

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
«Пермский национальный исследовательский политехнический университет»

На правах рукописи

Ульянова Зоя Валериевна



ОБОСНОВАНИЕ И РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИЙ СТАБИЛИЗАЦИИ
ОСЫПАЮЩИХСЯ ЛИТИФИЦИРОВАННЫХ ГЛИНИСТЫХ ПОРОД
ПРИМЕНЕНИЕМ КАТИОННЫХ ПОЛИМЕРОВ В СОСТАВЕ БУРОВЫХ
РАСТВОРОВ

Специальность 2.8.2. Технология бурения и освоения скважин

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель:
доктор технических наук, доцент
Чернышов С.Е.

Пермь - 2025

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	4
ГЛАВА 1 АНАЛИЗ СОСТОЯНИЯ ВОПРОСА И ПОСТАНОВКА ЗАДАЧ ИССЛЕДОВАНИЯ.....	11
1.1 Обзор действующих стратегий сохранения устойчивости ствола скважины в интервалах залегания осыпающихся литифицированных глинистых пород	11
1.2 Обзор доступных катионных полимеров и действующих технологий, связанных с их применением в составе буровых растворов при строительстве скважин	20
1.2.1 Применение катионных полимеров в составе буровых растворов.....	20
1.2.2 Обзор катионных полимеров	25
1.3 Выводы по главе 1	31
ГЛАВА 2 ИССЛЕДОВАНИЕ ЭКСПЛУАТАЦИОННЫХ ХАРАКТЕРИСТИК КАТИОННЫХ ПОЛИМЕРОВ КАК КОМПОНЕНТОВ ПРОМЫВОЧНЫХ ЖИДКОСТЕЙ.....	34
2.1 Выбор модели и методов для исследования влияния катионных полимеров на стабильность осыпающихся литифицированных глинистых пород	34
2.2 Прогнозирование свойств катионных полимеров как компонентов буровых растворов и экспериментальная проверка их действительных эксплуатационных характеристик в составе промывочных жидкостей.....	45
2.3 Выводы по главе 2.....	79
ГЛАВА 3 РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ РЕШЕНИЙ, СВЯЗАННЫХ С ПРИМЕНЕНИЕМ КАТИОННЫХ ПОЛИМЕРОВ В СОСТАВЕ БУРОВОГО РАСТВОРА ДЛЯ СТАБИЛИЗАЦИИ ОСЫПАЮЩИХСЯ ЛИТИФИЦИРОВАННЫХ ГЛИНИСТЫХ ПОРОД.....	82
3.1 Разработка алгоритма управления эффективностью катионного полимера в промывочной жидкости на протяжении процесса бурения.....	82
3.2 Разработка способа стабилизации ствола скважины, пробуренного с использованием катионного полимера	90

3.3 Разработка реагентов на основе катионного полимера, позволяющих обеспечить стабильность ствола скважины при бурении в интервалах осыпавшихся литифицированных глинистых пород	96
3.4 Разработка технологических мероприятий по подготовке ствола скважины, пробуренной с использованием катионных полимеров, к последующему цементированию.....	107
3.5 Выводы по главе 3.....	114
ГЛАВА 4 РЕЗУЛЬТАТЫ ОПЫТНО-ПРОМЫШЛЕННОГО ВНЕДРЕНИЯ РАЗРАБОТОК И ОЦЕНКА ЭКОНОМИЧЕСКОЙ ЭФФЕКТИВНОСТИ ...	117
4.1 Промысловые испытания	117
4.2 Оценка экономической эффективности.....	118
4.3 Выводы по главе 4.....	121
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	122
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ	124
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	125
ПРИЛОЖЕНИЕ А Справка о внедрении экспресс-методики сравнительной оценки влияния компонентов бурового раствора на стабильность осыпавшихся литифицированных глинистых пород.....	141
ПРИЛОЖЕНИЕ Б Справка о внедрении методики контроля содержания катионного полимера в составе бурового раствора.....	142
ПРИЛОЖЕНИЕ В Регламент мероприятий по подготовке к цементированию скважин, пробуренных с использованием катионных полимеров	143
ПРИЛОЖЕНИЕ Г Акт внедрения.....	144
ПРИЛОЖЕНИЕ Д Патент на изобретение	145

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования

В контексте общей тенденции усложнения горно-геологических условий строительства скважин при задаче получения высоких технико-экономических показателей большое значение приобретают технологии, позволяющие исключить возникновение осложнений.

Одним из наиболее часто встречающихся видов осложнений при бурении, при этом требующих существенных затрат на их ликвидацию, является потеря устойчивости стенок скважины в виде осыпей и обвалов в интервале осыпающихся литифицированных глинистых пород (далее – «ОЛГП»). Несмотря на развитость самой технологии бурения в России и мире, эта проблема все еще продолжает оставаться актуальной.

Все больший интерес инженеров и исследователей в решении проблемы устойчивости ствола скважины в терригенных разрезах вполне обоснованно вызывают катионные полимеры, в том числе полидиаллилдиметиламмоний хлорид (далее – «полиДАДМАХ»). Однако в условиях их относительно низкой изученности в буровой практике появляется необходимость в более глубоком изучении их характеристик, выявлении областей рационального использования.

Разработка новых технологических решений, учитывающих выявленные особенности, позволит повысить эффективность применения катионных полимеров и обеспечить стабилизацию ОЛГП во время бурения.

Степень разработанности темы исследования

Значительный вклад в развитие научных представлений о процессах, происходящих в потенциально неустойчивых породах, а также в изучение вопросов повышения эффективности буровых работ при проводке скважин в глинистых отложениях внесли Н.Г. Аветисян, О.К. Ангелопуло, Р.Г. Ахмадеев, В.П. Белов, А.И. Булатов, И.Ю. Быков, М.М.Р. Гайдаров, А.Н. Гноевых, В.Д. Городнов, Дж. Грей, Г.С.Г. Дарли, К.Ф. Жигач, Н.И. Крысин, М.Р. Мавлютов, В.Л. Михеев., В.И. Осипов, С.А. Рябокоть, М.К. Сеид-Рза, Н.М. Уляшева, Л.Б. Хузина, З.З. Шарафутдинов, А.К. Яров и многие другие. Аспекты применения

катионных полимеров в составе промывочных жидкостей освещены несопоставимо меньше. Помимо зарубежных авторов, тема их использования в процессе бурения разрабатывалась такими российскими учеными и исследователями как М.М.Р. Гайдаров, А.М. Гайдаров, А.Д. Норов., А.А. Хуббатов, и др.

Объект исследования - составы буровых растворов и технологии их применения при строительстве скважин в интервалах литифицированных глинистых пород.

Предмет исследования - физико-химические процессы, происходящие при взаимодействии буровых растворов и катионных полимеров в их составе с глинистыми породами.

Цель работы - обеспечение устойчивости ствола скважины в интервалах осыпающихся литифицированных глинистых пород в процессе ее строительства.

Идея работы заключается в применении в составе буровых растворов катионных полимеров, обеспечивающих устойчивость ствола скважины за счет их повышенной адсорбционной активности к глинистым породам.

Основные задачи исследования:

1. Анализ современных подходов к сохранению устойчивости ствола скважины при бурении в интервалах осыпающихся литифицированных глинистых пород и выбор наиболее перспективных из них.

2. Исследование эксплуатационных характеристик доступных катионных полимеров как компонентов буровых растворов, выбор и научное обоснование наиболее оптимального варианта полимера для реализации намеченных путей стабилизации литифицированных глинистых пород в рассматриваемых условиях.

3. Разработка технологических решений, основанных на применении выбранного катионного полимера в составе промывочной жидкости при бурении скважин в рассматриваемых условиях.

4. Проведение экспериментальных исследований для оценки эффективности разработанных технологических решений, промысловая апробация и оценка ее результатов.

5. Разработка научно-обоснованных рекомендаций по подготовке ствола скважины, пробуренной с использованием катионных полимеров, к последующему цементированию для обеспечения технологической преемственности.

Научная новизна работы:

1. Теоретически обосновано и экспериментально подтверждено, что последствием несоблюдения условий совместимости полиДАДМАХа и анионных полимеров (ксантана, полианионной целлюлозы) является ухудшение качества отмыва фильтрационной корки при подготовке ствола скважины к креплению.

2. Установлено, что в интервале низких концентраций полиДАДМАХа (≤ 5 г/л) в сравнении с его отсутствием в составе промывочной жидкости в условиях дегидратированного состояния глины наблюдается ускорение проникновения в нее фильтрата бурового раствора и последующего разрушения. Обосновано, что для исключения отрицательного влияния выявленного эффекта на стабильность ствола скважины, снижение концентрации полиДАДМАХа ниже критической не допустимо.

3. Разработан алгоритм управления технологической эффективностью применения катионного полимера полиДАДМАХа в составе безглинистых буровых растворов и соответствующий способ контроля его содержания, основанный на использовании удельной поверхности специально вносимой в систему глинистой фазы в качестве чувствительной измерительной шкалы, путем определения показателя бентонитового эквивалента (E_{BE}) и последующих графических вычислений.

Соответствие паспорту специальности

Полученные научные результаты соответствуют паспорту научной специальности 2.8.2 «Технология бурения и освоения скважин» по п. 5 формулы - «Осложнения и предупреждение осложнений при строительстве скважин. Прогнозирование аварийных инцидентов с буровым инструментом, факторов, влияющих на риски при строительстве скважин. Технологии и технические средства для ликвидации осложнений и аварий в скважине. Методы и технологии обеспечения устойчивости ствола скважины.», а также по п. 7 формулы - «Физико-

химические процессы в объёме технологических жидкостей. Составы, свойства и технологии применения технологических жидкостей, химических реагентов для бурения и освоения скважин. Фильтрационные процессы в скважине.».

Теоретическая и практическая значимость работы:

Теоретическая значимость работы заключается в научном обосновании и экспериментальном подтверждении возможности применения полиДАДМАХа в составе безглинистых полимерных буровых растворов для обеспечения устойчивости ствола скважины за счет его повышенной адсорбционной активности к глинистым породам. Кроме того, полученные результаты дополняют имеющиеся теоретические представления об эксплуатационных особенностях полиДАДМАХа и факторах, требующих учета при его применении для вышеобозначенной цели.

Практическая ценность заключается в разработке и внедрении в производственную деятельность следующих методик и процедур:

- экспресс-методики сравнительной оценки влияния среды бурового раствора на стабильность осыпающихся литифицированных глинистых пород (справка о внедрении от 16.06.2021, Приложение А);

- способов подбора условий совместимости пар разнозаряженных полимеров при планировании их использования в составе бурового раствора;

- методики контроля содержания катионного полимера в составе раствора (справка о внедрении от 16.06.2021, Приложение Б);

- регламента мероприятий по подготовке ствола скважины, пробуренного с использованием катионных полимеров, к последующему цементированию, направленных на повышение качества крепления (регламент мероприятий от 16.03.2020, Приложение В).

Результаты диссертационного исследования использованы при строительстве скважины месторождения Айракты (акт внедрения от 21.06.2021, Приложение Г).

Получены свидетельства экономической эффективности внедренных разработок.

Исследования выполнены при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (проект № FSNM-2023-0005).

Методология и методы исследований

Работа включала проведение комплекса теоретических и экспериментальных исследований с использованием методов моделирования, наблюдения, выполнения измерений, анализа и синтеза полученных данных. Изучение свойств катионных полимеров, в том числе в составе буровых растворов проводилось с помощью стандартизованных методик, а также принятых в исследовательской практике методов с привлечением приемов титрования, гравиметрии, вискозиметрии, хронометрии и т.д.

Положения, выносимые на защиту:

1. Применение разработанного способа контроля текущего содержания полиДАДМАХа в промывочной жидкости позволяет определять необходимое количество полимера для корректировки его концентрации в процессе бурения.

2. Технология прокачивания порции водного раствора жидкого натриевого стекла после прохождения интервала на буровом растворе, содержащем полиДАДМАХ, позволяет усилить стабилизирующее действие полимера в отношении осыпающихся литифицированных глинистых пород.

3. Состав и технология применения адгезионного нанокольматанта направленного действия, разработанного на основе катионного полимера полиДАДМАХа, позволяет обеспечить устойчивость стенок ствола скважины при бурении в интервалах осыпающихся литифицированных глинистых пород.

Степень достоверности результатов исследования обусловлена методической проработкой и большим объёмом экспериментальных исследований, подтверждается хорошей сходимостью и воспроизводимостью полученных результатов, а кроме того, их согласованностью между собой и с данными независимых исследований, а также положительными результатами промысловых испытаний. Достоверность первичных данных, полученных от средств измерений и испытательного оборудования, обеспечивается надлежащей метрологической поддержкой.

Апробация результатов диссертации проведена на 7 научно-практических мероприятиях с докладами, в том числе на 5 международных: VIII Международной

научно-практической конференции «Практические аспекты нефтепромысловой химии» (г. Уфа, 2018 г.); XI Всероссийской научно-технической конференции «Проблемы разработки месторождений углеводородных и рудных полезных ископаемых» (г. Пермь, 2018 г.); Всероссийском конкурсе-акселераторе инновационных проектов «Большая разведка-2019» (г. Пермь, 2019 г.); Международной научно-технической конференции «Современные технологии в нефтегазовом деле-2020» (г. Октябрьский, 2020 г.); Международной научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Технологические решения строительства скважин на месторождениях со сложными геолого-технологическими условиями их разработки» (г. Тюмень, 2021 г.); Международной научно-практической конференции «Актуальные проблемы науки и техники–2023» (г. Уфа, 2023 г.); Международной научно-практической конференции «Прорывные технологии в разведке, разработке и добыче углеводородного сырья» (г. Санкт-Петербург, 2024 г.). За последние 3 года принято участие в 2 научно-практических мероприятиях с докладами, в том числе на 2 международных. Результаты работы обсуждались с представителями нефтедобывающих компаний в рамках рабочего совещания ООО «Газпромнефть-НТЦ» с представителями сервисных компаний (г. Москва, 2018 г.), технического совещания АО «Самотлорнефтегаз» (г. Нижневартовск, 2018 г.), корпоративного акселератора «90-летие Пермской Нефти» ООО «ЛУКОЙЛ-Пермь» (г. Пермь, 2019 г.), а также докладывались на заседаниях кафедры «Нефтегазовые технологии» ФГАОУ ВО «ПНИПУ» в 2018-2021, 2024-2025 гг.

Личный вклад автора заключается в постановке целей и задач исследования, составлении программы теоретических исследований и экспериментов, проведении основной части экспериментов, анализе и интерпретации полученных данных, разработке технологических и методических решений, составлении инструктивных документов, касающихся порядка реализации разработанных технологий и методик в реальной производственной деятельности предприятия.

Публикации

По теме диссертационного исследования опубликовано 15 печатных работ (пункты списка литературы № 63, 78-91), в том числе 9 – в изданиях из перечня рецензируемых научных изданий, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, на соискание ученой степени доктора наук, из них 1 статья в журнале, входящем в международные реферативные базы данных и системы цитирования Web of Science и Scopus. Получен 1 патент РФ (Приложение Д).

Структура работы. Диссертация состоит из оглавления, введения, 4 глав с выводами по каждой из них, заключения, списка литературы, включающего 134 наименования. Диссертация изложена на 145 страницах машинописного текста, содержит 20 рисунков, 22 таблицы, 5 приложений.

Благодарности. Автор выражает благодарность и глубокую признательность своим научным руководителям: д.т.н., профессору Николаю Ивановичу Крысину и д.т.н., доценту Сергею Евгеньевичу Чернышову за помощь и школу научной работы; а также Юрию Александровичу Кулышеву за ценные советы, замечания и содействие при выполнении данного исследования.

ГЛАВА 1 АНАЛИЗ СОСТОЯНИЯ ВОПРОСА И ПОСТАНОВКА ЗАДАЧ ИССЛЕДОВАНИЯ

1.1 Обзор действующих стратегий сохранения устойчивости ствола скважины в интервалах залегания осыпающихся литифицированных глинистых пород

Одним из наиболее часто встречающихся, и в то же время наиболее тяжелых видов осложнений при строительстве скважин с точки зрения последствий является нестабильность ствола скважины. Как правило, интервалы возникновения инцидентов, связанных с неустойчивостью ствола, имеют четкую привязку к глубинам залегания глинистых пород. Так, по данным инженерных компаний [24,123] около 70% случаев нестабильности имеют место именно в глинистых породах. Таким образом, глинистая природа отложений является тем фактором, который предопределяет возможность неустойчивости ствола скважины в процессе бурения и последующего возникновения вторичных осложнений в виде кавернообразования, сужения ствола скважины, прихватов бурильных колонн и невозможности спуска обсадных колонн до проектной глубины. По некоторым оценкам суммарное время, затрачиваемое на борьбу с осложнениями и ликвидацию сопутствующих аварий может составлять до 10% календарного времени бурения [22]. Наиболее тяжелыми осложнениями при этом характеризуются интервалы залегания литифицированных глинистых пород [20].

Развитие представлений о причинах и механизме неустойчивого поведения ствола скважины в глинистых породах, его связи с особенностями состава и структуры конкретных глинистых разностей берет свое начало в 40-х годах прошлого века и продолжается уже более 80 лет [118]. Огромная роль при этом отводится буровому раствору, его составу и свойствам [18].

Большой вклад в разработку подходов к предупреждению неустойчивости глинистых отложений при строительстве скважин внесли О.К. Ангелопуло, В.С. Баранов, В.С. Войтенко, М.М.Р. Гайдаров, С.М. Гамзатов, А.Н. Гноевых, В.Д. Городнов, Дж. Грей, Г.С.Г. Дарли, Э.Г. Кистер, Н.И. Крысин, М.Р. Мавлютов,

Л.К. Мухин, В.С. Новиков, И.А. Пеньков, Рябоконт, М.К., Сеид-Рза, Н.М. Уляшева, Л.Б. Хузина, З.З. Шарафутдинов и многие другие.

Анализ научно-технических данных позволяет заключить, что к настоящему моменту в академическом и инженерном сообществе сформировалась следующая картина механизма потери устойчивости глинистыми породами, согласующаяся с реальным производственным опытом и принимаемая большинством исследователей.

Согласно этой картине причиной нестабильного поведения ствола скважины в интервалах глинистых отложений принято считать систему действующих в совокупности основных значимых факторов, каждый из которых дает свой вклад в реализацию механизма потери устойчивости. При этом «коэффициенты чувствительности», отражающие весомость индивидуального фактора в конкретной ситуации, могут меняться в значительной степени в зависимости от особенностей рассматриваемой глинистой породы.

К основным значимым факторам, катализирующим дестабилизацию ствола скважины в интервале залегания глинистых пород, можно отнести следующие обстоятельства [2,7,14,15,18,19,25,29,33,65,68,92,105,108,109].

1. Напряженное состояние породы на стенке скважины.
2. Гидратация глинистых пород вследствие диффузионно-осмотических процессов и капиллярных явлений.
3. Прочность связей между структурными элементами в массиве породы, наличие ориентированной микроструктуры и слоистости, обуславливающей анизотропию прочностных свойств.
4. Наличие системы трещин, изначально присущих горной породе, или развивающихся в ней при вскрытии отложений горной выработкой.
5. Гидродинамический фактор, реализуемый через проникновение фильтрата бурового раствора по микротрещинам и капиллярам, обуславливающий расклинивающий эффект такого проникновения, а также передачу импульсов давления.

6. Гравитационный фактор, действующий как при крутых углах падения пластов, так и при больших зенитных углах вскрытия пластов при пологом профиле скважин.

7. Механическое воздействие бурильного инструмента на стенки скважины.

Как было отмечено выше, все эти перечисленные факторы могут по-разному восприниматься глинистыми породами в зависимости от особенностей последних. В отраслевой среде осыпающимися литифицированными глинистыми породами принято считать разности, в интервалах залегания которых характерным видом потери устойчивости ствола скважины являются осыпи и обвалы [19,68,92,96]. Исходя из принятых подходов к классификации [24,43,104] осыпающимся литифицированным глинистым породам будет справедливо дать определение, сформулированное для литифицированных глинистых грунтов, а именно — глинистые грунты дочетвертичного возраста, прошедшие в своем развитии стадию позднего диагенеза и обладающие преимущественно контактами переходного типа [16].

Правомерность такого определения хорошо согласуется с реальными промысловыми данными о глубинах возникновения осыпей/обвалов толщ глинистых пород и их литологических особенностях [27,43,44,54,97]. Данные хорошо укладываются в границы катагенеза, тяготеющие к среднему его периоду, в пределах которых для структуры глинистых пород как раз характерны преимущественно контакты переходного типа [43].

Известно, что формирование структурных особенностей глинистых пород, обуславливающих их физико-химические свойства происходит постепенно в процессе литогенеза. Согласно работам В.И. Осипова с коллегами, основывающимся на глубоком анализе имеющегося международного массива данных по изучению структуры и свойств глинистых пород, а также на результатах собственных исследований, общее направление литогенеза глинистых отложений можно описать такими тенденциями как уплотнение осадка с увеличением глубины, его постепенная дегидратация, снижение пористости, утрата пластичной

и приобретение твердой консистенции. Основные стадии и этапы литогенеза глинистых отложений, а также комплекс присущих им на соответствующем этапе свойств, представлены в таблице 1.

Физико-химическое и гравитационное уплотнение глинистых осадков является первичной причиной, предопределяющей весь каскад последующих преобразований в массиве глинистой породы. Именно уплотнение осадка вызывает постепенную дегидратацию и снижение пористости глинистой породы, от полноты протекания которых в свою очередь уже зависит вид формирующихся контактов между структурными элементами глинистой породы и ее консистенция.

Под влиянием уплотнения происходящая в глинистом осадке дегидратация на каждом этапе литогенеза, затрагивает разные категории связанной породой воды. Прежде всего из толщи отжимается свободная (гравитационная) вода, содержащаяся в поровом пространстве, вследствие чего к концу стадии диагенеза основным видом воды в осадке становится физически связанная (осмотическая и адсорбционно-связанная) вода. Параллельно под влиянием уплотнения происходит изменение микроструктуры осадка, выражающееся в сближении и укрупнении глинистых микроагрегатов, закрытии крупных и сокращение размеров мелких микропор, что к концу стадии диагенеза приводит к снижению пористости осадка до 35%. Преобладающим типом контактов между отдельными структурными элементами в глинистом осадке на этой стадии являются коагуляционные контакты, реализующиеся благодаря наличию между контактирующими частицами тонкой прослойки воды, достигающей толщины до 80 нм. Для такого типа контактов характерна полная термодинамическая обратимость, вследствие чего деформация в глинистых породах этой стадии литогенеза проходит без разрыва сплошности, а сами глинистые породы, проявляя пластическое течение, способны тиксотропно-обратно восстанавливать свою структуру. Также для стадии диагенеза характерен преимущественно изотропный характер (отсутствие ориентации) структурных элементов.

