойчивость набухающих глинистых пород". Нефть и газ, № 11, 1963.
(с В.А.Лопатиным).
16. "К вопросу об устойчивости глинистых пород при бурении глубоких скважин с высоким забойным давлением".
Нефть и газ, № 7, 1964, (с В.А.Лопатиным).
17. "Влияние гидравлического давления на устойчивость глинистых пород при бурении скважин".
Нефть и газ, № 6, 1964, (с В.А.Лопатиным).
18. "Анализ осложнений при бурении глубоких скважин в неустойчивых глинистых породах". Бурение, № 7, 1969 (с В.А.Лопатиным).

- тиным).
19. "Методы определения устойчивости глинистых пород при бурении глубоких скважин".
Труды Всесоюзного совещания по применению ПАВ в нефтяной промышленности. Уфа, 1966. (с В.А.Лопатиным)
20. "Усовершенствование методов оценки термостойкости глинистых растворов". Нефть, 1967. (с О.К.Ангелопуло).
21. "Фильтрация промывочных жидкостей и устойчивость пород стенок скважин". Туркм. фил. ВНИИ, вып. 8, 1965.
(с В.Н.Леонидовым).
22. "Промывочные жидкости на нефтяной основе для бурения глубоких скважин". Сборник, НТС по глубокому бурению, вып. 3, 1964.
23. "Исследование влияния промывочных жидкостей с добавками ПАВ и некоторых электролитов на качество вскрытия продуктивных пластов". Труды II Всесоюзного совещания по применению ПАВ в нефтяной промышленности, 1966.
(с К.Ф.Хигачем и К.Л.Минхайровым).
24. "Применение растворов на нефтяной основе при вскрытии продуктивных пластов". Бурение, № 5, 1963.
(с К.Л.Минхайровым и И.И.Казаковой).
25. "Бурение нефтяных скважин растворами на нефтяной основе". Труды МИНХ и ГП, вып. 53, 1965.
26. "Промывочные растворы на нефтяной основе".
Труды I Украинской научно-технической конференции по термостойким промывочным жидкостям и кампанажным растворам, Киев, 1970.
27. "Термостойкий утяжеленный раствор на углеводородной основе". Там же.

28. "Опыт применения термостойкого утяжеленного раствора на нефтяной основе при бурении скважин с высокой забойной температурой".
Бурение, № 9, 1969. (о В.А.Отоличимом и В.М.Соловьевом).
29. "Установка по исследованию влияния промывочных жидкостей на нефтепроницаемость продуктивных коллекторов".
Труды Укр.НИИ ПНД, вып.7, 1970. (о В.Н.Токуновым).
30. "О методах оценки влияния промывочных жидкостей на проницаемость нефтесодержащих пород". Там же.
31. "Влияние растворов на углеводородной основе на проницаемость продуктивных коллекторов".
Бурение, № 4, 1971 (о В.Н.Токуновым).
32. "О методике приготовления искусственных кернов горных пород". Бурение, № 1, 1970. (о В.М.Соловьевым).
33. "Влияние гуматно-малосиликатного глинистого раствора на устойчивость горных пород". Труды МИНХ и ГП, № 3, 1969.
(о Б.А.Андреевым и др.)
34. "Влияние ингибированных промывочных жидкостей на устойчивость горных пород".
Бурение, № 11, 1969. (о Б.А.Андреевым и др.).
35. "Некоторые вопросы получения новых типов промывочных жидкостей". Нефть и газ, № 9, 1969.
(о А.С.Сериковым и В.М.Соловьевым).
36. "Свойства эмульсий с дисперсной фазой из лабильных пересыщенных растворов солей". Сборник МИНХ и ГП, № 3, 1969
(о А.С.Сериковым и В.М.Соловьевым).
37. "Промывочные жидкости на углеводородной основе с дисперсной фазой из пересыщенных растворов солей".
Труды совещания по проблемам бурения в солях, Саратов, 1968.

38. "Устойчивость галогенных пород в стабилизированных пересыщенных растворах солей". Там же.
(о А.С.Сериковым и В.М.Соловьевым).
39. "Эффективность работы серийных долот при бурении глубоких скважин с промывкой раствором на нефтяной основе".
Бурение, № 6, 1971. (о А.Я.Бражниковым).
40. "Исследование процессов кристаллизации из пересыщенных растворов солей". Сб.УкрНИГРИ, 1971. С о А.С.Сериковым и др.).
41. "Стабилизированные суспензии солей на углеводородной основе - промывочная жидкость для бурения высокоскоростных соленосных отложений". Сб.УкрНИГРИ, 1971.
(о А.С.Сериковым).