Однако уже на раннем этапе катагенеза картина стремительно меняется. В происходящем процессе преобразования помимо уплотнения горной породы

Таблица 1 – Стадии и этапы литогенеза глинистых отложений [43]

Стадии литогенеза	Этапы литогенеза	Глубина нижней границы, м	Общая пористость на нижней границе, %	Влажность на нижней границе, %	Консистенция	Преобладающий тип контактов
Диагенез	Ранний	8-15	60-75	$W \gg W_T$	Скрыто-текучая	Дальний и ближний коагуляционные
	Поздний	80-300 (500)	35-45	$W \leq W_T$	Пластичная	Ближний коагуляционный
Катагенез	Ранний	900-1800 (2000)	16-25	$W \geq W_p$	Полутвердая	Коагуляционный и переходный
	Средний	2100-3600	4-12	$W \geq W_{mg}$	Твердая	Переходный и фазовый (цементационный)
	Поздний	2600-5000	2-4	$W \ll W_{mg}$	Твердая	Фазовый (кристаллизационный и цементационный)
Метагенез	-	10000-15000	1-2	$W \ll W_{mg}$	Твердая	Фазовый (кристаллизационный)

Примечание:

W - естественная влажность породы;

W_T - верхний предел пластичности;

W_p - нижний предел пластичности;

W_{mg} – максимальная гигроскопическая влажность (характеризует количество прочносвязанной (адсорбционно-связанной) воды в глине).

существенную роль начинает играть также и температурный фактор, способствующий снижению вязкости и повышению подвижности воды, что ускоряет процесс дегидратации. На стадии раннего катагенеза заканчивается отжатие из глинистой толщи остаточной свободной воды и начинается прогрессирующее со временем удаление осмотически связанной воды. К началу среднего этапа катагенеза пористость уже не превышает 16%. Параллельно продолжается изменение микроструктуры осадка, выражающееся в увеличении степени ориентации твердых структурных элементов и возрастании анизотропии физических и механических свойств глин. В отношении консистенции прогрессирующая дегидратация глинистой породы приводит к потере ее пластичности.

К среднему этапу катагенеза большая часть осмотической воды уже оказывается отжатой из массива осадка, что способствует формированию между структурными элементами так называемых переходных контактов. Такой вид контактов реализуется при истончении толщины гидратной оболочки на поверхности глинистых частиц и ее частичном прорыве, что делает возможным электростатическое притяжение заряженных поверхностей глинистых частиц находящимися между ними катионами. Чрезвычайно важным свойством переходного контакта является его так называемая метастабильность, выражающаяся в том, что высокая энергия гидратации катионов, обеспечивающих формирование ионно-электростатических «мостиков» между частицами и расклинивающее действие пленок адсорбционно-связанной воды может привести к преодолению силы сцепления между частицами. Следствием этого является ослабевание контакта и увеличение расстояния между частицами при увлажнении глинистой породы в отсутствии внешнего сжимающего давления.

Позднее часть переходных контактов при еще большем истончении гидратной оболочки на поверхности частиц, и открывающейся в связи с этим возможности их сближения на большей площади соприкосновения, переходит в фазовые контакты. Породы с фазовыми контактами уже представляют собой

типичные твердые тела, упруго деформирующиеся при приложении внешних нагрузок и хрупко разрушающиеся при достижении предельной прочности.

Таким образом, наиболее характерными особенностями, определяющими поведение осыпающихся литифицированных глинистых пород при бурении, являются дегидратированное состояние, обуславливающее их высокую гидратационную активность, что при увлажнении приводит к возникновению высоких гидратационных напряжений, способствующих разупрочнению породы; хрупкий характер разрушения; наличие ориентированной микроструктуры, трещиноватости и сланцеватости, обуславливающих анизотропию сил сцепления в массиве породы.

Очевидно, что эффективная стратегия обеспечения устойчивости ствола скважины в интервалах залегания осыпающихся литифицированных глинистых пород, касающаяся аспекта применения бурового раствора, должна быть основана на учете этих особенностей в разрезе всех факторов, катализирующих процесс дестабилизации ствола скважины, приведенных вначале текущего раздела. На объективную необходимость такого подхода указывает неудачный промысловый опыт использования моностратегий, учитывающих действие только лишь отдельных факторов вне их связи с другими аспектами.

Так, например, было показано, что стратегия повышения плотности бурового раствора с целью воздействия на напряженное состояние пород в пристволевой зоне скважины путем компенсации действия горного давления за счет повышения гидростатического давления не только не обеспечивает снижения темпов кавернообразования, но иногда способствует его усилению [5,36,39]. Вполне понятно, что такая стратегия при наличии капилляров и микротрещин в массиве литифицированной глинистой породы будет только способствовать проникновению фильтрата бурового раствора. При этом помимо расклинивающего действия, проникновение фильтрата обусловит гидратацию глинистых частиц. Вследствие этого возникшие гидратационные напряжения приведут к ослаблению связей между отдельными структурными элементами и растрескиванию массива породы. Наличие слоистости и действие гравитационного фактора при пологом

профиле скважины еще больше усугубят процесс, приводя к возникновению осыпей и обвалов.

То же можно сказать и о стратегии смены типа раствора с раствора на водной основе (далее – «РВО») на раствор на углеводородной основе (далее – «РУО»). Данные информационных источников показывают, что использование РУО с целью полного исключения гидратационных процессов при контакте глинистой породы с фильтратом бурового раствора, к сожалению, не позволяет надежно исключить возникновение осыпей и обвалов [92,97]. В данном случае высокая слоистость породы, анизотропия прочностных свойств, способствующая разрушению породы по плоскостям напластования, приводят к формированию в массиве так называемых плоскостей скольжения. Снижение сил трения по поверхностям скольжения при этом ослабляет связи между отдельными структурными элементами и приводит к дезинтеграции всего массива. Поэтому, наличие в буровом растворе в большом количестве смазывающих компонентов (таких, например, как основа РУО, представляющая собой «масло» и занимающая в среднем 50-80% объема всего раствора) может способствовать возникновению осыпей и обвалов. При больших зенитных углах, а также форсированном проникновении фильтрата в случае повышения плотности РУО выраженность осыпей и обвалов усиливается.

Примерно так же однобоко в плане предупреждения осыпей и обвалов в интервалах залегания ОЛГП выглядят такие моностратегии, как усиление ингибирующих свойств бурового раствора, снижение показателя фильтрации, подбор щадящих режимов бурения и прочих буровых операций.

Анализ информационных источников [2,3,12,13,15,19,20,22,24,31,38,50,53, 60,62,69,92,93,94,96,97,98,101,103,106,113] позволяет прийти к выводу, что, опираясь на накопленный промысловый опыт по использованию отдельных подходов, большинство исследователей и инженеров наиболее перспективным считают применение комплексных подходов, связанных с составом и свойствами применяемого бурового раствора. Примечательно, что не смотря на различия в

предлагаемых средствах реализации этих подходов, их можно разложить на одни и те же общие базовые элементы.

Прежде всего это снижение гидратационной активности дисперсионной среды бурового раствора за счет обеспечения необходимого качественного состава фильтрата и его минерализации, что обеспечивает снижение выраженности протекания в массиве породы диффузионно-осмотических процессов [20,22,24,93,94,103], или же за счет применения бурового раствора на неводной основе для полного исключения самой возможности гидратации [97,38].

Другим базовым элементом комплексной стратегии является снижение темпов проникновения фильтрата бурового раствора в капилляры и микротрещины горной породы. Это реализуется как за счет формирования защитного слоя адсорбированных макромолекул, экранирующего поверхность глинистой породы от контакта с фильтратом [2,12,13,15,53,60], так и за счет применения кольматирующих жидких и твердых микрочастиц, физически блокирующих просветы пор и микротрещин [3,12,13,19,20,92]. Кроме того, увеличения вязкости фильтрата бурового раствора также способно заметно снизить темпы продвижения фронта фильтрата вглубь массива породы [96].

Ну и, наконец, третьим базовым элементом комплексной стратегии является усиление сил сцепления между агрегатами в массиве породы. Это достигается, например, за счет применения макромолекул-инкапсулянтов [20,98,113], протяженные молекулы которых способны адсорбироваться сразу на нескольких соседних структурных элементах массива, связывая их воедино. Общую известность в этом плане приобрели акриловые полимеры, эффективность которых подтверждается и информацией в каталогах реагентов. Или же за счет формирования химических связей между отдельными агрегатами вследствие протекания реакции поликонденсации между адсорбированными на их поверхности молекулами силикатов [31,62]. Также усиление сил сцепления реализуется за счет использования добавок, способствующих адгезионному взаимодействию (своеобразному склеиванию) отдельных агрегатов между собой

[19,92]. В этом качестве наиболее популярно использование производных нефтяных и растительных гудронов.

Интересно также отметить, что зачастую все три базовых элемента комплексной стратегии реализуются инженерами и исследователями за счет применения реагентов полифункционального действия [50,69,101,106].

Таким образом, по состоянию на текущий момент можно заключить, что наиболее перспективной стратегией обеспечения устойчивости ствола скважины в интервалах залегания ОЛГП при бурении скважин является совокупная реализация трех вышеуказанных элементов. Важно, что такая система мер способна учесть особенности осыпающихся литифицированных глинистых пород в контексте факторов, катализирующих их дестабилизацию, и, по сути, представляет собой тот минимальный набор, который должен быть обязательно реализован.

1.2 Обзор доступных катионных полимеров и действующих технологий, связанных с их применением в составе буровых растворов при строительстве скважин

1.2.1 Применение катионных полимеров в составе буровых растворов

В мировой практике катионные полимеры в качестве компонентов буровых растворов начали применяться при бурении неустойчивых глин с 90-х годов прошлого века [112,114].

Основная предпосылка, определившая интерес исследователей к данной группе полимеров, заключается в том, что свойственные им катионные заряды обуславливают их повышенное сродство к отрицательно заряженной поверхности глинистых пород. В общем виде логику инженеров и исследователей относительно выбора катионных полимеров для стабилизации глин можно описать следующим образом:

- у терригенных пород преобладающим видом заряда поверхности является отрицательный;

- катионные полимеры адсорбируются (в том числе путем замещения катионов обменного комплекса) на отрицательно заряженной поверхности и за счет сил электростатического притяжения удерживаются на ней:

- в результате такой адсорбции на поверхности терригенных пород формируется своеобразный «экран»;

- сформированный «экран» в зависимости от физико-химических и морфологических особенностей способен в значительной степени видоизменять способ и результат взаимодействия экранируемой поверхности с дисперсионной средой промывочной жидкости.

- большая частота отрицательных зарядов на поверхности терригенных пород обеспечивает более плотную упаковку катионных реагентов в пределах «экрана», чем при адсорбции традиционно применяемых анионных реагентов на более редко расположенных на поверхности положительно заряженных участках, а дальнедействующая природа электростатических сил обеспечивает его однозначное и быстрое формирование.

Описанная логика делает очевидной высокую перспективность такого подхода для решения спектра проблем, вызванных взаимодействием терригенной породы с дисперсионной средой бурового раствора [82].

Состоятельность описанной концепции и работоспособность основанных на ней технологических решений была многократно подтверждена исследователями в экспериментах по оценке влияния ввода катионных групп в состав макромолекулы для разных классов полимеров.

Так сравнительные исследования нейтральных, анионных и катионных полиакриламидов (далее – «ПАА») [115] дополнительно к общеизвестному стабилизирующему действию, свойственному для каждой из этих групп и обусловленному связыванием воедино сланцевых зерен адсорбированным полимером, выявили ингибирующий эффект именно у катионной разновидности акрилового полимера. По предположению авторов выявленное ингибирующее действие катионного полимера явилось следствием более сильной связи его молекул с поверхностью глины.

Исследования катионных производных гидроксиэтилцеллюлозы (далее – «ГЭЦ») [131] выявили более выраженное ингибирующее действие последних на набухание глинистых минералов в отличие от немодифицированной ГЭЦ, а кроме

того - прямую корреляцию степени ингибирования со степенью модификации полимера катионными группами. Из результатов экспериментов авторы нашли подтверждение тому, что наблюдаемый эффект вызван функционированием полимера на внешней поверхности глины и связан с нейтрализацией заряда ее поверхности катионными группами.

Такая же прямая зависимость эффективности ингибирования глины полимером от удельного содержания в нем катионных групп оказалась справедливой для катионных производных карбоксиметилцеллюлозы [132] и крахмала [134].

Авторами работы [111] была произведена оценка положительного влияния катионных полимеров на стабильность глинистого сланца, а также описан предполагаемый механизм такого влияния (рисунок 1). По мнению авторов в то время, как четвертичный азот связывается с поверхностью глины, цепи полимера формируют пространственную структуру, снижающую доступность поверхности для молекул воды, а также предотвращающую диспергирование глины.

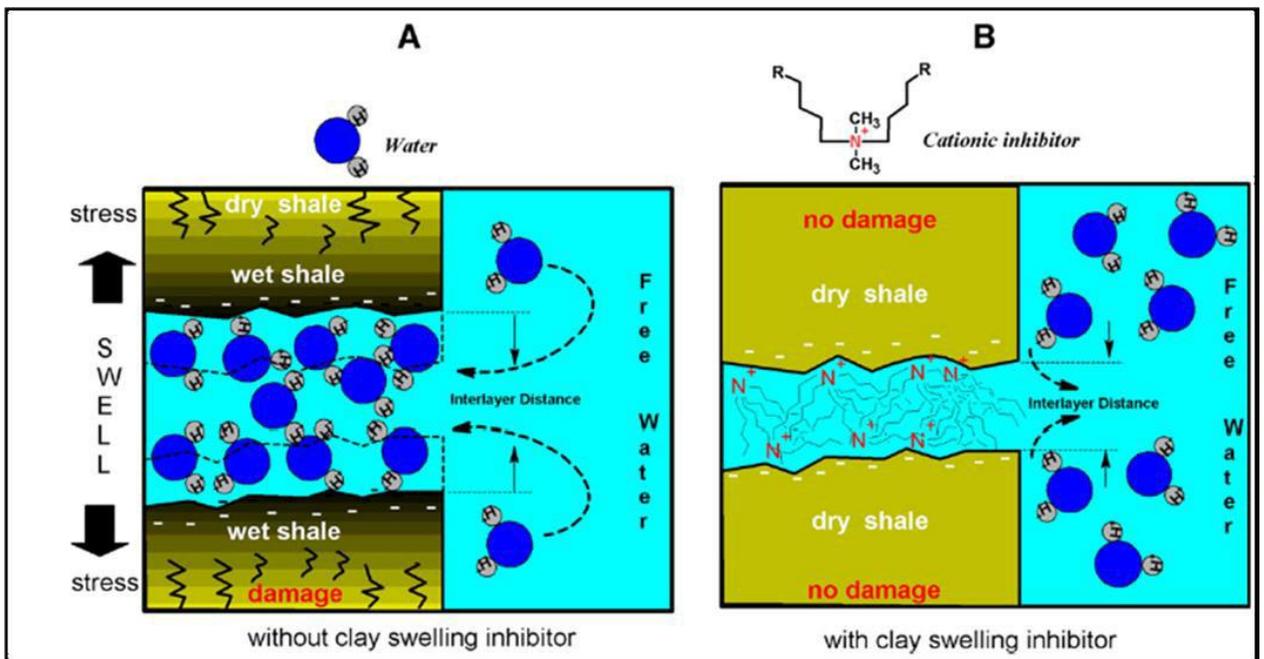


Рисунок 1 – Механизм набухания глинистого сланца в отсутствии (А) и в присутствии (В) катионного полимера [111]

Высокая ингибирующая способность была также установлена и для полиэфираминов [119,126].

Описанные результаты лабораторных экспериментов подтверждаются в целом достаточно успешным полевым опытом применения катионных полимеров, который свидетельствует об их эффективности в качестве добавок, позволяющих стабилизировать глинистые породы во время бурения.

По данным ряда публикаций [10,11,28,41,42,47,48,55,61,99,107,110,117,124] можно заключить, что к настоящему времени опыт применения катионных полимеров в составе буровых растворов является весьма обширным. Анализ этих данных показал, что катионные полимеры в составе промывочных жидкостей применяются в достаточно разных качествах. Прежде всего, выраженные ингибирующие свойства, помогающие сдерживать темпы набухания глин обуславливают применение катионных полимеров в качестве ингибирующих добавок [10,11,28,41,42,47,48,55,61,99,100,107,110,117,124]. Дополнительно, вследствие связывания макромолекулой полимера большого количества свободных молекул воды в составе гидратной оболочки своих сольватированных молекул, а также того, что молекулы катионного полимера, проявляя адсорбционную активность, принимают активное участие в формировании фильтрационной корки, обеспечивается снижение проницаемости последней для подвижных молекул воды. Это проявляется в снижении показателя фильтратоотдачи дисперсной системы, что позволяет возлагать на катионный полимер функцию понизителя фильтрации.

Достаточная протяженность молекул катионного полимера, позволяющая ему адсорбироваться на поверхности сразу нескольких глинистых частиц, обуславливает его инкапсулирующее действие. При этом, связывая воедино соседние агрегаты, сетки молекул катионных полимеров усиливают связи между отдельными структурными элементами массива, что обуславливает их использование в качестве крепящего компонента бурового раствора, способного предотвратить возникновение осыпей и обвалов в интервалах бурения литифицированных глинистых пород [10,47,48,55,61,99].

Кроме того, инженерами довольно активно эксплуатируется способность [46] катионных полимеров сдерживать темпы ферментативной деструкции

компонентов бурового раствора. В отношении отдельных катионных полимеров зафиксирован эффект повышения коэффициента восстановления проницаемости, который связывается с увеличением ингибирующих свойств бурового раствора и устойчивости глинистых пород [30].

Обобщив приведенные в работах доводы инженеров и исследователей, можно сказать, что основная область применения катионных полимеров в составе буровых растворов определяется следующим.

Адсорбция катионных полимеров (как, впрочем, и других полимеров, в отличие от низкомолекулярных веществ) является необратимой вследствие того, что взаимодействие с твердой поверхностью происходит одновременно многими сегментами одной макромолекулы. При этом, из-за многоточечного характера закрепления, несмотря на небольшое значение энергии каждой реализованной физической связи, общая энергия связи полимера с субстратом многократно возрастает. Вследствие этого, а также того, что преобладающим видом заряда глинистой породы является отрицательный, молекулы катионных полимеров необратимо и намного сильнее (в отличие от нейтральных или анионных полимеров) адсорбируются на отрицательно заряженных участках алюмосиликатов. При этом с одной стороны в какой-то степени происходит «нейтрализация» заряда породы, что ослабляет ее электростатическое взаимодействие с водой, а с другой - на поверхности породы из прочно адсорбированных цепей полимера формируется своеобразный защитный экран, препятствующий диффузии подвижных молекул воды вглубь глинистой породы. В результате такого действия, полимеры, содержащие катионные группы способны существенно сдерживать набухание глины, проявляя выраженные ингибирующие свойства, при этом сохраняя характерную для полимеров способность стабилизировать осыпавшиеся породы за счет инкапсулирующего действия каркаса из сеток гидратированных молекул полимера. Таким образом, катионные полимеры одновременно сочетают в себе свойства и ингибитора набухания, и стабилизатора осыпавшихся пород, выступая в таком двойном качестве как эффективный инструмент управления устойчивостью, как пластичных глин, так и

осыпающихся литифицированных глинистых пород [82]. И если для управления активно набухающими пластичными глинами наиболее существенным аспектом является выраженность ингибирующих свойств катионных полимеров, то в плане обеспечения устойчивости ненабухающих осыпающихся литифицированных глинистых пород на первый план выходят инкапсулирующие свойства, а также эффекты экранирования адсорбированными макромолекулами полимера уязвимой поверхности породы от негативного влияния водной фазы бурового раствора. На этом основании, принимая во внимание, во-первых, особую важность адсорбционной активности катионных полимеров для стабилизации ОЛГП, а во-вторых, их высокое сродство к глинистым частицам вообще, их ввод в состав глинистых растворов представляется нецелесообразным. Поскольку в таком случае адсорбционный потенциал введенного в систему катионного полимера будет растрочен на взаимодействие с глинистой фазой самого бурового раствора.

Таким образом, основываясь на проведенном ранее анализе причин неустойчивости ОЛГП можно заключить, что действующие направления использования катионных полимеров в составе буровых растворов вполне согласуются с выбранной ранее наиболее перспективной стратегией их стабилизации, позволяя реализовать все три ее базовых элемента. Вместе с тем, учитывая приведенные доводы, следует четко ограничить рациональную область их применения условно-безглинистыми (далее – «безглинистыми») полимерными буровыми растворами.

Следующим шагом настоящего диссертационного исследования является обоснованный выбор наиболее перспективной разновидности катионных полимеров, изучение и оценка значимых эксплуатационных характеристик, с последующей разработкой комплексной технологии применения в составе бурового раствора с учетом выявленных особенностей.

1.2.2 Обзор катионных полимеров

К настоящему моменту известно достаточно много видов катионных полимеров, производимых для целей промышленности [70] или же синтезированных в полупрепаративных количествах [133] с целью проведения

лабораторных исследований их свойств. Они представлены довольно широким спектром классов соединений: от модифицированных природных полимеров [131,132,134] до полимеров, полученных полностью синтетическим способом [115, 119,126].

При этом, однако, очевидно, что при выборе катионных полимеров для последующей разработки промышленно применимой технологии стабилизации ОЛГП ставку необходимо сделать на промышленно по-настоящему доступные продукты. Под промышленной доступностью подразумевается то, что рассматриваемые катионные полимеры должны производиться в большом количестве для широкого круга потребителей, желательно на территории РФ, чтобы обеспечить относительную независимость цены продукта для потребителя от меняющегося курса валюты и возможных экономических санкций со стороны как импортирующей, так и экспортирующей страны. Кроме того, важно ориентироваться еще и на наличие информации о санитарно-гигиенических и экологических характеристиках соответствующих продуктов, а также допуска для их применения в сферах, имеющих прямое влияние на здоровье человека и состояние окружающей среды. В противном случае промышленная применимость разрабатываемых в рамках настоящего диссертационного исследования технологических решений может оставаться под большим вопросом.

В связи с этим целесообразно рассмотреть те доступные варианты катионных полимеров, которые предлагает промышленность РФ для целей водоочистки, в частности для использования в технологиях очистки питьевой воды [37]. Среди этой группы катионных полимеров можно выделить следующие виды [37,70]:

- полиэпихлоргидриндиметиламины;
- полидиаллилдиметиламмоний хлориды;
- катионные полиакриламиды.

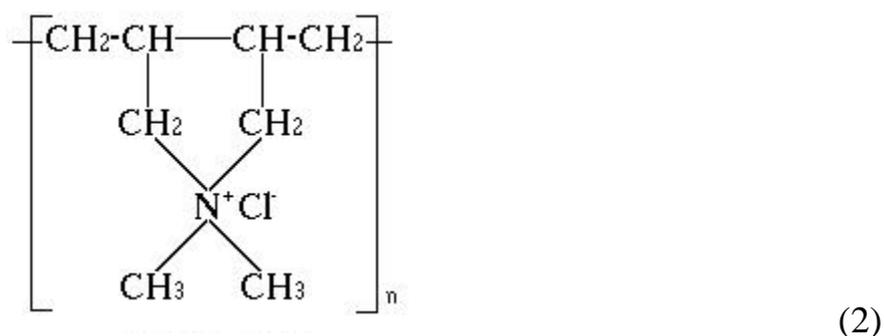
Полиэпихлоргидриндиметиламины (далее – «полиЭПИ-ДМА») получают путем конденсации первичных или вторичных аминов с эпихлоргидрином. В результате этой химической реакции получается полимер со структурной формулой (1):



Вещество зарегистрировано под номерами CAS 25988-97-0; 68583-79-1; 42751-79-1. Молекулярная масса составляет от 10 тыс. до 1 млн. Катионный заряд расположен на главной цепи.

В России производство полиЭПИ-ДМА налажено на предприятии ОАО «БСК» [58]. Товарная форма реагента представляет собой 40-50% водный раствор [70].

Полидиаллилдиметиламмоний хлориды (полиДАДМАХи) синтезируются из аллилхлорида и диметиламина с образованием катионного полимера линейно-циклической структуры [75]. Структурная формула полиДАДМАХа (2):



Вещество зарегистрировано под номером CAS 26062-79-3. Молекулярная масса составляет от 10 тыс. до 1 млн. Катионный заряд расположен на вторичной цепи.

В России производство полиДАДМАХа налажено на предприятии ОАО «БСК» [56]. Товарная форма реагента представляет собой водный раствор с концентрацией основного вещества не менее 25% [57].

Катионные полиакриламиды (далее – «КПАА») получают путем сополимеризации акриламида с акриловым мономером катионной природы, в качестве которых для этой цели наиболее часто используются следующие соединения:

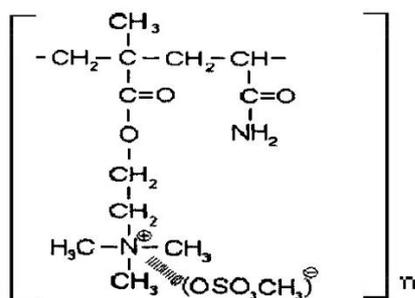
- (2-акриламидоэтил) N-метил, N-диэтиламмоний метилсульфат;

- (2-акриламидоэтил) N-метил, N-диэтиламмоний хлорид;
- (2-акриламидоэтил) триметиламмоний хлорид;
- (2-акриламидоэтил) триметиламмоний метилсульфат;
- (2-метакриламидоэтил) триметиламмоний хлорид;
- (2-метакриламидоэтил) триметиламмоний метилсульфат;
- (2-метакриламидпропил) триметиламмоний хлорид;
- (3-акриламидпропил) триметиламмоний метилсульфат [37].

Вещества, соответствующие разным вариантам представленных выше сополимеров, зарегистрированы под номерами CAS 69418-26-4; 26006-22-4; 35429-19-7; 25568-39-2; 60162-07-4; 51410-72-1; 52285-95-7; 68227-15-6; 55216-72-3; 26796-75-8; 45021-77-0. Молекулярная масса составляет от 0,5 до 1 млн. Катионный заряд расположен на вторичной цепи.

В России производство КПАА в настоящее время осуществляется на предприятиях ООО НПП «КФ» (реагенты Росфлок 99М, Росфлок КФ) [66, 67] и ЗАО «Соленис Технолоджис МСП» (реагенты «Праестол» марок 610 ВС, 610 TR, 611 ВС, 611 TR, 643 ВС, 644 ВС, 650 ВС, 650 TR, 655ВС, 806 ВС, 810 ВС, 851 ВС, 851 TR, 852 ВС, 853ВС, 854ВС) [45].

Росфлок 99М представляет собой катионизированный низкомолекулярный полиакриламид с функциональными добавками. Структурная формула полимера Росфлок 99М (3):



(3)

Молекулярная масса Росфлок 99М изменяется в пределах от $0,5 \cdot 10^6$ до $1,5 \cdot 10^6$. Реагент выпускается в сухой или жидкой товарной формах [49].

многонедельной) циркуляции промывочной жидкости буровой раствор подвергается многократному нагреванию до забойной температуры. Принимая это во внимание, можно считать неизбежным протекание в системе процессов гидролитической и термоокислительной деструкции полимеров. Также следует иметь в виду, что значения показателя рН бурового раствора, регламентированные в проектах на строительство скважины в большинстве случаев, лежат в щелочном диапазоне.

Известно, что деструкция полимеров по эфирным, сложноэфирным и амидным связям происходит гораздо легче (и при более мягких условиях), чем по связям углерод-углерод. В связи с этим варианты Росфлок 99М, Росфлок КФ, а также марки КПАА Праестол, имеющие эти виды связей в структуре вторичных, несущих катионный заряд, цепей, заведомо проигрывают полиЭПИ-ДМА и полиДАДМАХ. Также известно и то, что амидные группы полиакриламида и его производных подвержены щелочному гидролизу при высоких значениях рН среды [4]. При этом амидные группы в акриламидных мономерах постепенно замещаются карбоксильными группами, имеющими анионную природу, в результате чего исходно катионный полимер трансформируется в амфолитный полимер. Этот процесс в условиях щелочной среды бурового раствора будет обуславливать структурную изменчивость молекулы (а с большой вероятностью и эксплуатационных свойств полимера) со временем в процессе бурения в составе бурового раствора. С этих позиций применение Росфлок 99М, Росфлок КФ, а также катионных марок Праестол в качестве основы разрабатываемой технологии не обнаруживает большой надежности.

ПолиЭПИ-ДМА и полиДАДМАХ же, напротив, в структуре своих молекул содержат только относительно устойчивые к деструктивным воздействиям С-С связи, способные длительно сохранять активность в широком диапазоне значений рН, в том числе и в щелочной области.

Кроме того, как следует из проведенного обзора, КПАА представляет собой достаточно высокомолекулярный полимер, поэтому в существенном количестве добавить его в буровой раствор не представляется возможным, что накладывает

определенные ограничения при выборе его концентраций для обеспечения надлежащего эффекта.

Опираясь на проведенный обзор и последующий анализ соответствия отдельных марок катионных полимеров условиям применения можно заключить, что наиболее перспективными кандидатами для их использования в составе бурового раствора для целей разрабатываемой технологии с учетом промышленной доступности продукта в современных реалиях являются два: полиЭПИ-ДМА и полиДАДМАХ.

1.3 Выводы по главе 1

Нестабильность ствола скважины является довольно частым явлением при бурении разрезов, сложенных глинистыми породами. При этом наиболее серьезные осложнения, на борьбу с которыми, а также на ликвидацию сопутствующих аварий затрачивается до 10% календарного времени бурения, возникают в интервалах залегания осыпающихся литифицированных глинистых пород.

Проведенный анализ научно-технической информации позволил установить следующее.

Категория осыпающихся литифицированных глинистых пород объединяет глинистые породы дочетвертичного возраста, прошедшие в своем развитии стадию позднего диагенеза и обладающие преимущественно контактами переходного типа, которым свойственна метастабильность, являющаяся причиной серьезного ослабления сил сцепления между частицами при гидратации.

Наиболее характерными особенностями, предопределяющими поведение осыпающихся литифицированных глинистых пород при бурении, являются дегидратированное состояние, обуславливающее их высокую гидратационную активность, что при увлажнении приводит к возникновению высоких гидратационных напряжений, способствующих разупрочнению породы; хрупкий характер разрушения; наличие ориентированной микроструктуры, трещиноватости и сланцеватости, обуславливающих анизотропию сил сцепления в массиве породы.

К настоящему времени, опираясь на накопленный промысловый опыт по использованию отдельных подходов, связанных с составом и свойствами

применяемого бурового раствора, большинство исследователей и инженеров наиболее действенным считают применение комплексных стратегий.

Эти результативные стратегии, не смотря на различия в предлагаемых средствах реализации, можно разложить на одни и те же общие базовые элементы: снижение гидратационной активности дисперсионной среды бурового раствора, снижение темпов проникновения фильтрата бурового раствора в капилляры и микротрещины горной породы, усиление сил сцепления между агрегатами в массиве породы.

Такая система мер способна учесть особенности осыпающихся литифицированных глинистых пород в контексте всех значимых факторов, катализирующих их дестабилизацию, и, по сути, представляет собой тот минимальный набор, который должен быть обязательно реализован. Таким образом, именно этот набор элементов можно признать научно обоснованной стратегией, на обеспечение которой целесообразно нацелить технологию, разрабатываемую в рамках настоящего диссертационного исследования.

Что касается катионных полимеров, которые согласно идее работы представляют собой перспективную платформу для разработки технологических решений, способных обеспечить стабилизацию ОЛГП во время бурения, то опыт их применения в качестве компонентов буровых растворов на водной основе уже довольно распространен и успешен. Обзор вариантов их использования в составе промывочных жидкостей показал, что катионные полимеры в лабораторной и промысловой практике используются в качестве ингибиторов набухания глин, понизителей фильтрации, инкапсуляторов.

В целом, основываясь на логике исследователей, а также общенаучных данных можно заключить, что применение катионных полимеров в составе буровых растворов целесообразно для реализации выбранной стратегии стабилизации ОЛГП. При этом, важно подчеркнуть, что рациональная область применения разрабатываемой в рамках диссертационного исследования технологии, связанной с применением катионных полимеров, должна ограничиваться безглинистыми полимерными буровыми растворами.

Проведенный обзор доступных катионных полимеров, позволил произвести предварительный отбор и остановиться на двух перспективных видах: полиЭПИ-ДМА и полиДАДМАХ.

По результатам проведенного анализа (и с учетом необходимости обеспечения преемственности технологий промывки и последующего крепления скважины) дальнейшими задачами в рамках настоящего диссертационного исследования стали:

- изучение и оценка значимых эксплуатационных характеристик предварительно отобранных видов катионных полимеров для выбора наиболее подходящего варианта, позволяющего наилучшим образом реализовать выбранную стратегию стабилизации осыпавшихся литифицированных глинистых пород;

- собственно разработка технологических решений, основанных на применении выбранного катионного полимера в составе промывочной жидкости при бурении скважин;

- проведение экспериментальных исследований, подтверждающих эффективность разработанных технологических решений;

- разработка рекомендаций и технологических мероприятий по подготовке ствола скважины, пробуренной с использованием катионного полимера к последующему цементированию;

- промысловая апробация результатов исследования.

ГЛАВА 2 ИССЛЕДОВАНИЕ ЭКСПЛУАТАЦИОННЫХ ХАРАКТЕРИСТИК КАТИОННЫХ ПОЛИМЕРОВ КАК КОМПОНЕНТОВ ПРОМЫВОЧНЫХ ЖИДКОСТЕЙ

2.1 Выбор модели и методов для исследования влияния катионных полимеров на стабильность осыпающихся литифицированных глинистых пород

Вопросы выбора адекватных моделей и подходящих методик являются неизменно актуальными при проведении любого исследования. Применительно к настоящему исследованию, выбранные методы должны позволить произвести оценку эксплуатационных характеристик предварительно отобранных видов катионных полимеров с точки зрения их влияния как компонентов бурового раствора на стабильность осыпающихся литифицированных глинистых пород. Методический инструментарий в идеале должен быть нацелен на оценку различных аспектов влияния бурового раствора с учетом описанных в предыдущей главе значимых факторов на образец целевой горной породы. При этом сразу обращают на себя внимание два проблемных момента. Одной из проблем является отсутствие кернового материала вследствие его известной труднодоступности, что вынуждает прибегнуть к его имитации. Вторая проблема заключается в том, что влияние среды бурового раствора и его компонентов на стабильность ОЛГП является многофакторным, и поэтому не вполне понятно, каким образом, проведя оценку отдельных аспектов влияния, можно оценить и их результирующую.

Таким образом, на данном этапе стояла задача выбора (а где потребуется и разработки) модели осыпающейся литифицированной глинистой породы, а также способа моделирования процесса ее разупрочнения под действием основных дестабилизирующих факторов для оценки их совокупного эффекта. При этом учитывалась необходимость обеспечения следующих обязательных требований: во-первых модель должна быть адекватной, то есть учитывающей наиболее важные качества, связи и характеристики реальной системы, но при этом быть доступной, и позволять получать удовлетворительные данные при низком уровне затрат; во-вторых подбор подходящего варианта должен быть проработан и на структурном и на функциональном уровнях моделирования; в третьих, подходящий вариант

должен обеспечивать преемственность результатов исследований во времени, их воспроизводимость.

Обоснование оптимальной модели осыпавшихся литифицированных глинистых пород для целей настоящего исследования.

Из имеющегося промыслового опыта известно, что для изучения влияния бурового раствора на глинистые породы часто используется либо высушенный и измельченный шлам целевой породы, либо чистый глинопорошок, из которых методом прессования изготавливают образец, имитирующий целик горной породы.

Вследствие того, что за время движения в потоке промывочной жидкости от забоя до устья скважины выбуренная порода успевает основательно пропитаться буровым раствором и провзаимодействовать в физико-химическом плане с его компонентами, а также, что шлам выбуренной породы может быть непостоянен по составу, вариант его использования в качестве сырья для изготовления прессованных образцов не может отвечать обозначенным выше требованиям по воспроизводимости результатов. Кроме того, большую неопределенность в получаемые результаты вносит переменный состав промывочной жидкости.

В связи с этим, направление внимания было целесообразным сместить в сторону стандартизованных доступных глинопорошков как основного материала для изготовления образцов, имитирующих ОЛГП. Тем более, что, судя по ряду публикаций, можно говорить об их довольно широком использовании для этих целей. Правда при этом один тип глинистой породы моделируется разными типами глинопорошков [23,34,102].

При выборе оптимального для целей исследования варианта глинопорошка имелось в виду, что модель должна репрезентировать горную породу и в структурном, и в функциональном плане. Структурный уровень соответствия можно обеспечить в первую очередь минералогическим составом глинопорошка, а также его влажностью. Обобщенные данные большого числа исследований минералогического состава глинистых пород [43,44,54] показывают, что в осыпавшихся литифицированных глинистых породах глинистые минералы представлены в основном смешанослойными минералами иллит-

монтмориллонитового и иллит-монтмориллонит-хлоритового ряда, а также монтмориллонитом и иллитом. При этом содержание набухающих пакетов в смешанослойных образованиях зачастую достигает до 50 % и более. Характер же связи между отдельными структурными элементами, согласно данным проведенного ранее обзора, в первую очередь обусловлен дегидратированным в ходе литогенеза состоянием глинистой породы. Исходя из этого логичным было бы использовать дегидратированный (т.е. высушенный) глинопорошок, сырьем для которого служит бентонитовая (т.е. содержащая в своем составе способный набухать в водной среде монтмориллонит) природная глина.

Функциональный уровень соответствия обеспечивается схожестью особенностей поведения модели и прототипа в среде бурового раствора. Как уже говорилось ранее, особенностью ОЛГП является их высокая гидратационная активность, выражающаяся в возникновении высоких гидратационных напряжений при увлажнении. При этом с развитием гидратационных напряжений (давления набухания) происходит ослабевание контакта и увеличение расстояния между частицами в отсутствие внешнего сжимающего давления. Применительно к процессу бурения, вектор такого увеличения расстояния естественно будет направлен в сторону наименьшего сопротивления (т.е. в сторону ствола скважины), обуславливая возникновение осыпей и обвалов целого массива породы. Принимая это во внимание, можно заключить, что для обеспечения соответствия модели на функциональном уровне также необходимым является использование глинопорошка, содержащего в своем составе преимущественно набухающий глинистый минерал. Однако, одновременно следует помнить и о том, что процесс разупрочнения (диспергирования, распада) глинистых образцов может сдерживаться за счет аутоадгезионных процессов, выраженность которых в дисперсных системах находится в прямой зависимости от коллоидальности глинистой фазы. Поэтому, подходящим вариантом для изготовления прессованных образцов, следует считать глинопорошок с низкой коллоидальностью, выражающейся в низком значении такого показателя качества как «выход глинистого раствора». Более того, этот показатель для обеспечения

воспроизводимости результатов должен находиться в довольно узком диапазоне значений.

Обобщая все вышесказанное, для получения адекватной модели для целей исследования было принято решение использовать глинопорошок марки ПБН с нормированный показателем «выход глинистого раствора» на уровне 2,5-3 м³/тн, предварительно дегидратированный путем сушки до постоянной массы при температуре 105°С. Кажущуюся невозможность учета анизотропии (ввиду априорной однородности прессованного образца) было решено компенсировать за счет самой постановки процесса разупрочнения образца на втором этапе моделирования.

Обоснование оптимального способа моделирования процесса разупрочнения под действием основных дестабилизирующих факторов.

Существующие методики оценки влияния среды бурового раствора на стабильность глин зачастую позволяют учесть лишь отдельные аспекты. Так, исследования, проводимые при помощи тестера линейного набухания [120,121] или прибора Жигача-Ярова [71] позволяют оценить степень набухания образца и ингибирующие свойства раствора, в то время как аспекты динамики проникновения фильтрата бурового раствора, а также ослабления связей между структурными элементами остается неучтенным.

Методики определения увлажняющей способности бурового раствора [34] и определения времени капиллярной пропитки [122,129] позволяют оценить интенсивность увлажнения образца исследуемой жидкостью, при этом оставляя без внимания аспект ослабления связей между структурными элементами под расклинивающим проникновением дисперсионной среды.

Методика «Hot Rolling Dispersion Test» [40,128], позволяет оценить степень эрозионной устойчивости образцов под воздействием циркулирующего в ячейке старения бурового раствора. Такой подход имеет определенные преимущества, так как позволяет учитывать действие сразу нескольких аспектов (ингибирующие свойства раствора, его увлажняющую способность, ослабляющее действие на структурные связи). Однако не позволяет учесть, где это важно, влияния

анизотропии свойств глинистой породы и специфики (односторонности) ее контакта с промывочной жидкостью в реальных условиях при бурении. Кроме того, вскрытие ячеек и оценка состояния образцов происходит через определенное время после начала теста и для каждого конкретного случая при сравнительном анализе чрезвычайно важно подобрать это время таким образом, чтобы оно оказалось достаточным для проявления разницы между двумя вариантами, но не чрезмерным, когда оба образца успевают разрушиться основательно.

Также достаточно широко применяются подходы [102,116,130], когда образцы породы или их имитации помещаются в среду исследуемого бурового раствора, или имитирующую его фильтрат и через определенные промежутки времени проводится визуальная или инструментальная оценка их состояния. При этом при оценке степени сохранности образцов, выраженности трещин и т.п. получение сравнительных количественных характеристик зачастую затруднено, позволяя по результатам экспериментов оперировать только качественными различиями.

Таким образом, описанные подходы для целей настоящего исследования можно рассматривать как информативные, но вместе с тем лишь как дополнительные инструменты, поскольку они не позволяют учесть совокупного действия всех дестабилизирующих факторов на модель осыпающейся литифицированной глинистой породы. В связи с чем для исследования влияния предварительно отобранных катионных полимеров на стабильность ОЛГП была разработана схема моделирования, позволяющая учесть совместное влияние дестабилизирующих факторов, а также дающая возможность получить количественные характеристики.

Согласно этой схеме, моделирование процесса разупрочнения ведется с использованием установки, представленной на рисунке 2.

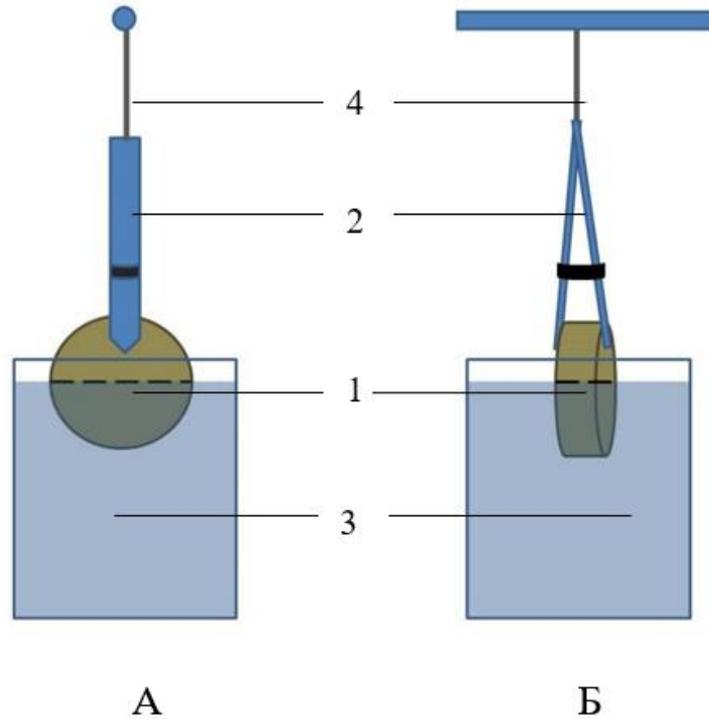


Рисунок 2 - Схема установки для оценки влияния среды бурового раствора на стабильность осыпающихся литифицированных глинистых пород (вид спереди (А) и сбоку (Б))

При этом образец (1), имитирующий ОЛГП (согласно вышеприведенному обоснованию представляет собой спрессованный предварительно высушенный до постоянной массы глинопорошок марки ПБН с нормировано низким значением показателя выхода глинистого раствора) помещается в удерживающее устройство (2) и опускается в исследуемую среду (3) до середины при помощи подвеса (4). С момента погружения на образец начинают действовать одновременно несколько факторов:

- пропитывание образца дисперсионной средой, обуславливающее ее расклинивающее действие на структурные элементы (частицы глинопорошка);
- гидратационное взаимодействие глинистых минералов с дисперсионной средой, приводящее к возникновению давления набухания;
- ослабление связей между структурными элементами вследствие расклинивающего действия дисперсионной среды и возникновения давления набухания на окружающие частицы;

- гравитационный фактор, усугубляющий выраженность ослабления связей между отдельными структурными элементами.

Сам образец, будучи погруженным в исследуемую среду лишь наполовину, обеспечивает сходство с реальной внутрискважинной ситуацией, когда воздействие промывочной жидкости имеет место лишь со стороны, контактирующей с буровым раствором поверхности глины. При этом расположение образца вертикально на подвесе обеспечивает то, что и расклинивающее давление дисперсионной среды, и давление набухания будут способствовать перемещению отдельных структурных элементов образца в сторону наименьших сопротивлений (в сторону жидкости и вниз), обеспечивая учет анизотропии прочностных свойств. При такой постановке также обеспечивается вклад гравитационного фактора, усугубляющего дестабилизационные процессы и направляющие вектор их действия вертикально вниз [79,83].

Процесс разупрочнения имитации осыпающейся литифицированной глинистой породы при описанной постановке может быть охарактеризован такими количественными показателями как:

- время пропитки образца до границ контура удерживающего устройства (T_{II});
- время первого и последующих «сбросов» (T_C), характеризующее динамику осыпания образца (под «сбросом» понимается отделение и отрыв от исходного образца отдельного крупного агрегата, многократно превышающего размер отдельного структурного элемента);
- время разрушения образца до границы его погружения в исследуемый раствор (T_P);
- время появления трещин (T_T) на образующей цилиндрического образца в пределах ее непогруженной в раствор части;
- масса сохранившей прочность части образца (m) после определенного времени выдержки;
- время обрушения образца из удерживающего устройства (T_O).

Кроме того, при таком моделировании можно фиксировать весьма информативные качественные характеристики, дополняющие картину процесса дестабилизации, например, контур пропитки образца исследуемой средой (в качестве показателя затухания скорости ее проникновения с глубиной).

Разработанная схема моделирования была проверена на адекватность и сходимость получаемых результатов. Проверку осуществляли в среде, имитирующей фильтрат бурового раствора, содержащий различные типы водорастворимых солей. При этом для корректного сопоставления рассолы готовились одинаковой плотности. В качестве меры оценки сходимости результатов использовали показатель максимального отклонения полученных значений от среднего арифметического, выраженного в процентах последнего. По данным проведенной проверки, отраженным в таблице 2, можно заключить, что полученные результаты хорошо согласуются с известными данными о влиянии различных солей на проникающую способность фильтрата и скорость его разупрочняющего действия [60,96], а кроме того с данными о стабилизирующем действии ацетат-анионов по отношению к непластичным глинам [24]. Оценка сходимости результатов показала, что максимальное отклонение фиксируемых показателей от среднего значения не превышает 16%.

Таким образом с учетом приведенных обоснований и результатов предварительной проверки разработанная схема моделирования была признана работоспособной для оценки влияния отобранных катионных полимеров на стабильность осыпающихся литифицированных глинистых пород в рамках соответствующего этапа, а также на других этапах настоящего исследования. Более того, разработанная на основе этой схемы экспресс-методика сравнительной оценки влияния компонентов бурового раствора на стабильность ОЛГП была внедрена в производственную деятельность сервисной компании с хорошей результативностью (соответствующая справка о внедрении представлена в Приложении А).

Таблица 2 – Данные проверки схемы моделирования на адекватность и сходимость получаемых результатов

Показатели	Состав фильтрата					
	H ₂ O	H ₂ O + KCl	H ₂ O + NaCl	H ₂ O + CaCl ₂	H ₂ O + MgCl ₂	H ₂ O + Na Ацетат
	ρ_{ϕ} , г/см ³					
	1,00	1,06	1,06	1,06	1,06	1,06
T_n , мин-с	3-50	1-50	3-40	4-20	5-30	3-50
	3-30	2-10	4-10	4-50	6-10	4-50
	4-30	2-10	4-20	4-50	6-30	4-30
Среднее значение T_n , мин-с	3-55	2-05	4-05	4-40	6-05	4-25
Максимальное отклонение ΔT_n , %	14,9	12,0	10,2	7,1	9,6	13,3
T_p , мин-с	4-20	3-40	5-10	6-00	8-10	5-20
	4-10	3-20	4-50	5-10	7-10	6-10
	4-50	3-30	5-00	5-40	7-40	5-50
Среднее значение T_p , мин-с	4-25	3-30	5-00	5-35	7-55	5-45
Максимальное отклонение ΔT_p , %	9,4	4,7	3,3	7,4	9,5	7,2
m , г	2,95	1,30	3,50	4,05	5,10	4,20
	2,70	1,65	3,35	3,95	4,65	4,90
	3,15	1,70	3,55	4,25	5,25	5,10
Среднее значение m , г	2,93	1,55	3,47	4,08	5,00	4,73
Максимальное отклонение Δm , %	7,8	16	3,5	4,2	7,0	11,2
Примечание: ρ_{ϕ} -плотность фильтрата; T_{II} - время пропитки образца до границ контура удерживающего устройства; T_p – время разрушения образца до границы его погружения в исследуемую среду; m - масса сохранившей прочность части образца после 5 минут выдержки в исследуемой среде. Значения времени при замерах округлялись до ближайшего целого значения десятков секунд						

В качестве дополнительных методов, позволяющих оценить эксплуатационные характеристики отобранных катионных полимеров было принято решение использовать:

- исследование на свободное набухание при помощи тестера линейного набухания;

- исследование эрозионной устойчивости образцов в динамической среде бурового раствора при термостатировании («Hot Rolling Dispersion Test»);

- тест на качество гидратации бентонита при приготовлении его суспензии.

Принцип исследования на линейное набухание заключается в том, что предварительно подготовленные путем прессования при помощи компактора (рисунок 3, (а)) образцы глины стандартного размера помещаются в ячейку (рисунок 3, (б)), обеспечивающую контакт образца с исследуемой средой. Далее ячейка подключается к установке (рисунок 3, (в)), фиксирующей линейную деформацию образца вследствие набухания во времени.



а

б



в

Рисунок 3 - Комплект оборудования для исследования на свободное набухание (компактор (а), ячейка (б), тестер линейного набухания (в))

Принцип исследования на эрозионную устойчивость заключается в том, что предварительно подготовленные путем прессования при помощи компактора (рисунок 4, (а)) образцы глины стандартного размера помещаются в ячейку термостарения (рисунок 4, (б)), содержащую буровой раствор. Далее ячейка устанавливается на вращающиеся валы и термостатируется при непрерывном их вращении в специальной печи (рисунок 4, (в)) при определенной температуре в течение продолжительного времени. По истечении этого времени раствор проливают через сито, затем оценивают внешний вид, размеры, и массу оставшихся на сите фрагментов.



Рисунок 4 - Комплект оборудования для исследования на эрозионную устойчивость (компактор (а), ячейка термостарения (б), вальцовая печь (в))

Кроме того, данный метод может быть использован для оценки влияния добавок отдельных реагентов на свойства и параметры бурового раствора. В таком варианте он не требует внесения в термостатируемую ячейку спрессованного образца глины.

Принцип теста на качество гидратации бентонита [77] заключается в том, что при помощи высокоскоростной мешалки (рисунок 5, (а)) готовится суспензия бентонитового глинопорошка на пресной воде с добавлением исследуемого реагента (опытная проба) и без такового (контрольная проба), после чего при помощи ротационного вискозиметра (рисунок 5, (б)) измеряют реологические параметры получившейся суспензии. Качество гидратации оценивается путем сравнения значений параметра динамическое напряжение сдвига (далее – «ДНС»)

в опытной и контрольной пробах. При этом рассчитывается показатель ингибирующей способности (далее - «ИС»), % по формуле (6):

$$\text{ИС} = 100 - X_2 / X_1 * 100, \quad (6)$$

где X_1 - значение параметра ДНС контрольной пробы, дПа;

X_2 - значение параметра ДНС опытной пробы, дПа.



а



б

Рисунок 5 - Комплект оборудования для проведения теста на качество гидратации бентонита (высокоскоростной миксер (а), ротационный вискозиметр (б))

Подробное описание реализации всех выбранных методов в ходе этапов исследования приведено в разделах 2.2. и 3.

Кроме того, при исследовании использовались стандартные отраслевые методы по ГОСТ 33213-2014 [17].

2.2 Прогнозирование свойств катионных полимеров как компонентов буровых растворов и экспериментальная проверка их действительных эксплуатационных характеристик в составе промывочных жидкостей

Основной задачей на этом этапе исследования являлось изучение значимых эксплуатационных характеристик отобранных на предыдущем этапе перспективных видов катионных полимеров: полиЭПИ-ДМА и полиДАДМАХ. А

также окончательный выбор наилучшего варианта, в большей степени согласующегося с выбранной комплексной стратегией стабилизации осыпавшихся литифицированных глинистых пород.

Известно, что свойства полимеров в первую очередь определяются их структурой, химическим строением [72]. Поэтому, прежде всего, целесообразно было провести сравнительный анализ структурных особенностей полимеров в контексте основных элементов комплексной стратегии стабилизации ОЛГП, спрогнозировать возможный эффект, после чего проверить их действительные эксплуатационные свойства в условиях эксперимента. Таким образом, окончательный результат выбора наилучшего варианта полимера будет обоснован одновременно на двух уровнях: теоретическом и экспериментальном, что, несомненно, увеличит надежность разрабатываемой технологии.

К основным параметрам, описывающим химическое строение полимера можно отнести: структуру основной и боковых цепей; количество, характер и взаимное расположение отдельных функциональных групп и атомов в пределах макромолекулы. В свою очередь эти свойства определяют целый каскад качеств полимера, таких, как гибкость макромолекулы, способность образовывать различные внутримолекулярные и надмолекулярные структуры и прочие. Исходя из анализа структурных формул полиЭПИ-ДМА (1) и полиДАДМАХа (2) можно сказать следующее.

Прежде всего, принимая к сведению то, что именно катионные группы полимера обуславливают силу связи его молекул с поверхностью глинистой породы, следует оценить и сопоставить такую характеристику как плотность заряда.

Расчеты показывают, что плотность заряда для полиЭПИ-ДМА составляет 7,27 мг·экв/г, в то время как для полиДАДМАХа этот показатель составляет 6,19 мг·экв/г. Учитывая, что данный показатель для катионных производных полиакриламида лежит в диапазоне 2,1-3,53, уровень плотности заряда для рассматриваемых вариантов можно признать в близкой степени высоким. Таким образом, можно сказать, что сила адсорбционного взаимодействия с поверхностью

глинистой породы должна быть весьма высока и примерно одинакова для обоих полимеров.

В структурном плане полиЭПИ-ДМА представляет собой линейный полимер с четвертичным атомом азота в основной цепи, не имеющий боковых цепей (имеются лишь боковые метильные группы, а также гидроксильная группа).

ПолиДАДМАХ также представляет собой линейный полимер, однако четвертичный атом азота располагается за пределами основной цепи в составе боковых пятичленных циклов. Помимо боковых метильных групп у четвертичного азота, никаких других заместителей в структуре молекулы нет. Примечательно, что боковые пятичленные циклические фрагменты находятся преимущественно в *цис*-конфигурации (согласно научным данным [76] соотношение *цис*- и *транс*-структур в молекуле полиДАДМАХа соответствует 5-6:1), т.е. находятся по одну сторону цепи. Такая особенность химической структуры позволяет разделить молекулу полимера на отдельные зоны: полярную гидрофильную и неполярную гидрофобную (рисунок 6).

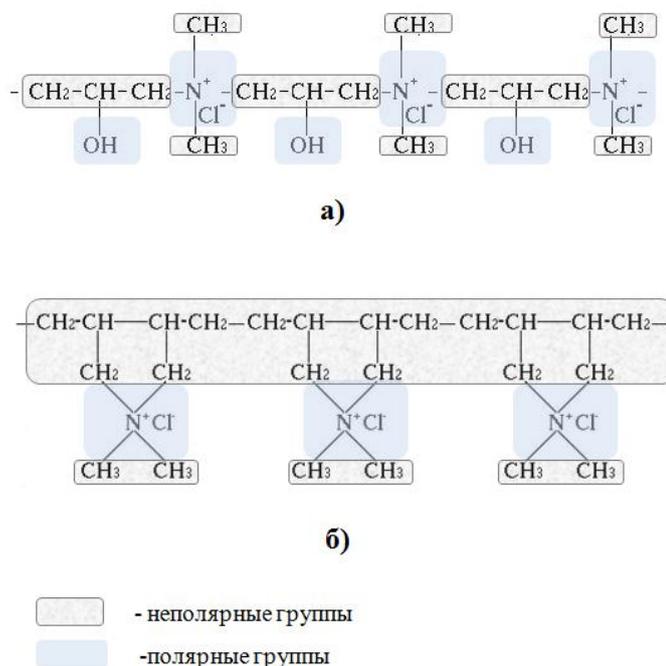


Рисунок 6 – Зонирование структуры молекул полиЭПИ-ДМА (а)
и полиДАДМАХа (б)

Подобное зонирование полиЭПИ-ДМА не позволяет выделить в структуре его молекул отдельных протяженных участков с гидрофобными свойствами,

поскольку непротяженные алкильные участки и без того имеющие полярный заместитель в виде гидроксильной группы перемежаются с ионизированными группами, содержащими четвертичный азот. Поэтому, можно сказать, что молекула носит гидрофильный характер в каждой своей части.

Описанное химическое строение напрямую определяет гибкость макромолекул рассматриваемых полимеров, а также способность образовывать внутримолекулярные структуры.

Известно, что гибкость макромолекул обуславливается возможностью вращения отрезков цепи вокруг связей основной цепи под действием теплового движения или внешних сил. Известно также, что вращение вокруг простых химических связей возможно при условии отсутствия стерического затруднения. С этих позиций молекулу полиЭПИ-ДМА можно признать достаточно гибкой, поскольку заместители в виде метильных групп при четвертичном азоте и гидроксильной группы при углероде в основной цепи, во-первых, невелики, а во-вторых, расположены друг от друга на расстоянии, что делает возможным взаимное вращение звеньев цепи. Благодаря этому молекула полиЭПИ-ДМА приобретает более или менее свернутую конформацию. При этом формированию глобулярной структуры способствует образование внутримолекулярных водородных связей, обусловленных наличием в структуре молекулы большого количества гидроксильных групп.

Молекулу полиДАДМАХа, напротив, можно охарактеризовать как относительно жесткую, поскольку, во-первых, боковые пятичленные циклы жестко связывают между собой два соседних углеродных атома из четырех в составе звена, а во-вторых, являются очень объемными, что стерически препятствует сближению двух соседних участков (т.е. сгибанию) макромолекулы. Благодаря этому молекула полиДАДМАХа тяготеет к конформации вытянутой цепи. Формированию такой развернутой конформации способствует наличие вдоль макромолекулы часто расположенных катионных групп, что в результате электростатического отталкивания одноименных зарядов делает невозможным сближение участков цепи.

Таким образом можно обоснованно заключить, что в объеме бурового раствора при одной и той же степени минерализации рассматриваемые полимеры будут находиться относительно друг друга в следующих конформациях:

- полиЭПИ-ДМА - в более свернутой (глобулярной) конформации;
- полиДАДМАХ - в более развернутой (вытянутой) конформации.

Исходя из вышеприведенного анализа был сделан следующий предварительный прогноз эксплуатационных характеристик сравниваемых катионных полимеров в контексте выбранной стратегии стабилизации осыпающихся литифицированных глинистых пород.

Относительно первого элемента стратегии, заключающегося в снижении гидратационной активности водной фазы оба полимера следует признать перспективными. Оба полимера, представляют собой полиэлектролиты (поликатионы), которые, будучи растворенными в водной среде, вступают в ориентационные ион-дипольные взаимодействия с молекулами воды, вызывая их упорядочивание. При этом тепловое движение молекул воды в пределах гидратной оболочки полимерной молекулы резко замедляется, что существенно снижает диффузионную активность молекул воды [6].

Второй элемент выбранной стратегии, заключающийся в снижении темпов проникновения фильтрата бурового раствора в капилляры и микротрещины горной породы, также может быть реализован в случае применения каждого из двух полимеров. При этом сам механизм эффекта заключается в том, что прочно адсорбировавшиеся на поверхности глины цепи полимера формируют своеобразный защитный экран, препятствующий диффузии подвижных молекул воды вглубь глинистой породы. Такое экранирующее действие в случае полиЭПИ-ДМА обеспечивается большой толщиной адсорбционного слоя, обусловленной клубковой конформацией цепи, внутри которой заключена объемная прослойка структурированной воды гидратных оболочек сближенных участков скрученной молекулы. В случае полиДАДМАХа экранирующий эффект достигается за счет наличия протяженных неполярных гидрофобных участков вдоль молекулы полимера, которые, при адсорбции полимера на поверхность субстрата, остаются

- сопоставимый уровень ингибирующих свойств (заключающихся в снижении гидратационной активности водной дисперсионной среды и снижении темпов ее проникновения в капилляры и микротрещины глинистой породы), с превалированием полиДАДМАХа за счет более эффективного экранирования глинистой поверхности (ввиду ожидаемой большей протяженности защищаемого участка глинистой породы l_2);

- более ярковыраженные инкапсулирующие свойства полиДАДМАХа.

Проверка этих предположений велась с использованием выбранных в разделе 2.1 методов.

Ингибирующая способность полимеров полиЭПИ-ДМА и полиДАДМАХ, как результирующая от снижения гидратационной активности воды в присутствии рассматриваемых катионных полимеров и их экранирующего действия определялась посредством двух методов.

Прежде всего оценивалось качество гидратации бентонита в суспензии, приготовленной с добавлением катионного полимера (опытная проба) в сравнении с контрольной пробой (не содержащей катионного полимера) по реологическим характеристикам получившейся суспензии. При этом для полноты картины оценивалось ингибирующее действие разных концентраций рассматриваемых полимеров. Для этого в лабораторные стаканы вносили разное количество катионного полимера, соответствующее выбранной его конечной концентрации (таблица 3), после чего объем жидкости в стакане доводили до 400 см³ водопроводной водой и тщательно перемешивали. Далее, во всех вариантах доводили рН среды до значения 9 единиц путем добавления 10% раствора гидроксида натрия, контролируя уровень рН при помощи рН-метра. Необходимость этого обусловлена следующими задачами: во-первых, чтобы исключить влияние разницы уровня рН в разных вариантах на степень гидратации бентонита, а во-вторых, для создания дискриминирующих (усложняющих работу ингибитора) условий, способствующих набуханию бентонита. Кроме того, щелочной уровень рН в целом свойственен для буровых растворов, а поэтому воспроизводит условия работы рассматриваемых полимеров в составе

промывочной жидкости. После выравнивания уровня pH в стаканы вносили по 25 гр. бентонитового глинопорошка марки ПБМВ, закрепляли в корпусе высокоскоростного миксера и перемешивали в течение 30 минут. Далее раствор выдерживали 3 часа при комнатной температуре, и перед выполнением измерений дополнительно перемешивали в течение 10 минут на верхнеприводной мешалке при скорости вращения штока около 500 об/мин.

Измерение параметра ДНС в опытной и контрольных пробах проводили при помощи коаксиального ротационного вискозиметра OFITE модели 900, после чего на основе этих данных рассчитывали показатель ингибирующей способности соответствующей концентрации катионного полимера в соответствии с формулой, приведенной в подразделе 2.1. Полученные результаты представлены в таблице 3. Таблица 3 – Ингибирующая способность разных концентраций полиЭПИ-ДМА и полиДАДМАХ

№ варианта	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Полимер	-	полиЭПИ-ДМА				полиДАДМАХ			
Концентрация в составе суспензии, %	-	0,04	0,12	0,2	0,4	0,04	0,12	0,2	0,4
ДНС получившейся суспензии, дПа	75	56	42	20	29	52	32	16	65
Ингибирующая способность соответствующей концентрации катионного полимера (ИС), %	-	25,3	44,0	73,3	61,3	30,7	57,3	78,7	13,3

В соответствии с полученными данными ингибирующая способность в вариантах с полиДАДМАХ несколько выше, чем в вариантах с полиЭПИ-ДМА при одной и той же концентрации, что в целом подтверждает сделанные ранее предположения. При этом ингибирование (определяемое по снижению реологического параметра ДНС) усиливается с ростом концентрации обоих полимеров и достигает максимума при концентрации 0,2%. Заметно, что дальнейшее увеличение концентрации катионных полимеров приводит к

повышению параметра ДНС, что было вполне ожидаемо, поскольку в существенных концентрациях сам полимер загущает дисперсионную среду бентонитовой суспензии, повышает ее реологические параметры, внося помехи в результаты и осложняя их интерпретацию. Поэтому, для сопоставления ингибирующих свойств рассматриваемых катионных полимеров в больших концентрациях использовали другой метод, заключающийся в сравнении степени набухания спрессованных образцов бентонита в среде, содержащей сравниваемые катионные полимеры.

Для проведения исследования на свободное набухание готовили водные растворы рассматриваемых катионных полимеров различной концентрации, как описано выше. При этом рН растворов в опытных и контрольном варианте также доводили до уровня 9,0. Дополнительно из бентонитового глинопорошка марки ПБМВ методом прессования изготавливали образцы-таблетки. Каждая таблетка изготавливалась из 12 граммов глинопорошка под приложенным давлением 6000 psi в течение 30 минут, после чего извлекалась из пресс-формы. Подготовленные таким образом образцы помещались в ячейки тестера линейного набухания (Swellmeter производства OFITE), которые подключались к измерительному блоку устройства. После заполнения ячеек подготовленными растворами с различной концентрацией исследуемых полимеров запускалось программное обеспечение, позволяющее фиксировать линейное расширение образца вследствие набухания во времени. Соответствующие графики представлены на рисунке 8.

В соответствии с полученными данными ингибирующая способность водных растворов полиДАДМАХ в концентрациях 0,4%, 0,8%, 1,2%, 1,6% выше, чем в вариантах с полиЭПИ-ДМА соответствующих концентраций.

По совокупным результатам обоих экспериментов можно заключить, что в диапазоне концентраций 0,04-1,6% оба полимера проявляют ингибирующее действие, усиливающееся при увеличении концентрации катионного полимера в растворе. При этом эффективность полиДАДМАХа заметно выше, чем полиЭПИ-ДМА в тех же концентрациях.

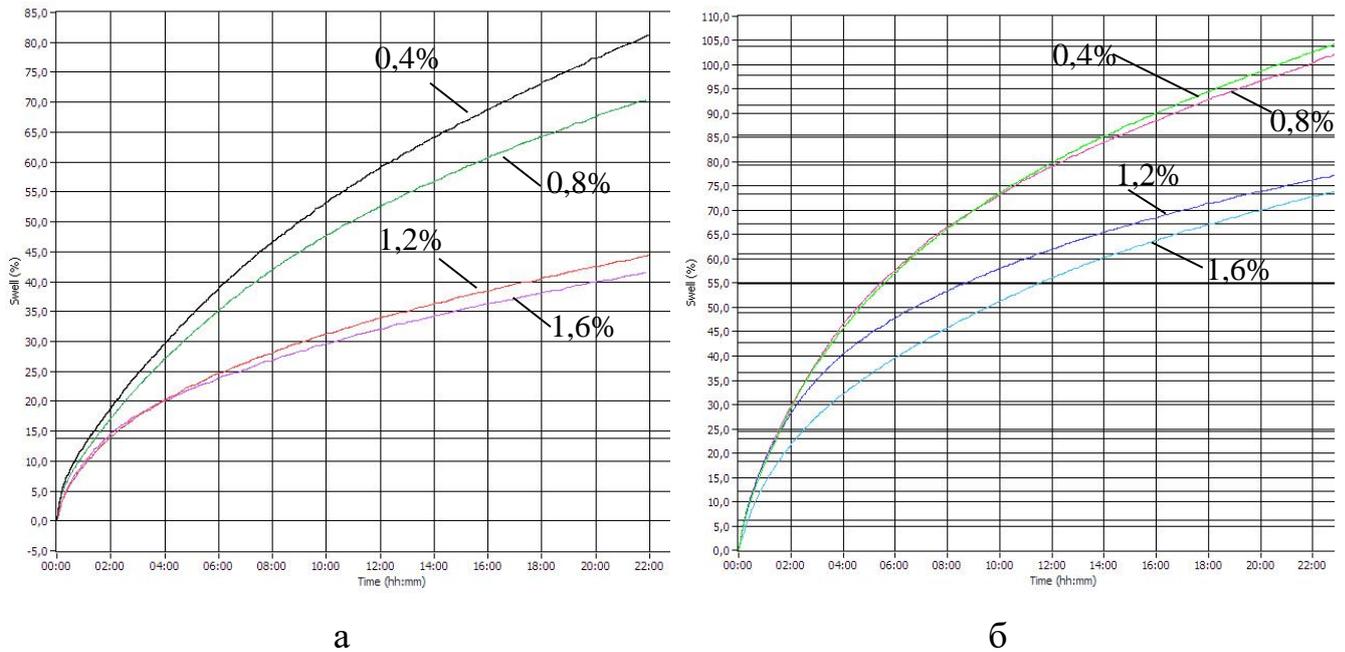
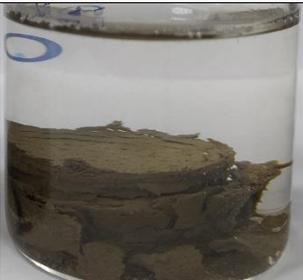
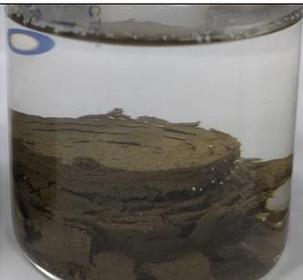


Рисунок 8 – График линейного расширения образцов бентонита в среде с разной концентрацией полиДАДМАХа (а) и полиЭПИ-ДМА (б)

После оценки ингибирующей способности (как результирующей от снижения гидратационной активности воды в присутствии рассматриваемых катионных полимеров и их экранирующего действия) проводили оценку инкапсулирующего действия рассматриваемых катионных полимеров. При этом в целях сравнения оценивали их действие в максимальной из рассмотренных в предыдущих экспериментах концентрации - 1,6%. Инкапсулирующее действие оценивали по сопоставлению степени дезинтеграции спрессованных образцов предварительно высушенного бентонита марки ПБН, для которых свойственно быстрое разрушение до отдельных зерен глинопорошка при их погружении в водный раствор соли КСl. Для этого методом прессования изготавливали образцы-таблетки из бентонитового глинопорошка марки ПБН, предварительно высушенного в сушильном шкафу до постоянной массы. Каждая таблетка изготавливалась из 12 граммов глинопорошка под приложенным давлением 6000 psi в течение 30 минут, после чего извлекалась из пресс-формы. Далее образцы полностью погружались в стеклянные лабораторные стаканы, в которые предварительно вносили по 50 см³ рассола КСl с добавлением или без рассматриваемых катионных полимеров в выбранной концентрации.

Непосредственно с момента погружения в исследуемую среду за динамикой дезинтеграции образцов устанавливалось визуальное наблюдение с фотофиксацией через определенные промежутки времени. Внешний вид образцов в разные моменты времени представлен в Таблице 4.

Таблица 4 – Сравнение инкапсулирующего действия полиДАДМАХа и полиЭПИ-ДМА

Время нахождения образца в исследуемой среде	Состав исследуемой среды:		
	КС1 - 10% (контрольный вариант)	КС1 - 10% полиДАДМАХ – 1,6%	КС1 - 10% полиЭПИ-ДМА – 1,6%
0 мин			
1 мин			
3 мин			
5 мин			

Судя по полученным данным, скорость дезинтеграции спрессованного образца заметно снижена в случае присутствия в системе полиДАДМАХа (внешний вид образца через минуту выдержки практически не отличается от исходного, в то время как в контрольном варианте и варианте, содержащем полиЭПИ-ДМА, к этому времени следы разрушения уже весьма существенны).

Кроме того, в варианте, содержащем полиДАДМАХ, бросается в глаза увеличенный размер агрегатов, на которые распадается исходный образец, существенно превышающий размер зерен глинопорошка в контрольном варианте. В варианте, содержащем полиЭПИ-ДМА подобный эффект отсутствует. Таким образом, эти наблюдения свидетельствуют о ярковыраженных инкапсулирующих свойствах полиДАДМАХа в сравнении с полиЭПИ-ДМА, что подтверждает сделанные ранее предположения.

На основании результатов вышеописанных экспериментов был сделан предварительный вывод о большей перспективности полиДАДМАХа для реализации выбранной стратегии стабилизации осыпавшихся литифицированных глинистых пород. Данный вывод был подтвержден на разработанной и описанной в разделе 2.1 модели процесса разупрочнения ОЛГП под действием основных дестабилизирующих факторов. Эффект стабилизации оценивался в максимальной из рассмотренных концентраций сравниваемых катионных полимеров – 1,6% в среде 10% водного раствора хлорида калия. Выбор модельной среды на основе рассола хлорида калия продиктован следующими причинами:

- аутоадгезионные силы, возникающие в глине при ее гидратации в пресной водной среде, могут сдерживать процесс разрушения (диспергирования, распада) глинистых образцов;

- в большинстве случаев в буровой практике в качестве растворов на водной основе используются минерализованные промывочные жидкости вследствие их большей технологичности (низкая температура замерзания, высокая плотность при отсутствии твердой фазы, устойчивость к бактериальному разложению и т.п.), при этом большая доля проектов на строительство скважины регламентирует использование именно хлоркалийевых растворов.

В ходе эксперимента по оценке стабилизирующего действия рассматриваемых катионных полимеров на осыпающуюся литифицированную глинистую породу образцы спрессованного предварительно высушенного до постоянной массы глинопорошка марки ПБН со значением показателя выхода глинистого раствора $2,5 \text{ м}^3/\text{тн}$ помещались в удерживающее устройство и опускались в исследуемую среду до своей середины при помощи подвеса. С момента погружения за образцами устанавливалось непрерывное визуальное наблюдение, при этом в качестве показателей, характеризующих процесс разупрочнения имитации ОЛГП использовались следующие:

- время пропитки образца до границ контура удерживающего устройства ($T_{п}$);

- время первого и последующих «сбросов» ($T_{с}$), характеризующее динамику осыпания образца (под «сбросом» понимается отделение и отрыв от исходного образца отдельного крупного агрегата, многократно превышающего размер отдельного структурного элемента);

- время разрушения образца до границы его погружения в раствор ($T_{р}$).

Результаты сравнительных испытаний приведены в таблице 5.

Как видно из полученных данных, значения выбранных показателей процесса разупрочнения в варианте с полиЭПИ-ДМА практически не отличаются от значений в контрольном варианте. В случае с полиДАДМАХ, напротив, заметна принципиальная разница, заключающаяся, во-первых, в существенном замедлении темпов проникновения водной дисперсионной среды в капилляры и микротрещины образца (увеличенное $T_{п}$), а во-вторых, в выраженном усилении сил сцепления между отдельными структурными элементами в массиве образца (увеличенный размер агрегатов). Это в конечном итоге приводит к принципиально более длительному периоду стабильного поведения образца (увеличенные $T_{с}$ и $T_{р}$). Полученные результаты полностью подтверждают предположения о более ярко выраженном экранирующем и инкапсулирующем действии полимера полиДАДМАХ.

Таблица 5 – Сравнение стабилизирующего эффекта полиДАДМАХа и полиЭПИ-ДМА на осыпаящиеся литифицированные глинистые породы

	Состав исследуемой среды:		
	КСl - 10% (контрольный вариант)	КСl - 10% полиДАДМАХ – 1,6%	КСl - 10% полиЭПИ-ДМА – 1,6%
			
T_{II} , мин-с	3-30	> 8-00 *	3-50
T_c , мин-с (**)	0-00 (непрерывное осыпание отдельных агрегатов сразу с момента погружения образца в раствор) (Размер агрегатов приблизительно соответствует размеру зерен глинопорошка)	I сброс – 4-20 (незначительный) II сброс – 5-10 (незначительный) III сброс – 7-20 (заметный) IV сброс – 7-50 (заметный) (Размер агрегатов многократно превышает размер зерна глинопорошка)	0-00 (непрерывное осыпание отдельных агрегатов сразу с момента погружения образца в раствор) (Размер агрегатов приблизительно соответствует размеру зерен глинопорошка)
T_p , мин-с	4-20	> 8-00 *	4-00
<p>Примечание:</p> <p>T_{II} - время пропитки образца до границ контура удерживающего устройства;</p> <p>T_c - время первого и последующих «сбросов»;</p> <p>T_p – время разрушения образца до границы его погружения в исследуемую среду;</p> <p>* - наблюдение за образцом прекращено после 8-ми минут;</p> <p>** - указан характер «сбросов» (масштаб, размер отделившихся агрегатов).</p> <p>Значения времени при замерах округлялись до ближайшего целого значения десятков секунд</p>			

В целом, по совокупности полученных в сравнительных экспериментах данных, для целей последующей разработки был окончательно выбран катионный полимер полиДАДМАХ как наилучшим образом соответствующий намеченной комплексной стратегии стабилизации осыпающихся литифицированных глинистых пород.

Следующим шагом было намечено изучение таких значимых эксплуатационных характеристик выбранного полимера, как:

- совместимость с компонентами бурового раствора, влияние на его основные технологические параметры;
- зависимость стабилизирующих свойств от концентрации полимера в системе.

Прежде всего большой интерес представляло исследование совместимости полиДАДМАХа с полимерными компонентами бурового раствора, поскольку именно полимерные реагенты на сегодняшний день являются наиболее часто используемыми в рецептурах промывочных жидкостей на водной основе, где они выполняют различные функции, выступая в качестве понизителей фильтрации, структурообразователей, загустителей, инкапсуляторов и др. В качестве таких реагентов используются как синтетические, так и природные полимеры, различающиеся по своим физико-химическим характеристикам, которые по характеру заряженных и полярных групп в их молекулах принято подразделять на неионогенные, катионогенные и анионогенные разности. И если, как известно, неионогенные полимеры индифферентны к своему ионному окружению, анионогенные и катионогенные полимеры могут быть к нему весьма чувствительны, главным образом из-за диссоциации своих групп на ионы и возникающей вследствие этого способности вступать во взаимодействия с другими окружающими их ионами, что, при определенных условиях, может приводить к полной потере растворимости [95]. Поэтому парное взаимодействие разнозаряженных групп катионогенного и анионогенного полимеров может стать причиной взаимной нейтрализации заряда их макромолекул на большом протяжении и как следствие – полной потере растворимости в водной среде. В связи с этим прежде всего необходимо было изучить и найти условия

совместимости выбранного катионного полимера полиДАДМАХа (далее – «КП») с наиболее широко и часто используемыми в буровой практике анионогенными полимерами (далее –«АП»): ксантановой камедью и полианионной целлюлозой (далее – «ПАЦ»). Результаты проведенных исследований изложены в работе [81].

Номинальная несовместимость исследуемых анионных полимеров с КП проверялась следующим образом: в стеклянную центрифужную пробирку вносился анионный полимер в виде водного раствора невысокой вязкости, после чего сверху наслаивался водный раствор КП (конечные концентрации полимеров в пробирке составили для ПАЦ и ксантана – 1г/л, для КП – 10 г/л). Далее растворы анионного и катионного полимера смешивались в пробирке стеклянной палочкой. Факт несовместимости полимеров регистрировался в проходящем свете по потере их растворимости, визуалью выражающейся в образовании непрозрачных жгутиков, хлопьев, волокон и/или помутнении границы раздела двух разных растворов в объеме пробирки. Результаты теста на номинальную несовместимость ксантана и ПАЦ с КП представлены на рисунке 9.

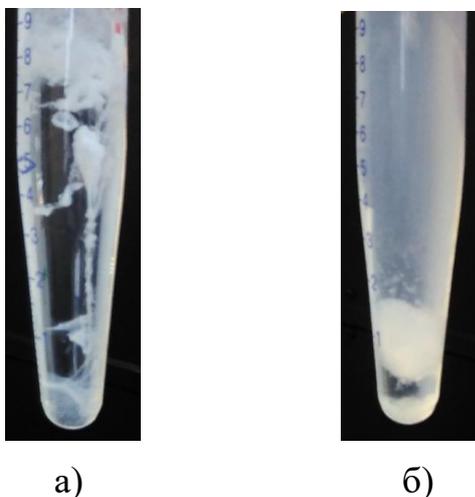


Рисунок 9 - Свидетельства номинальной несовместимости:

- а) ксантановой камеди и КП в водном растворе; б) полианионной целлюлозы и КП в водном растворе [81]

Полученное свидетельство номинальной несовместимости исследуемых АП с КП подтвердило правомерность высказанных опасений. Очевидно, что причиной такой несовместимости является наличие по всей длине их молекул противоположных по знаку зарядов, способных к ассоциации друг с другом. При

этом, принимая во внимание кооперативный характер взаимодействия молекул полимеров [8], ассоциация происходит сразу по всей длине макромолекулы. Образовавшийся электронейтральный ассоциат катионного и анионного полимеров становится нерастворимым в водной среде. И хотя диссоциация отдельных противоположно заряженных групп в составе ассоциата возможна, одновременная диссоциация протяженных участков с восстановлением заряда и растворимости диссоциировавших цепей катионного и анионного полимера является крайне маловероятной.

Учитывая вышеописанный механизм потери растворимости, выходом в создавшейся ситуации будет добавление в водный раствор несовместимых полимеров других ионов, способных конкурировать с ионами первого полимера за взаимодействие с ионами второго полимера. Причем размер добавляемых ионов должен быть относительно небольшим, обеспечивая им высокую подвижность в процессе ионных взаимодействий с диссоциировавшими группами полимеров. Очевидно, что при этом количество таких некрупных конкурирующих ионов в системе также должно иметь значение, поскольку напрямую влияет на вероятность их нахождения в каждый момент времени в непосредственной близости от диссоциированной группы полимера, за которую идет конкуренция. Высокая подвижность вносимых в систему ионов в свою очередь будет гарантировать минимальную вероятность образования в какой-то момент времени электронейтрального ассоциата полимера с подвижными противоионами сразу по всей длине его молекулы (сразу во всех точках взаимодействия), что позволит ему сохранять растворимость в водной среде. Источником требуемых подвижных противоионов может выступать любая водорастворимая соль, подходящая для конкретной рецептуры бурового раствора. Для этой роли были выбраны такие соли как хлорид натрия, хлорид калия, хлорид кальция, хлорид магния, тартрат натрия, холин хлорид.

Сравнительная оценка эффективности выбранных солей и их минимальных действующих концентраций для номинально несовместимой пары ксантан - КП проводилась по наличию/отсутствию признаков потери растворимости пары

полимеров в центрифужной пробирке описанным выше способом. При этом перед добавлением КП в раствор ксантана вносился водный раствор соли, после чего они тщательно перемешивались. Конечная концентрация ксантана во всех пробирках составила 1 г/л, катионного полимера – 10 г/л, концентрация соли варьировала. Результаты оценки представлены в таблице 6.

Таблица 6 - Результаты оценки минимальных действующих концентраций солей при соотношении ксантан : КП = 1 г/л : 10 г/л

Соль	Концентрация соли, г/л								
	7	8	9	10	12,5	20	25	30	40
NaCl	+++	++	++	++	++	-	-	-	-
KCl	+++	+++	++	++	++	+	-	-	-
CaCl ₂	+++	++	+	+	-	-	-	-	-
MgCl ₂	++	+	+	-	-	-	-	-	-
Na тартрат	+++	+++	+++	+++	+++	++	++	+	-
Холин хлорид	+++	+++	+++	+++	+++	++	++	++	-

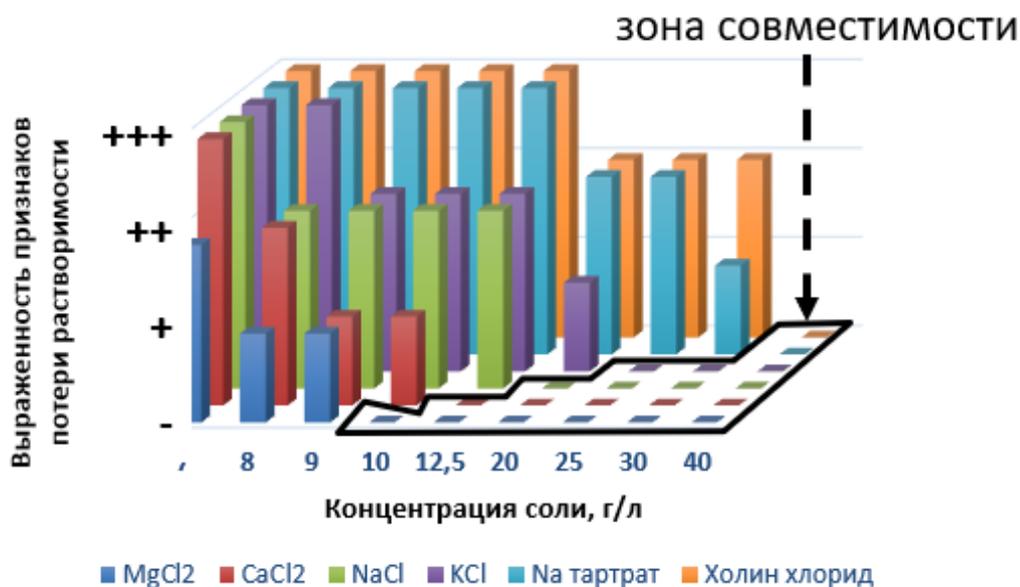
Примечание:

— - признаки потери растворимости незаметны (зона совместимости)

+ - признаки потери растворимости заметны

++ - признаки потери растворимости выражены

+++ - признаки потери растворимости ярко выражены



Дополнительно проводили аналогичную оценку и с другим соотношением участников в системе на примере соли холин хлорид. Результаты этой оценки приведены в таблице 7.

Таблица 7 - Результаты оценки минимальных действующих концентраций соли холин хлорид при варьирующем соотношении ксантан : КП

Компонент	Концентрация компонента в системе, г/л			
	Холин Хлорид	30	30	30
Ксантан	1	1	0,5	1
КП	10	5	5	10
Выраженность признаков потери растворимости	++	++	++	-

Результаты проведенной оценки показали, что потеря растворимости пары КП-ксантан зависит только от абсолютной концентрации соли и не зависит от относительных концентраций катионного и анионного полимерных компонентов системы. Также обнаружилось, что для каждой конкретной соли ее концентрация, эффективно предотвращающая образование нерастворимого ассоциата АП-КП (минимальная действующая концентрация) индивидуальна. Для каждой экспериментально найденной минимально действующей концентрации (далее – «МДК») были произведены расчеты соответствующих значений ионной силы раствора и коэффициентов активности ионов согласно [1].

Ионная сила раствора соли, определялась по формуле (7):

$$I = 1/2 \sum (C_i Z_i)^2, \quad (7)$$

где I – ионная сила раствора соли данной концентрации;

Z_i – заряд иона;

C_i – молярная концентрация ионов данного сорта.

Коэффициент активности конкретного иона в растворе соли определялся по формуле (8):

$$\ln \gamma_i = -\frac{1}{2} \cdot Z_i \cdot \frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}}, \quad (8)$$

где γ – коэффициент активности конкретного иона в растворе соли данной концентрации;

Z_i – заряд иона конкретного сорта;

I – ионная сила раствора соли данной концентрации.

Результаты расчетов представлены в таблице 8.

Таблица 8 - Минимальные действующие концентрации солей и соответствующие им расчетные показатели

Соль	МДК, г/л	Расчетные показатели для определенной МДК				
		Молярная концентрация, моль/л	Нормальная концентрация, моль-экв/л	Ионная сила раствора, I	Коэффициент активности ионов, γ	
					катиона	аниона
NaCl	20	0,342	0,342	0,342	0,831	0,831
KCl	25	0,333	0,333	0,333	0,833	0,833
CaCl ₂	12,5	0,113	0,226	0,339	0,479	0,832
MgCl ₂	10	0,105	0,210	0,315	0,487	0,835
Na тартрат Na ₂ C ₄ H ₄ O ₆	40	0,206	0,412	0,618	0,803	0,415
Холин хлорид	40	0,384	0,384	0,384	0,826	0,826

Результаты проведенных расчетов показали, что совместимость ксантана и КП достигается при относительно близких величинах ионной силы раствора соли, лежащих в диапазоне значений 0,315 – 0,384 за исключением раствора тартрата натрия, для которого требуется большие значения ионной силы раствора. Это, по-видимому, связано с меньшей активностью тартрат-аниона ввиду его больших размеров, а следовательно, и стерических препятствий, которые имеют место при его перемещении в объеме системы и получении доступа для ассоциации с положительно заряженными группами молекулы КП. К сниженной активности катионов Ca²⁺ и Mg²⁺, система не обнаруживает заметной чувствительности, скорее всего ввиду небольшого содержания в составе молекул ксантана аниогенных групп, на ассоциацию с которыми нацелены добавляемые противоионы Ca²⁺ и Mg²⁺.

Поиск условий совместимости описанным выше способом был проведен и для пары КП - полианионная целлюлоза с использованием в качестве источника подвижных противоионов солей хлорида калия и хлорида натрия (результаты представлены в таблице 9). Интересно, что при этом требуется несколько большая

концентрация соли в системе, чем в случае пары ксантан - КП. Вероятно, данное обстоятельство объясняется более плотным распределением заряда вдоль цепи макромолекулы ПАЦ ввиду существенно большего количества карбоксильных групп в структуре молекулы [81]. Это в свою очередь требует более высоких значений ионной силы раствора для обеспечения необходимого количества подвижных носителей зарядов в единице объема системы, а значит и необходимой эффективности конкуренции с одноименно заряженными группами одного полимера за ассоциацию с противоположно заряженными группами другого полимера.

Таблица 9 - Результаты оценки минимальных действующих концентраций солей при соотношении ПАЦ : КП = 1 г/л : 10 г/л

Соль	Концентрация соли , г/л				
	10	20	25	30	40
KCl	++	++	++	+	-
NaCl	++	++	+	-	-

Примечание:
 — - признаки потери растворимости незаметны (зона совместимости)
 +- признаки потери растворимости заметны
 ++- признаки потери растворимости выражены
 +++- признаки потери растворимости ярко выражены

Дополнительно была оценена возможность использования альтернативного способа для поиска условий совместимости полимерных компонентов.

Примененный подход основан на анализе стандартных реологических показателей водного раствора номинально несовместимой пары АП-КП в присутствии водорастворимых солей в разных концентрациях.

Смысл его заключается в том, что в условиях утраты растворимости полимеры не способны реализовать весь свой потенциал в плане своего вклада в реологические показатели раствора и лишь при подходящей концентрации в системе подвижных противоионов цепи разноименно заряженных полимеров способны диссоциировать друг от друга. Следствием такой диссоциации будет восстановление зарядов вдоль цепей полимеров, а значит и способности к

сольватации диполями воды, то есть растворению. Возврат в растворенное состояние в свою очередь обеспечит восстановление способности полимеров загущать систему и/или выступать в роли структурообразователя. Проверка работоспособности способа была проведена на примере пары ксантан - КП и хлористого кальция, выступающего в роли источника подвижных противоионов. Для этого в водный раствор ксантана концентрацией 4 г/л вносили КП до концентрации 10 г/л и тщательно перемешивали. Смесь делили на несколько частей, в каждую из которых вносили разное количество CaCl_2 в виде концентрированного водного раствора, перемешивали в течение 5 минут и далее производили замер стандартных реологических характеристик. Результаты измерений представлены в таблице 10.

Таблица 10 - Результаты оценки минимальной действующей концентрации хлорида кальция при соотношении Ксантан : КП = 4 г/л : 10 г/л альтернативным способом

Реологические показатели	Концентрация CaCl_2 , г/л			
	0	11	12	13
Пластическая вязкость, мПа*с	2,5	5	12	12
ДНС, дПа	6	11	70	73
СНС, дПа	0,5/0,5	0,5/6	33/44	34/44
Вязкость по Брукфильду (шп.№2, 0,3 об/мин), мПа*с	0	700	17500	19000

Полученные данные (реологические параметры смеси полимеров восстанавливаются и почти не меняются при концентрации $\text{CaCl}_2 \geq 12$ г/л) хорошо коррелируют с данными таблицы 6, что свидетельствует о воспроизводимости результатов и применимости способа для подобных целей. Полученные результаты также показывают, что, во-первых, потеря растворимости ксантана и КП при их смешивании обратима, а во-вторых, что диапазон концентраций, в котором имеет место этот переход, очень узок.

С практической точки зрения в контексте задач по разработке технологических решений, основанных на применении выбранного катионного полимера в составе бурового раствора, и обеспечению их работоспособности,

полученные результаты, помимо собственно способа подбора условий совместимости КП с анионными полимерами в составе промывочной жидкости, позволяют сформулировать еще важные практические рекомендации, которые необходимо будет учитывать при реализации разработанной технологии на практике:

- запрет промывки ситовых панелей вибросит пресной водой во избежание забивания сеток полимерами, утратившими растворимость в условиях произошедшего снижения ионной силы раствора;

- обеспечение концентрации выбранной соли в составе бурового раствора с некоторым запасом от найденной минимально действующей концентрации;

- запрет использования пресных буферных растворов для вытеснения бурового раствора и отмывания фильтрационной корки со стенки скважины перед цементированием.

Правомерность рекомендации по обеспечению концентрации выбранной соли в составе бурового раствора с некоторым запасом от найденной минимально действующей концентрации подтверждена результатами описанных выше в этой главе экспериментов.

Правомерность рекомендации по запрету промывки ситовых панелей вибросит пресной водой была подтверждена в следующем эксперименте.

Два сита с ячейками размером 74 мкм (200 меш), вмонтированные в воронки, смачивали хлоркалийевым биополимерным буровым раствором, содержащим ксантан, а также КП в концентрации 15 г/л. После этого начали промывку одного из сит пресной водой, а другого - минерализованной (30 г/л NaCl). Промывные воды собирали в стаканы, установленные под воронками. Внешний вид сит до и после попытки промывки приведен на рисунке 10.



Рисунок 10 – Внешний вид сит, загрязненных буровым раствором, содержащих КП, в случае промывки пресной (а) и минерализованной (б) водой

Как видно из результатов эксперимента, после воздействия пресной воды сетка оказалась непроходимой для промывных вод вследствие ее забивания нерастворимыми комплексами ксантан-КП, возникшими в условиях произошедшего снижения ионной силы. В то время как при воздействии минерализованной воды сетка сохранила свою проходимость, что позволило осуществить промывку сита.

Правомерность рекомендации по запрету использования пресных буферных растворов для вытеснения бурового раствора и отмывания фильтрационной корки со стенки скважины перед цементированием подтверждена результатами, представленными в разделе 3.4 следующей главы.

Следующим шагом в изучении существенных эксплуатационных характеристик выбранного КП стала его проверка на отсутствие отрицательного влияния на технологические параметры бурового раствора, в составе которого ему предстоит работать. Учитывая сделанные ранее выводы к главе I о том, что рациональную область будущего применения разрабатываемых технологических решений целесообразно ограничить безглинистыми полимерными промывочными жидкостями, проверка влияния КП на параметры бурового раствора велась на модельной полимерной системе.

В качестве модельной полимерной системы использовали базовый хлоркалийевый биополимерный раствор, включающий наиболее часто применяемые в отрасли компоненты (2 варианта состава раствора приведены в таблице 11), в аликвоты которого вносили различные количества КП. Далее производили замер параметров в соответствующих аликвотах по ГОСТ 33213-2014.

Полученные результаты показали, что с увеличением концентрации КП в составе биополимерного раствора №1 происходит повышение пластической вязкости, некоторое снижение показателя фильтрации, а также существенное снижение параметров ДНС, СНС, вязкости при низкой скорости сдвига (далее – «ВНСС»). При этом повышение параметра пластической вязкости и некоторое снижение показателя фильтрации является вполне ожидаемым. Поскольку с увеличением концентрации в системе водорастворимого полимера, общая концентрация полимеров также увеличивается, что, как известно, приводит к возрастанию сил внутреннего трения, т.е. вязкости. Кроме того, некоторая часть свободных молекул воды при внесении в систему полимера переходит в структурированное состояние, формируя гидратные оболочки молекул КП, что приводит к общему снижению показателя фильтрации. В то же время, снижение

параметров ДНС, СНС, ВНСС с увеличением концентрации КП выглядело неожиданным. И здесь обращает на себя внимание то, что все эти параметры характеризуют прочность внутренней структуры раствора. Для подтверждения этого наблюдения, состав раствора №1 был редуцирован до двух компонентов: ксантана (являющегося структурообразователем) и хлористого калия (минерализатора, обеспечивающего совместимость КП и ксантана) в составе раствора №2.

Таблица 11 - Результаты оценки влияния КП на технологические параметры модельного биополимерного раствора различного состава

Состав раствора №1		Хлористый калий (минерализатор)-10%			
		Пеногаситель – 0,02%			
		Гидроксид натрия (модификатор pH) 0,02%			
		Ксантан (структурообразователь) – 0,4%			
		Крахмал (понижитель фильтрации) – 1,5%			
		Микрокальцит (кольматант) – 3%			
Концентрация КП в аликвоте раствора		-	0,12%	0,4%	1,2%
Параметры	Пластическая вязкость, мПа*с	19,8	21,1	23,4	27
	ДНС, дПа	155	147	139	121
	СНС _{10с/10мин} , дПа	44/65	40/62	37/60	26/57
	Вязкость по Брукфильду (шп.№2, 0,3 об/мин), мПа*с	27000	24400	21600	18200
	Показатель фильтрации, см ³	7,3	7,3	7,2	7,0
Состав раствора №2		Хлористый калий (минерализатор)-10%			
		Ксантан (структурообразователь) – 0,5%			
Концентрация КП в аликвоте раствора		-	0,12%	0,4%	1,2%
Параметры	Пластическая вязкость, мПа*с	11,8	12,5	13,0	13,6
	ДНС, дПа	126	117	111	102
	СНС _{10с/10мин} , дПа	61/79	57/76	54/74	47/68
	Вязкость по Брукфильду (шп.№2, 0,3 об/мин), мПа*с	52000	42700	41100	36300

При внесении разного количества КП в аликвоты раствора №2, зафиксированный ранее эффект снижения параметров ДНС, СНС и ВНСС также

воспроизвелся. Учитывая, что минерализация раствора №2 с большим запасом обеспечивает условия совместимости КП и ксантана (согласно результатам ранее проведенных исследований), причина снижения структурных характеристик не может заключаться в частичной потере растворимости ксантана.

Анализ научно-технических данных показал, что механизм формирования водным раствором ксантана структурированного геля заключается в том, что отдельные молекулы ксантана склонны к самоассоциации и формированию трехмерной сетки, где отдельные участки разных молекул связаны межмолекулярными водородными связями [127]. Поскольку, как известно, ионные взаимодействия в водной среде являются более сильными, чем водородные связи, КП, вступая в ионные взаимодействия с глюкуроновыми и пировиноградными группами ксантана, может препятствовать самоассоциации молекул полисахарида в трехмерную сетку, замедляя формирование или снижая частоту контактов молекул посредством межмолекулярных водородных связей. Такое предположение о механизме замеченного эффекта хорошо согласуется с наблюдением, что в большей степени снижается параметр «начальное $\text{CHC}_{10\text{с}}$ » (т.е. измеренное после 10 секунд нахождения системы в покое), в то время как «предельное $\text{CHC}_{10\text{мин}}$ » (т.е. измеренное после 10 минут нахождения системы в покое) снижается менее существенно. В числовом выражении снижение параметров составляет 23% и 13% соответственно, свидетельствуя о том, что затруднение формирования трехмерной структуры имеет место, и носит характер замедления, которое со временем преодолевается.

Таким образом, в целом можно сделать заключение об отсутствии существенного отрицательного влияния выбранного КП на технологические параметры раствора.

Следующим из запланированных этапов исследования была оценка стабилизирующих свойств КП в зависимости от его концентрации в системе. При этом оценку проводили двумя способами:

- посредством исследования эрозионной устойчивости образцов в динамической среде бурового раствора при термостатировании («Hot Rolling Dispersion Test»).

- при помощи разработанной и описанной в разделе 2.1 модели процесса разупрочнения осыпающейся литифицированной глинистой породы под действием основных дестабилизирующих факторов.

Исследование на эрозионную устойчивость проводили в ячейках термостарения. Для этого модельный полимерный буровой раствор (состав раствора приведен в таблице 12), содержащий разное количество КП заливали в ячейку, после чего погружали в него образцы спрессованного предварительно высушенного до постоянной массы глинопорошка марки ПБН со значением показателя выхода глинистого раствора $2,5 \text{ м}^3/\text{тн}$. Далее ячейки герметично закрывались и помещались в вальцовую печь, обеспечивающую их непрерывное вращение и нагрев в течение длительного времени. По истечении 16 часов, ячейки вскрывали и их содержимое выливали на сито, позволяя отделить образцы от бурового раствора. Стабилизирующий эффект от конкретной концентрации КП оценивали по степени целостности образцов (внешнему виду и размеру фрагментов, оставшихся на сите). Результаты эксперимента приведены в таблице 12.

Таблица 12 – Влияние концентрации КП в среде бурового раствора на эрозионную устойчивость глинистых образцов

Концентрация КП в среде бурового раствора				
0 г/л	5 г/л	10 г/л	15 г/л	20 г/л
Внешний вид образца/его фрагментов после 16 часов термостатирования при 40°C в динамической среде бурового раствора				
				
Состав модельного раствора: хлорид калия (100 г/л) + гидроксид натрия (0,3г/л), + пеногаситель (0,3 г/л) + ксантан (4г/л) + крахмал (20 г/л) + микрокальцит (80 г/л) + смазочная добавка (20 г/л).				

Как видно из результатов эксперимента, с ростом концентрации КП вплоть до 15 г/л степень сохранности образцов заметно повышается, а при дальнейшем повышении концентрации до 20 г/л усиления эффективности действия полимера не наблюдается. Таким образом можно считать, для обеспечения стабилизирующего эффекта, концентрация КП не должна быть меньше 15 г/л. При этом ее повышение выше 20 г/л не целесообразно.

Исследование стабилизирующих свойств на установке проводили, как описано выше (для эксперимента, итоги которого отображены в таблице 5) при помощи разработанной и описанной в разделе 2.1 модели процесса разупрочнения ОЛГП под действием основных дестабилизирующих факторов. Полученные результаты приведены в таблице 13.

Как видно из данных таблицы, картина зависимости стабилизирующего действия от концентрации КП в целом коррелирует с результатами исследования на эрозионную устойчивость, и подтверждает правомерность выводов о том, что для обеспечения стабилизирующего эффекта, концентрация КП не должна быть меньше 15 г/л, и что ее повышение выше 20 г/л не целесообразно.

Вместе с тем, полученные показатели для варианта концентрации КП 5 г/л, обращают на себя дополнительное внимание, поскольку иллюстрируют некоторое ускорение разрушения образца в сравнении с контрольным вариантом, сопровождающееся ускорением пропитки образца исследуемой средой. С целью выяснения того, является ли наблюдаемое явление выбросом или же за ним стоит какая-то закономерность, было принято решение провести дополнительное исследование.

Исследование [86] проводили аналогично вышеописанному на разработанной установке. При этом для получения большего количества входных данных, а также учета таких влияющих факторов как «минералогический состав» и «степень дегидратации», модельные образцы, имитирующие фрагмент глинистой горной породы, изготавливали из двух разновидностей глинопорошка марки ПБН разных месторождений (образец №1 и образец №2), часть образцов изготавливалась из исходной товарной формы глинопорошка, а часть – из предварительно высушенного

Таблица 13 – Сравнение стабилизирующего эффекта различных концентраций полиДАДМАХа

Отслеживаемые показатели стабилизирующего действия	Состав исследуемой среды:				
	КСI – 100 г/л (контрольный вариант)	КСI – 100 г/л КП – 5 г/л	КСI – 100 г/л КП – 10 г/л	КСI – 100 г/л КП – 15 г/л	КСI – 100 г/л КП – 20 г/л
T_n , мин-с	3-40	3-10	> 7-10 *	> 9-00 *	> 9-00 *
T_c , мин-с	Непрерывное осыпание отдельных агрегатов сразу с момента погружения образца в раствор (Размер агрегатов приблизительно соответствует размеру зерен глинопорошка)	Многочисленные сбросы в период от 0-20 и до конца наблюдения. (Размер агрегатов заметно превышает размер зерна глинопорошка)	Незначительные сбросы: 2-30, 2-50 Заметные сбросы: 4-20, 5-40 Интенсивные сбросы: 6-20, 7-10 (Размер агрегатов многократно превышает размер зерна глинопорошка)	Незначительные сбросы: 3-00, 4-20, 5-10 Заметные сбросы: 7-00, 8-20 (Размер агрегатов многократно превышает размер зерна глинопорошка)	Незначительные сбросы: 3-10, 4-10, 5-00 Заметные сбросы: 7-20, 8-10 (Размер агрегатов многократно превышает размер зерна глинопорошка)
T_p , мин-с	4-20	3-30	7-10	> 9-00 *	> 9-00 *
<p>Примечание:</p> <p>T_{II} – время пропитки образца до границ контура удерживающего устройства;</p> <p>T_c – время первого и последующих «сбросов»;</p> <p>T_p – время разрушения образца до границы его погружения в исследуемую среду;</p> <p>* – наблюдение за образцом прекращено после указанного времени;</p> <p>Значения времени при замерах округлялись до ближайшего целого значения десятков секунд</p>					

до постоянной массы. Далее образцы на подвесе погружались до середины в исследуемую среду, имитирующую промывочную жидкость, и измерялось время, за которое верхняя непогруженная в испытываемую среду часть образца полностью ею пропитается. Для каждого варианта образцов было предусмотрено два варианта среды, один из которых содержал, а другой не содержал в своем составе КП. Результаты сравнительной оценки скорости капиллярной пропитки модельных образцов в разных средах представлены в таблице 14.

Таблица 14 – Результаты сравнительной оценки скорости капиллярной пропитки модельных образцов глинистой породы в разных средах.

Характер глинопорошка для изготовления модельного образца глинистой породы	ПБН образец №1				ПБН образец №2			
	исходный		дегидратированный		исходный		дегидратированный	
Присутствие КП (5 г/л) в среде 100 г/л NaCl	-	+	-	+	-	+	-	+
Время полной пропитки непогруженной в среду части образца, мин	4,5-5	10,5-11	4,5-5	3,5-4	3-3,5	9,5-10	3-3,5	1,5-2

Как видно из данных таблицы 14, скорость капиллярной пропитки дегидратированных образцов определенно увеличивается, если в среде присутствует катионный полимер. И этот факт обнаруживает противоречие с прогнозируемым положительным влиянием КП на стабильность ствола скважины в интервале залегания осыпавшихся литифицированных глинистых пород. Наблюдаемый эффект не согласуется также с общеизвестными закономерностями, описывающими капиллярные явления. Так, повышенная вязкость раствора КП в рассоле NaCl в сравнении с чистым рассолом NaCl должна, напротив, оказывать замедляющий эффект на капиллярную пропитку глинистого образца. Поверхностное натяжение также не может объяснить увеличения скорости пропитки глинистого образца, поскольку известно, что полиДАДМАх является поверхностно неактивным соединением, а поверхностное натяжение его растворов соответствует динамическому поверхностному натяжению воды [117]. Это в свою

очередь указывает на то, что причина наблюдаемого эффекта связана с особенностями самого КП.

Важно также отметить, что наблюдаемый эффект имеет место только для дегидратированных образцов глины. Их отличие от образцов, изготовленных из товарной формы глинопорошка, заключается в отсутствии на поверхности глинистых частиц пленочной воды, которая, как известно, прочно связана с поверхностью твердой фазы и может замедлять адсорбционные взаимодействия. Поэтому той особенностью КП, которая обуславливает протекание наблюдаемого эффекта, вероятней всего, является специфика его адсорбции на поверхности глины.

Для прояснения вопроса о том, значима ли в обсуждаемом эффекте именно катионная природа полимера, был проведен дополнительный эксперимент, в ходе которого оценивали время капиллярной пропитки дегидратированных образцов глины в среде КП в сравнении со средой, содержащей противоположный по знаку заряда полимер – карбоксиметилцеллюлозу с высокой степенью замещения (ПАЦ). Выбор полимеров, кроме противоположных знаков заряда, обусловлен также и относительной схожестью их молекул (молекулы линейные, жесткоцепные, с равномерно и часто расположенными по их длине заряженными группами). Кроме того, для корректного сопоставления скоростей капиллярной пропитки растворы полимеров выравнивали по вязкости (вязкость контролировали двумя средствами: на ротационном вискозиметре OFITE (модель 800) при скорости вращения 600 об/мин и на вискозиметре Брукфильда (код шпинделя 61) при скорости вращения 100 об/мин.) Полученные результаты представлены в таблице 15.

Как видно из полученных результатов, время пропитки образцов в среде с ПАЦ в сравнении с вариантом, не содержащем никакой полимерной добавки заметно больше, что вполне логично и ожидаемо, учитывая замедляющее влияние вязкости. В вариантах, содержащих КП, напротив, время пропитки существенно сокращается. Таким образом, с большой долей уверенности можно сказать, что в механизме наблюдаемого негативного эффекта значима именно катионная природа полимера.

Таблица 15 - Результаты сравнительной оценки скорости капиллярной пропитки образцов дегидратированной глины в средах с КП и ПАЦ.

	Состав среды				
	100 г/л КСІ	100 г/л КСІ + КП (обр.№1)	100 г/л КСІ + КП (обр.№2)	100 г/л КСІ + ПАЦ (обр.№1)	100 г/л КСІ + ПАЦ (обр.№2)
Время полной пропитки непогруженной в среду части образца, мин	5,5-6	3,5-4	3,5-4	8,5-9	7-7,5

Анализ научно-технической литературы позволил обнаружить интересные результаты исследований процесса адсорбции полимера полиДАДМАХа [59]. Упомянутые исследования адсорбции проводились в отношении поверхности кварцевых капилляров радиусом 5–7 мкм, поверхность которых в среде водных растворов электролитов заряжена отрицательно. Авторами исследования было показано, что в течение первых нескольких минут происходит перезарядка поверхности кварцевого капилляра. При этом дзета-потенциал поверхности менял свои значения в среднем с -100 - -120 мВ до $+50$ - $+110$ мВ. Такой эффект обусловлен тем, что молекула полимера адсорбируется плоско на поверхности субстрата не на всем своем протяжении и только часть ее сегментов связана с поверхностью. Большая же часть цепи в виде хвостов и петель выступает над поверхностью. Такое поведение молекулы при адсорбции также подтверждено соответствующими результатами [59].

Такая особенность адсорбционного взаимодействия может являться прямой причиной выявленного негативного эффекта. При этом можно предположить, что явление ускорения пропитки образца может проходить по следующему сценарию.

Поскольку из-за высокой адсорбционной активности КП не способен проникать с дисперсионной средой на большую глубину, то при пропитывании образца молекулы полимера сосредотачиваются в микротрещинах, микроканалах, капиллярах в наружном слое модельного глинистого образца, приводя к перезарядке поверхности. В результате этого создается ситуация, когда по длине микротрещины/микроканала/капилляра в наружном слое образца в

непосредственной близости друг от друга соседствуют участки, имеющие противоположные по знаку значения дзета-потенциала поверхности. Это, в свою очередь, будет обуславливать протекание в системе электрокапиллярных и электрокинетических эффектов, способствующих продвижению фронта дисперсионной среды вглубь образца по микроскопическим трещинам и каналам, создавая благоприятные условия для расширения микротрещин с продвигающимся фронтом, что открывает возможность для проникновения в них молекул полимера, находящихся в объеме дисперсионной среды, и еще свободных от адсорбционных взаимодействий на еще большую глубину Δl . Таким образом, локальная картина описанных явлений также переместится на величину Δl в направлении от наружного слоя вглубь образца.

Высказанное предположение было проверено в рамках теста на линейное расширение идентичных образцов дегидратированной глины в среде водопроводной воды, не содержащей никаких прочих добавок кроме собственно КП. Разбег концентраций КП в вариантах составлял от 0 до 10 г/л. Как видно из результатов проведенного теста (рисунок 11), при концентрациях КП 5 г/л и 2 г/л линейное расширение глинистых образцов заметно выше, чем в контрольном варианте, не содержащем КП. При концентрации КП 10 г/л, напротив, наблюдается существенное снижение линейного расширения.

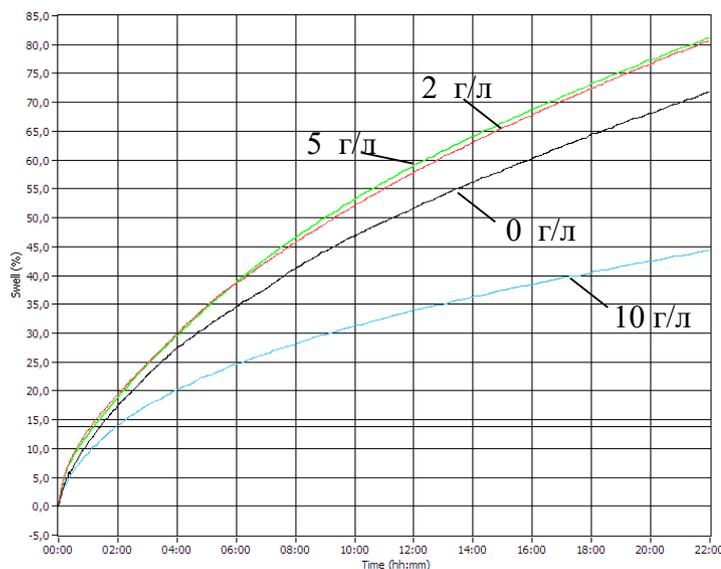


Рисунок 11 – Зависимость линейного расширения образцов бентонита от концентрации полиДАДМАХа

Полученные данные хорошо согласуются с полученными ранее результатами, давая возможность заключить, что выявленный негативный эффект ускорения проникновения дисперсионной среды (и соответственно последствий ее расклинивающего действия) вглубь глинистого образца имеет место лишь при невысоких концентрациях КП. При более существенном содержании КП в системе, по-видимому, проявление эффекта затрудняется (компенсируется) за счет экранирующего действия более плотной сетки полимера, снижающего темпы проникновения вглубь глинистой толщи как самой дисперсионной среды, так и отдельных свободных от адсорбционных взаимодействий молекул КП.

2.3 Выводы по главе 2

Разработана схема моделирования процесса разупрочнения осыпавшихся литифицированных глинистых пород под действием основных дестабилизирующих факторов. Обосновано произведен выбор модели, а также группы методов для исследования влияния катионных полимеров на стабильность ОЛГП.

Теоретический анализ структурных формул, предварительно отобранных по итогам первой главы полимеров полиЭПИ-ДМА и полиДАДМАХа, позволил прийти к следующим выводам:

- ингибирующие свойства полиДАДМАХа, реализующиеся через снижение гидратационной активности водной дисперсионной среды и темпов ее проникновения вглубь глинистой породы, в сравнении с полиЭПИ-ДМА ожидаемо выше за счет более эффективного экранирования глинистой поверхности;

- инкапсулирующие свойства полиДАДМАХа также более ярко выражены в сравнении с полиЭПИ-ДМА.

Лабораторные эксперименты полностью подтвердили выдвинутые предположения, что позволило сделать окончательный выбор в пользу полиДАДМАХа как катионного полимера, наилучшим образом соответствующего выбранной комплексной стратегии стабилизации ОЛГП.

В результате проведенного исследования совместимости полиДАДМАХа с полимерными компонентами бурового раствора сделаны следующие заключения:

- номинальная несовместимость пары анионный полимер - катионный полимер устраняется посредством введения в систему в определенной концентрации подвижных противоионов небольшого размера, источником которых выступает водорастворимая соль, подходящая для конкретной рецептуры бурового раствора;

- при незначительном снижении ионной силы раствора от минимально допустимого происходит потеря растворимости пары анионный полимер - катионный полимер, которая является обратимой;

- условие совместимости разнозаряженных полимеров не обнаруживает зависимости от соотношения концентраций компонентов в системе, а зависит от конкретной пары анионный полимер - катионный полимер, вида используемой соли и ее концентрации.

Кроме того, для поиска условий совместимости пары анионный полимер - катионный полимер, обоснованы и предложены два простых и быстрых в реализации способа.

В ходе проведенной оценки влияния полиДАДМАХа на основные технологические параметры биополимерного бурового раствора заметного отрицательного действия не обнаружено.

При изучении зависимости стабилизирующих свойств полиДАДМАХа от его концентрации в системе было найдено, что надежная стабилизация образцов, имитирующих фрагмент осыпающейся литифицированной глинистой породы, достигается при его концентрациях в интервале от 15 до 20 г/л. Большая концентрация КП нецелесообразна вследствие выхода стабилизирующего эффекта на плато.

Установлено также, что в интервале низких концентраций (≤ 5 г/л) КП способствует ускорению проникновения дисперсионной среды вглубь глинистого образца и интенсификации его последующего разрушения. Обнаруженный эффект обусловлен катионной природой полимера и проявляется только в отношении

дегидратированных образцов, имитирующих ОЛГП. В связи с этим имеется основание полагать, что при низких концентрациях полиДАДМАХа в составе бурового раствора в процессе бурения в интервалах осыпающихся литифицированных глинистых пород будет наблюдаться более интенсивное продвижение фильтрата вглубь стенки скважины и расклинивающее действие такого проникновения. Это, в свою очередь, будет провоцировать возникновение осыпей и обвалов (если рассматривать протекание процесса в массиве породы), а также диспергирование шлама (если рассматривать протекание процесса в выбуренных частицах этой породы) и рост плотности промывочной жидкости вследствие форсированной наработки мелкодисперсной твердой фазы.

Таким образом, на следующем этапе диссертационного исследования разработка технологических решений, связанных с применением выбранного полимера в составе безглинистого полимерного бурового раствора, была произведена с учетом выявленных особенностей эксплуатационных свойств полиДАДМАХа и необходимых ограничений, касающихся его использования.

Кроме того, эти аспекты должны быть также учтены и при разработке рекомендаций по подготовке ствола скважины, пробуренной с использованием выбранного катионного полимера, к последующему цементированию.

ГЛАВА 3 РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ РЕШЕНИЙ, СВЯЗАННЫХ С ПРИМЕНЕНИЕМ КАТИОННЫХ ПОЛИМЕРОВ В СОСТАВЕ БУРОВОГО РАСТВОРА ДЛЯ СТАБИЛИЗАЦИИ ОСЫПАЮЩИХСЯ ЛИТИФИЦИРОВАННЫХ ГЛИНИСТЫХ ПОРОД

3.1 Разработка алгоритма управления эффективностью катионного полимера в промывочной жидкости на протяжении процесса бурения

Согласно проведенному анализу и сделанным в первой главе выводам, минимальный набор мер для стабилизации осыпающихся литифицированных глинистых пород должен предусматривать следующие обязательные элементы:

- снижение гидратационной активности дисперсионной среды бурового раствора;
- снижение темпов проникновения фильтрата бурового раствора в капилляры и микротрещины горной породы;
- усиление сил сцепления между агрегатами в массиве породы.

Предварительный отбор доступных катионных полимеров и последующая экспериментальная оценка их эксплуатационных характеристик во второй главе показали, что полиДАДМАХ за счет своей адсорбции на поверхности глинистой породы наилучшим образом способен реализовать все вышеуказанные элементы комплексной стратегии.

Учитывая это, а также то, что рациональную область применения разрабатываемых в рамках диссертационного исследования технологических решений целесообразно было ограничить безглинистыми полимерными буровыми растворами, можно считать простейшим возможным вариантом искомой технологии прямое использование выбранного КП в качестве самостоятельной добавки в безглинистый полимерный буровой раствор.

При этом, как показали результаты исследования, приведенные во второй главе, при приготовлении бурового раствора и в процессе бурения необходимо соблюдать следующие относительно простые условия:

- степень минерализации полимерного бурового раствора должна обеспечивать совместимость КП с анионными полимерными компонентами;

- концентрация конкретной соли должна поддерживаться несколько выше установленного для нее минимального предела с целью предотвращения взаимной потери растворимости катионного и анионных полимеров при ситуационном снижении ионной силы раствора; с этой же целью промывка ситовых панелей вибросит пресной водой должна быть запрещена;

- для обеспечения надежного стабилизирующего действия КП в отношении осыпающихся литифицированных глинистых пород его концентрация во время бурения проблемного интервала должна быть не менее 15 г/л.

Учитывая, что в ходе проведенного в рамках второй главы исследования были получены свидетельства отрицательного влияния низких концентраций полиДАДМАХа на стабильность модели ОЛПП, условие поддержание текущей концентрации КП на необходимом уровне является принципиально важным.

Очевидно, что в процессе бурения кроме стенки скважины КП будет также активно и необратимо адсорбироваться на поверхности частиц выбуренной породы, и удаляться из объема циркулирующего раствора на системе очистки. При этом добавление в промывочную жидкость избыточного количества КП не гарантирует его достаточного содержания в течение всего процесса бурения, поскольку удельная поверхность выбуренной породы, являющаяся акцептором катионного полимера и определяющая меру его адсорбции, может быть весьма высокой, особенно при использовании долот истирающего типа. Поэтому, осуществление контроля за содержанием КП в системе является объективной и острой необходимостью. Понимая, что в составе циркулирующего бурового раствора в каждый момент времени какая-то часть молекул катионного полимера уже реализовав свой потенциал, будет находиться в адсорбированном на поверхности твердой фазы состоянии, данные об общей текущей концентрации КП в промывочной жидкости не могут считаться информативными.

На основании это было определено, что наиболее рациональным алгоритмом управления эффективностью КП (рисунок 12) является его ввод в циркулирующий буровой раствор непосредственно перед началом бурения проблемного интервала, последующий постоянный мониторинг текущего содержания в растворе активных

молекул/сегментов полимера, еще не реализовавших свой адсорбционный потенциал, и необходимая коррекция в виде поддерживающих обработок.

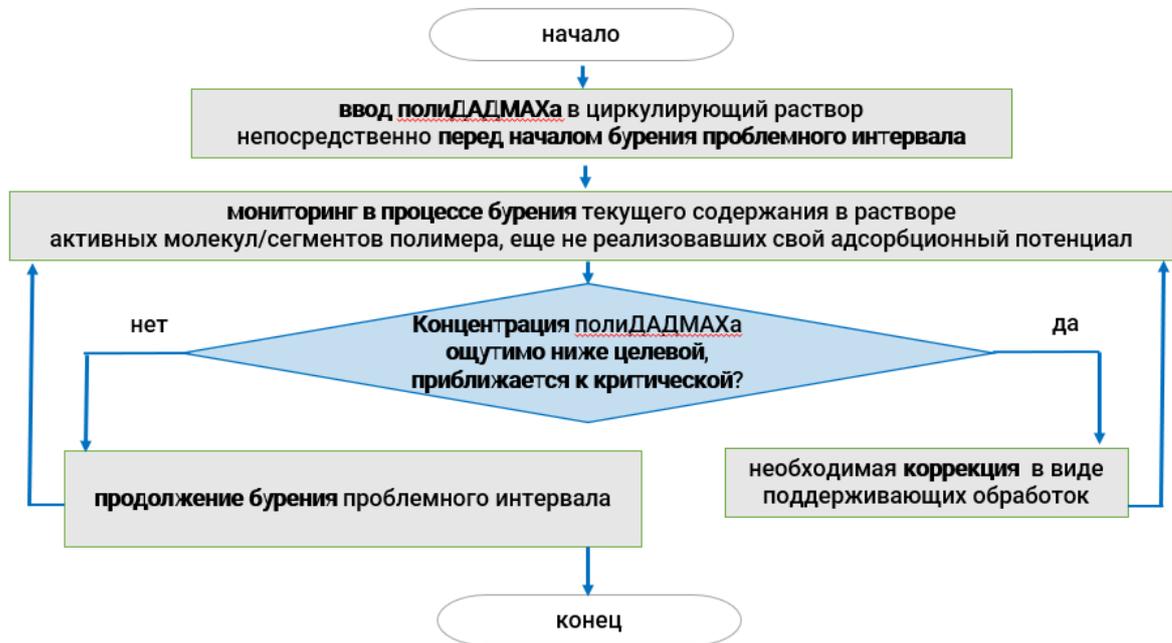


Рисунок 12 – Рациональный алгоритм управления эффективностью КП

В связи с этим, актуальной задачей также стала разработка подходящей методики, позволяющей осуществлять контроль достаточности содержания КП в буровом растворе, а не его формальной общей концентрации, а также рассчитывать необходимый масштаб поддерживающих обработок.

Для решения этой задачи была использована следующая идея [78]. Если в растворе присутствуют свободные еще не вступившие в адсорбционные взаимодействия молекулы/сегменты КП, то при добавлении в систему твердой фазы, имеющей отрицательный поверхностный заряд, произойдет адсорбция КП на ее поверхности. При этом удельная поверхность твердой фазы, несущая отрицательный заряд, уменьшится по причине ее блокирования необратимо адсорбировавшимся полимером. В свою очередь мерой удельной поверхности может служить так называемый бентонитовый эквивалент (E_{BE}), определяемый по стандартной методике [17], основанной на оценке концентрации глинистых частиц по величине адсорбции катионного красителя метиленового синего. Пока в системе будет наблюдаться избыток свободных молекул КП, при внесении дополнительного количества твердой фазы вся ее поверхность будет

блокироваться адсорбированным полимером, поэтому увеличения показателя E_{BE} происходить не будет. В противном случае существенное увеличение этого показателя будет говорить об отсутствии пула свободных и готовых к работе молекул КП или его сегментов в данный момент времени. Таким образом, вносимая твердая фаза выступает в роли своеобразного «средства измерения» достаточности содержания катионного полимера в системе. В качестве такого «средства измерения» целесообразно использовать суспензию предельно гидратированного стандартизованного бентонитового глинопорошка с известным значением бентонитового эквивалента. Состоятельность предложенного способа была оценена путем проведения отдельных испытаний [87] для модельной ситуации, предполагающей использование одного из доступных препаратов полиДАДМАХа [56] (далее – «препарат КП») в качестве ингибитора глины в составе бурового раствора.

Для оценки выраженности ингибирующих свойств системы от содержания препарата КП провели измерения линейного расширения стандартных образцов спрессованного активно набухающего бентонитового глинопорошка марки ПБМВ в среде 100 кг/м^3 КС1, моделирующей минерализованную основу бурового раствора.

Полученные результаты (таблица 16) показали, что при концентрации препарата КП на уровне 20 кг/м^3 ингибирующие свойства системы максимальны и не увеличиваются при дальнейшем увеличении его содержания. Концентрация препарата КП на уровне 5 кг/м^3 , напротив, является явно недостаточной.

Таблица 16 - Линейное расширение образцов глины в зависимости от концентрации препарата КП

Варианты		№1	№2	№3	№4	№5
Концентрация препарата КП, кг/м^3		0	5	10	20	30
Величина линейного расширения, %	ч/з 6 часов	55	43	30	26	26
	ч/з 24 часа	55	48	40	37	37

Далее, провели калибровку предложенной «измерительной системы» следующим образом. Готовили суспензию глинопорошка с известным значением E_{BE} ($\approx 25 \text{ кг/м}^3$), в которую затем вносили препарат КП в диапазоне его

концентраций 0-30 кг/м³, перемешивали в течение 5 минут, оставляли для протекания адсорбции на 30 минут, вновь перемешивали в течение 5 минут и приступали к определению показателя бентонитового эквивалента. Результаты определений представлены в таблице 17. По данным таблицы 17 построили калибровочный график (рисунок 13).

Таблица 17 - Значения E_{BE} в зависимости от количества внесенного препарата КП

	Концентрация препарата КП в составе глинистой суспензии, кг/м ³						
	0	5	10	15	20	25	30
Бентонитовый эквивалент E_{BE} , кг/м ³	24,3	15,6	7,1	3,0	0,9	0,6	0,3

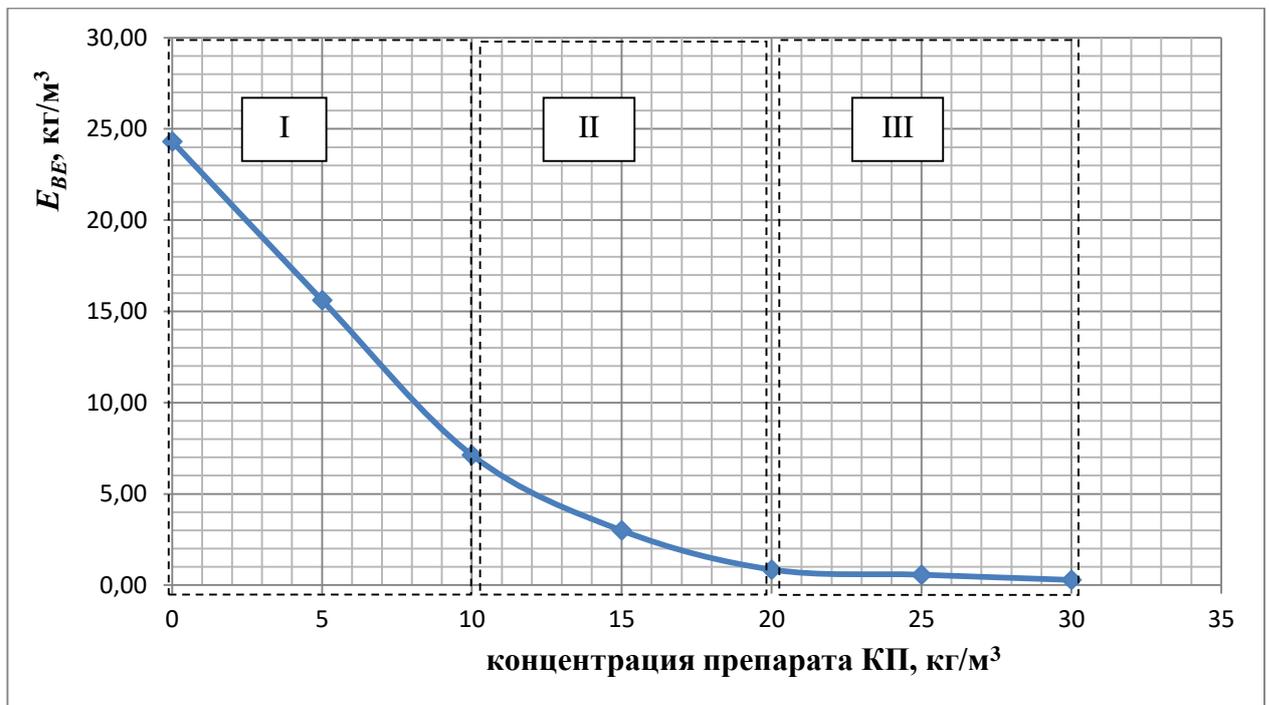


Рисунок 13 - Калибровочный график

На полученном калибровочном графике, отражающем зависимость значений E_{BE} от концентрации препарата КП можно условно выделить несколько участков. На первом участке графика (линейный участок) показатель E_{BE} снижается пропорционально внесенному в систему количеству препарата КП (на каждые 5 кг/м³ добавленного в систему препарата КП падение E_{BE} составляет 8,5-8,7 кг/м³). Линейный участок охватывает диапазон концентраций препарата КП 0-10 кг/м³. Второй участок графика соответствует состоянию постепенного насыщения

поверхности бентонитовых частиц, когда с каждым последующим внесением дополнительного количества препарата КП относительное уменьшение показателя E_{BE} становится все менее заметным. Дальнейшее увеличение содержания препарата КП не приводит к снижению E_{BE} (3 участок графика). Очевидно, что в качестве «измерительной шкалы» для оценки достаточности содержания препарата КП рационально использовать линейную область полученной зависимости.

Для оценки достаточности содержания препарата КП в конкретном варианте модельного бурового раствора полученной «измерительной шкалой» брали вариант модельного раствора с заведомо недостаточным содержанием катионного полимера (вариант №2, концентрация препарата КП – 5 кг/м³). Пробу раствора смешивали с суспензией глинопорошка ПБМВ с известным значением E_{BE} (≈ 25 кг/м³) в соотношении 1:1, после чего определяли в полученной смеси показатель бентонитового эквивалента.

Поскольку внесенное количество гидратированного глинопорошка ПБМВ оказалось в 2 раза меньше, чем при построении первоначального калибровочного графика, то необходимо было учесть произведенное разбавление. Для этого первоначальный калибровочный график был трансформирован в рабочий вид, путем деления значений по обеим осям на 2. Полученный таким образом рабочий график, эквивалентный первоначальному, представлен на рисунке 14.

Определенное значение E_{BE} в смеси составило 8,2 кг/м³. Используя рабочий калибровочный график и откладывая полученное значение по оси ординат, нашли соответствующее ему значение концентрации препарата КП на оси абсцисс, которое составило $\approx 2,2$ кг/м³. Учитывая произведенное в ходе анализа разбавление пробы раствора в 2 раза экстраполировали полученную концентрацию препарата КП на исходный раствор: $2,2 \times 2 = 4,4$ кг/м³. Полученное значение концентрации препарата КП в анализируемом растворе вполне соответствует ее реальному значению.

Таким образом, на примере описанной модельной ситуации было показано, что предложенный способ оценки достаточности содержания КП в буровом растворе работоспособен, получаемые таким способом данные информативны, так

как применяемый подход позволяет оценить содержание в системе именно свободных и готовых к активной работе молекул (или их сегментов) КП. Разработанная на основе данного способа методика внедрена в производственную деятельность предприятия (справка о внедрении представлена в Приложении Б).

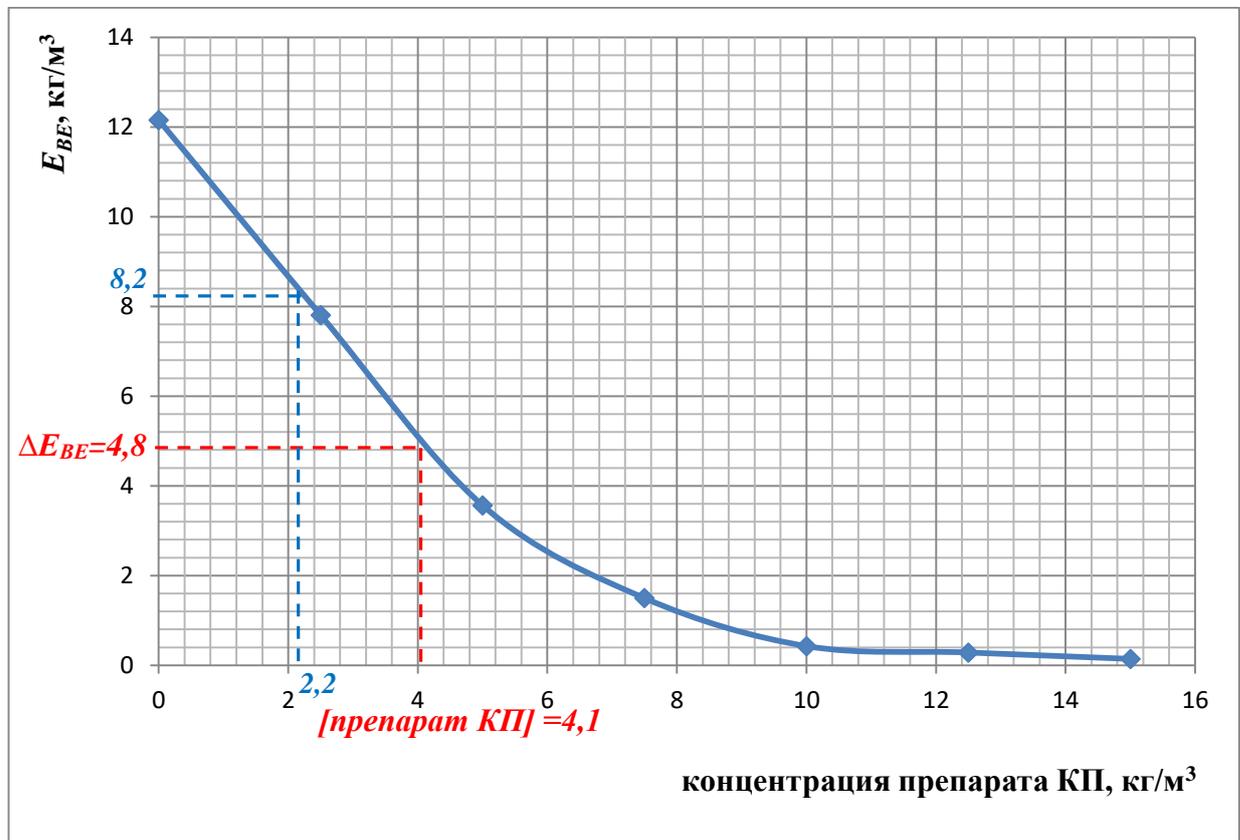


Рисунок 14 - Рабочий калибровочный график для оценки достаточности содержания препарата КП в анализируемом буровом растворе

Применительно к задаче, поставленной в рамках настоящего диссертационного исследования и касающейся контроля достаточности содержания КП в буровом растворе для надежной стабилизации ствола скважины в интервале осыпающихся литифицированных глинистых пород, подобный калибровочный график можно использовать для расчета количества КП, необходимого для поддерживающей обработки циркулирующего бурового раствора в конкретный момент времени бурения.

На практике реализовать это можно следующим образом. Проба рабочего раствора, подлежащего оценке достаточности содержания в нем КП, делится на 2 части. Одна из частей (проба А) смешивается с суспензией предельно

гидратированного стандартизованного бентонитового глинопорошка ПБМВ с известным значением E_{BE} (≈ 25 кг/м³) в объемном соотношении 50% : 50%. Вторая часть (проба В) смешивается в объемном соотношении 50% : 50% с дистиллированной водой. Потребность в пробе В продиктована необходимостью оценки фоновых значений E_{BE} в анализируемом растворе и исключения их влияния на результаты оценки. В каждой из этих проб определяется показатель бентонитового эквивалента: $E_{BE(A)}$ – для пробы А и $E_{BE(B)}$ – для пробы В. Далее находят разницу между ними $\Delta E_{BE} = E_{BE(A)} - E_{BE(B)}$. Найденную разницу соотносят с участками ранее построенного рабочего калибровочного графика и определяют необходимость и величину дополнительной обработки раствора КП.

Так, возвращаясь к описанной выше модельной ситуации (рисунок 14), получив значение разницы ΔE_{BE} 4,8 кг/м³ и соответствующую ему на рабочем калибровочном графике концентрацию препарата КП 4,1 кг/м³, следует сделать вывод о том, что с учетом произведенного разбавления пробы раствора, содержание препарата КП в анализируемой пробе раствора составляет $4,1 \times 2 = 8,2$ кг/м³, а значит, требуемая обработка раствора для доведения концентрации препарата КП до целевого значения (20 кг/м³) должна составить 11,8 кг на 1м³ исходного раствора.

Важно также отметить, что при оценке достаточности содержания КП в циркулирующем буровом растворе подобным способом, необходимо обеспечить попадание значений ΔE_{BE} в линейную область рабочего калибровочного графика. Для этого при смешивании пробы А с суспензией предельно гидратированного стандартизованного бентонитового глинопорошка ПБМВ с известным значением E_{BE} , а также пробы В с дистиллированной водой, содержание в смеси анализируемого раствора можно снизить до 25-20 % по объему, доводя объем смеси до 100% дистиллированной водой. При этом произведенное уменьшение необходимо будет учесть при дальнейших расчетах, умножив, найденную по графику концентрацию КП в соответствующее количество раз.

Учитывая положительные результаты разработки способа ситуационной оценки достаточности содержания выбранного КП в циркулирующей

промывочной жидкости, можно сказать, что технология его прямого применения в качестве самостоятельной добавки в безглинистом полимерном буровом растворе может быть весьма успешной для стабилизации интервала ОЛГП. В данном случае возможность проявления выявленного ранее негативного эффекта, связанного с интенсификацией проникновения дисперсионной среды промывочной жидкости вглубь неустойчивой глинистой породы при невысоких концентрациях КП, минимизируется за счет непрерывного контроля за содержанием его свободных молекул и обеспечения необходимых поддерживающих обработок. Тем не менее, сами каналы продвижения фронта фильтрата бурового раствора вглубь стенки скважины остаются не заблокированными, а лишь экранированными плотной сеткой адсорбированных молекул КП. А поскольку с продвижением фильтрата вглубь толщи породы концентрация свободных от адсорбционных взаимодействий молекул КП будет непрерывно уменьшаться, то на каком-то участке неизбежно достигнет значений, меньше допустимых, при которых возможно протекание описанного негативного эффекта.

В связи с этим, по всей видимости, следует признать высокую неопределенность практической эффективности предложенной простейшей технологии, что в свою очередь ставит задачу поиска дополнительных технологических решений, способных повысить надежность стабилизирующего действия КП.

3.2 Разработка способа стабилизации ствола скважины, пробуренного с использованием катионного полимера

Как было установлено ранее во второй главе настоящего диссертационного исследования, негативное влияние КП на стабильность ОЛГП, выражающееся в ускорении продвижения фронта фильтрата бурового раствора вглубь горной породы по микроскопическим трещинам и каналам, напрямую связано с процессом формирования полимером адсорбционных слоев и перезарядкой ее поверхности.

С учетом этого, поиск дополнительных технологических решений, способных повысить надежность стабилизирующего действия КП, логично вести в направлении борьбы с перезарядкой поверхности глинистой породы, а также

усиления блокирования каналов, по которым возможно продвижение фильтрата в ее толщу.

В качестве варианта, способного обеспечить действие сразу по этим двум направлениям была предложена идея использования силикатов. Предпосылки формулирования такой идеи заключаются в следующем. Известно, что водорастворимые силикаты при попадании в водную среду диссоциируют с образованием силикат-анионов, способных к ассоциации с любыми присутствующими в среде катионами. Известно также, что водорастворимые силикаты склонны к поликонденсации с формированием водонерастворимых продуктов. При этом присутствие электролитов в системе ускоряет данный процесс.

Таким образом, с одной стороны полиДАДМАХ, представляющий собой поликатион, выступает как место связывания силикат-анионов, при ассоциации с которыми его заряд нейтрализуется. С другой стороны, являясь полиэлектролитом, полиДАДМАХ способен катализировать процесс поликонденсации силикат-ионов. Такое взаимное поведение полиДАДМАХа и силикат-ионов дает возможность стабилизировать стенку скважины по следующему сценарию.

Вследствие особенностей адсорбции полимера на поверхности глинистой породы, после прохождения потенциально осложненного интервала стенка скважины, а также просвет микротрещин и каналов будет покрыта выступающими во внешнюю среду положительно заряженными петлями молекул полиДАДМАХа. Положительные заряды четвертичных азотов, обращенные во внешнюю среду, будут работать как центры притяжения отрицательно заряженных анионов силикатов. Ассоциировавшись с молекулой КП, анионы окажутся в ситуации непосредственной близости друг от друга, когда станет возможно протекание между ними реакции поликонденсации. При этом из отдельных разрозненных анионов возникнет сетка химически взаимосвязанных мономеров – полисиликат. Важно, что сформировавшийся таким образом продукт поликонденсации будет водонерастворим. Поскольку произошедшая реакция поликонденсации является необратимой, то стенка скважины, а также просвет микротрещин и каналов

оказываются защищенными непроницаемым экраном, который, во-первых, блокирует пути продвижения фильтрата бурового раствора вглубь породы, а во-вторых, обеспечивает прочную физическую связь соседних частиц породы между собой (крепящий эффект).

В качестве источника силикат-ионов было принято решение использовать жидкое натриевое стекло. Такой выбор обусловлен не только низкой стоимостью и широкой промышленной доступностью реагента, но также и тем фактом, что в составе жидкого стекла силикат-ионы уже несколько «предполимеризованы», что увеличивает радиус их доступности для других таких же анионов, вступивших в ассоциацию с соседними участками молекулы полиДАДМАХа.

Проверку работоспособности предложенной идеи осуществляли следующим образом. Предварительно отдельно готовили водные растворы КП и жидкого стекла в концентрации 30 г/л. Далее раствор жидкого стекла приливали к раствору КП при перемешивании стеклянной палочкой. Незамедлительно после смешивания в объеме жидкости было отмечено появление и нарастание количества продукта реакции. Внешний вид образовавшегося продукта ассоциации силикат-ионов к КП и их последующей поликонденсации представлен на рисунке 15.

Таким образом, принципиальная работоспособность идеи была подтверждена (продукт реакции формировался достаточно быстро, являлся нерастворимым и прочно ассоциированным с поверхностью стекла, на которую успел адсорбироваться КП).

Относительно способа реализации предложенной идеи на практике рациональной видится следующая схема. Непосредственно после прохождения потенциально осложненного интервала, сложенного ОЛГП, на безглинистом полимерном буровом растворе, содержащем КП в необходимом количестве через ствол скважины должна быть прокачана технологическая пачка, содержащая жидкое натриевое стекло (далее – «ЖС») в концентрации 20-30 кг/м³. Для исключения реакции «отверждения» при прокачке в зоне смешивания бурового раствора, содержащего КП, и раствора ЖС, между ними должны быть предусмотрены небольшие буферные пачки. Кроме того, прокачка буферной пачки

позволит смыть со стенки скважины слой бурового раствора, обнажая ее и делая доступным для реакции адсорбировавшийся на поверхности глинистой породы КП. Также необходимо помнить о том, что в случае падения ионной силы КП и анионные полимерные компоненты, присутствующие в слое бурового раствора, оставшегося на стенке скважины склонны к обратимому взаимному «высаливанию», что приведет к невозможности удалить слой бурового раствора со стенки скважины и обеспечить доступность для реакции адсорбировавшегося КП. Поэтому, буферные пакки должны быть минерализованным не ниже минимально допустимого уровня.

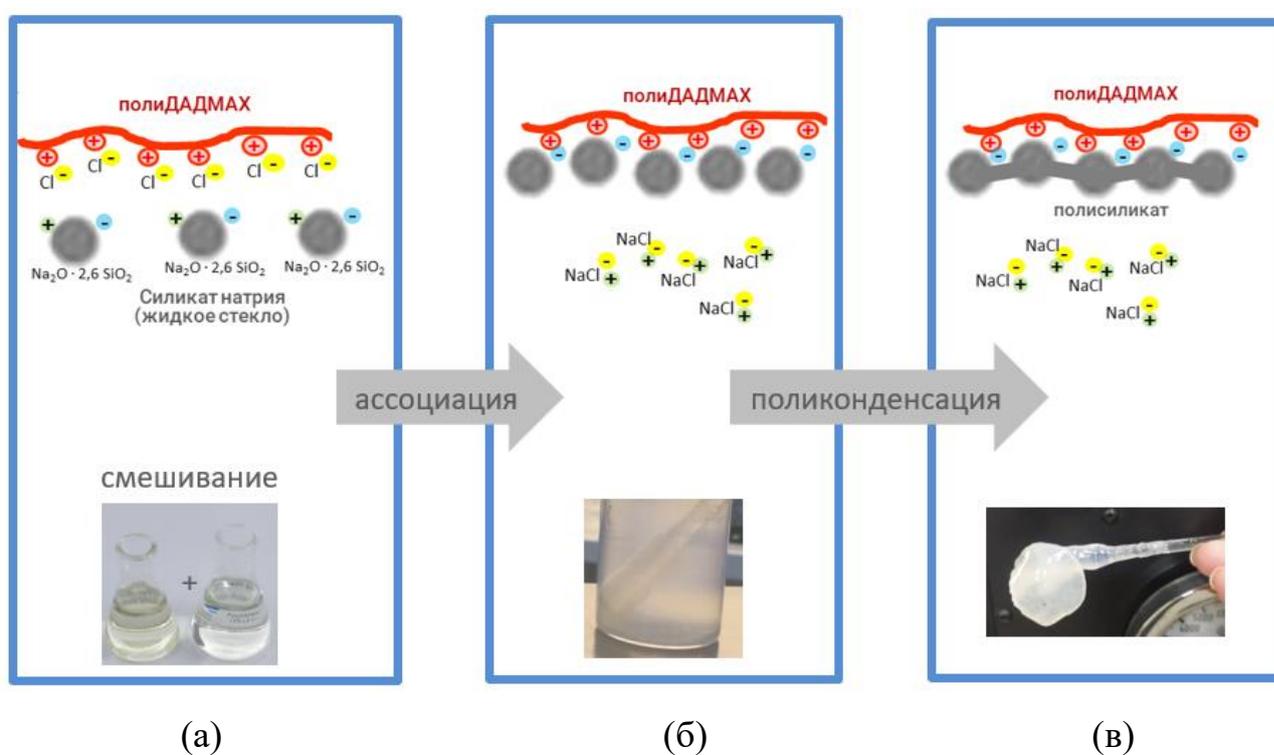


Рисунок 15 - Образование продукта ассоциации силикат-ионов с КП и их последующей поликонденсации в стакане непосредственно после смешивания двух растворов (б) и после извлечения через 10 минут ожидания завершения реакции (в)

Эффективность разработанной технологии была проверена экспериментально [80]. Для этого роль склонной к осыпям литифицированной глинистой породы выполняли образцы спрессованного глинопорошка ПБН, предварительно высушенного до постоянной массы. Моделирование промывки скважины при бурении потенциально осложненного интервала, а также

дальнейшей циркуляции раствора после прокачки технологической пачки с ЖС до момента спуска и крепления обсадной колонны, проводилось во вращающихся ячейках старения, в которые заливался буровой раствор и погружались образцы, подвергающиеся затем постепенному разрушению под воздействием динамической среды бурового раствора при 60°C. В качестве модельного использовали биополимерный хлоркалийевый буровой раствор. Степень стабильности модели глинистой породы оценивали визуально по сохранности целостности образцов (предварительно отброшенных на сито) со временем по прошествии каждого из этапов. Моделирование прокачки водного раствора ЖС осуществлялось погружением сита в соответствующий раствор и его взбалтыванием для обеспечения интенсивной промывки образцов. В качестве основ для сравнения в эксперимент включили варианты, моделирующие случай бурения проблемного интервала с использованием КП, но при этом не предполагающий последующей прокачки пачки с ЖС, а также случай, когда бурение интервала ведется без использования КП вообще. Результаты эксперимента представлены в таблице 18.

Как видно из результатов эксперимента, добавление в буровой раствор КП хоть и позволяет заметно повысить стабильность образцов, моделирующих ОЛГП, к воздействию бурового раствора в сравнении с контролем, но только в случае последующей прокачки раствора ЖС, положительное влияние наиболее существенно. Таким образом, разработанного технологического решения можно считать экспериментально подтвержденной.

В дополнение важно отметить, что разработанная технология может быть использована как самостоятельный инструмент аварийного реагирования на скважинах, пробуренных с использованием любого раствора на водной основе, где наметилась тенденция к обрушению стенок скважины в терригенных породах вследствие длительного контакта необсаженного интервала с буровым раствором. Актуальность применения технологии в этом случае обусловлена тем, что начавшиеся осыпи и обвалы, как правило, влекут за собой многократные проработки проблемного интервала, повторные шаблонировки, а иногда и установку цементного

Таблица 18 – Результаты оценки эффективности технологии тандемного использования КП и ЖС для стабилизации ОЛГП

Моделируемый этап реализации технологии (<i>время воздействия в эксперименте</i>)	Варианты		
	При бурении проблемного интервала в буровой раствор КП не добавляется. После бурения проблемного интервала раствор ЖС не прокачивается	При бурении проблемного интервала в буровой раствор КП добавляется. После бурения проблемного интервала раствор ЖС не прокачивается	При бурении проблемного интервала в буровой раствор добавляется КП. После бурения проблемного интервала прокачивается раствор ЖС
	Внешний вид образцов после прохождения соответствующего этапа		
Адсорбция КП на поверхность глинистой породы в ходе бурения проблемного интервала (2 часа)	 (этап проведен без добавления КП в буровой раствор)		
Прокачка технологической пачки водного раствора ЖС (1 минута)	- (этап отсутствует)	- (этап отсутствует)	
Дальнейшее бурение и промывка скважины до спуска обсадной колонны и ее крепления (6 часов)			
	Загрязнение бурового раствора продуктами разрушения образцов после прохождения этапа		
			
Примечание: - концентрация КП в буровом растворе в вариантах 2 и 3 составила 10 г/л; - концентрация ЖС в водном растворе при имитации прокачивания технологической пачки составила 30 г/л.			

моста. Схема реализации разработанной технологии для подобных ситуаций [89] представлена на рисунке 16.

ПРИ ПОЯВЛЕНИИ ПЕРВЫХ ПРИЗНАКОВ ОСЫПЕОБРАЗОВАНИЯ:

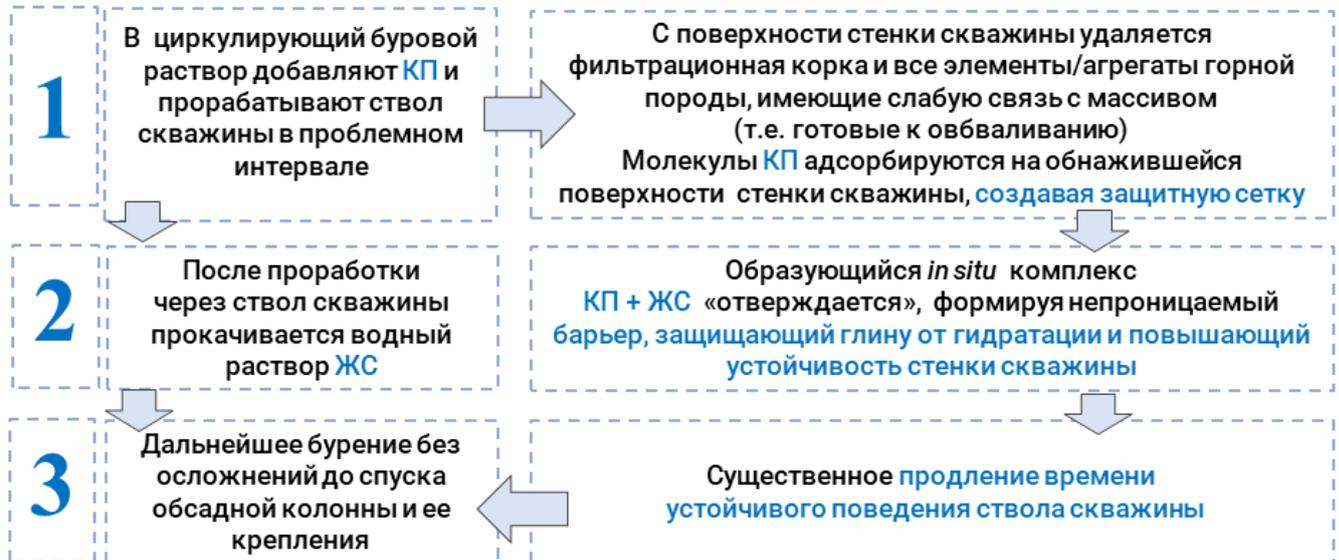


Рисунок 16 – Схема применения технологии тандемного использования КП и ЖС для стабилизации осыпающихся терригенных пород в уже пробуренных интервалах

Следует отметить, что в целом, разработанная технология относительно проста в реализации, поскольку не требует смены компоновки; не требует времени на технологическое ожидание (процесс отверждения проходит непосредственно в момент прокачки); позволяет задействовать стандартный емкостной парк и имеющееся буровое оборудование. В связи с этим может быть востребована в реальной буровой практике.

3.3 Разработка реагентов на основе катионного полимера, позволяющих обеспечить стабильность ствола скважины при бурении в интервалах осыпающихся литифицированных глинистых пород

Не смотря на подтвержденную эффективность разработанной технологии, описанной в подразделе 3.2, следует отметить, что при относительной простоте реализации она все-таки предусматривает выполнение дополнительных операций в виде приготовления и прокачки технологической и буферных пачек, что не всегда удобно. Кроме того, описанная реакция «отверждения» и формирование защитного экрана будут иметь место лишь после прохождения всей толщи потенциально

неустойчивой литифицированной глинистой породы. При этом в течение времени, требующегося для вскрытия проблемного интервала на всю глубину, каналы продвижения фильтрата бурового раствора вглубь породы будут оставаться не заблокированными. Также на практике зачастую могут возникать различные нештатные ситуации (например, поломка бурового оборудования, вынужденное технологическое дежурство и т.п.), увеличивающие этот промежуток времени.

Поэтому, встал закономерный вопрос о разработке альтернативной технологии, связанной с применением выбранного КП в составе безглинистого полимерного бурового раствора, учитывающей все эксплуатационные особенности КП, но при этом позволяющей наилучшим из возможных образом блокировать каналы продвижения фильтрата вглубь горной породы уже в момент ее первичного разрушения на забое.

Естественно, самый очевидный способ блокирования, заключается в использовании кольматантов [74], что как уже было сказано в первой главе, довольно широко используется в качестве одного из базовых элементов комплексных стратегий стабилизации осыпающихся литифицированных глинистых пород посредством применения жидких и твердых микрочастиц, физически блокирующих просветы пор и микротрещин.

Часто в качестве кольматантов используют микро- и нано- частицы карбоната кальция, карбоната магния, битума, сульфированного асфальта, сажи, графита и пр., которые индивидуально или в смеси вводятся в буровой раствор до вскрытия на нем интервалов, сложенных породами, подлежащими кольматации. При этом очевидными недостатками такого подхода являются:

- пассивный характер кольматации, так как частицы притягиваются к стенке скважины благодаря превышению гидростатического давления столба бурового раствора над пластовым давлением, а также благодаря процессу фильтрации дисперсионной среды раствора внутрь пласта, в который при движении фильтрата вовлекаются и твердые кольматирующие частицы;

- кратковременность эффекта кольматации, так как адгезионные свойства по отношению к породе у такого кольматационного экрана не велики, вследствие чего он подвержен разрушению;

- возможность закупоривания не только стенок скважины, но и самого пласта, так как мелкие частицы кольматанта способны проникать в поры и трещины на большую глубину.

Хорошо продвинутыми в этом отношении являются так называемые адгезионные кольматанты, преимущество которых перед кольматантами вообще заключается в наличии сродства и адгезионной активности в отношении глинистых пород [9,12,13,26]. Состав таких реагентов в общем случае включает поверхностно-активное вещество (далее – «ПАВ»), наполнитель и нефтепродукты. И хотя обозначенное преимущество подобных адгезионных кольматантов весьма существенно, применение такого типа добавок имеет заметные недостатки. Источник недостатков кроется в том, что адгезионную активность кольматанту обеспечивают входящие в его состав молекулы ПАВ, адсорбция которых на поверхности защищаемой породы является обратимой. Вследствие этого, а также того, что микрочастицы такого кольматанта не связаны между собой, они слабо удерживаются на поверхности горной породы, а кроме того, способны проникать вглубь горной породы и при вскрытии продуктивного пласта вызывать его загрязнение.

Неоспоримым преимуществом выбранного КП в сравнении с ПАВ, как уже было сказано, является необратимость его адсорбционного взаимодействия с глинистой породой.

Также, упомянутый во второй главе дифильный характер молекулы КП, обуславливает возможность его прочного адсорбционного взаимодействия как с гидрофильными (за счет электростатических сил) так и с гидрофобными (за счет гидрофобных взаимодействий) микрочастицами.

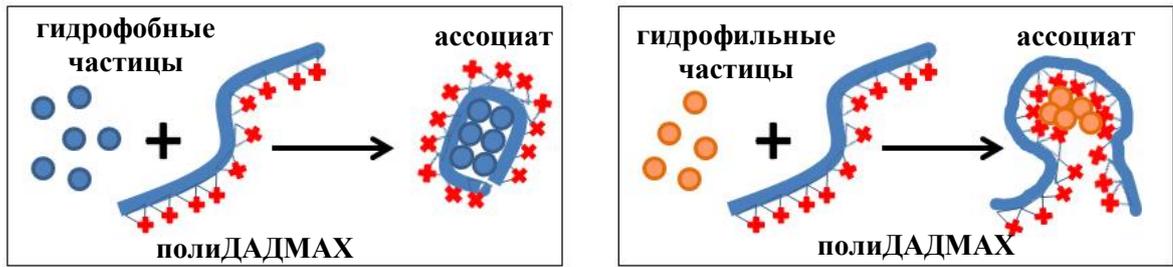
Таким образом выбранный КП выступает своеобразной платформой, способной обеспечить прочное адгезионное зацепление кольматирующих частиц на поверхности и в просветах каналов горной породы, подлежащей кольматации.

За счет этого один из элементов комплексной стратегии стабилизации ОЛГП, связанный с обеспечением снижения проникновения фильтрата в капилляры и микротрещины горной породы будет многократно усилен. При этом, оставаясь полимерной макромолекулой, физико-химические свойства которой на участках, не взаимодействующих с кольтматирующими частицами, сохраняются, КП не утрачивает способности реализовывать 2 других элемента выбранной стратегии, снижая гидратационную активность дисперсионной среды бурового раствора и усиливая силы сцепления между агрегатами в массиве глинистой породы.

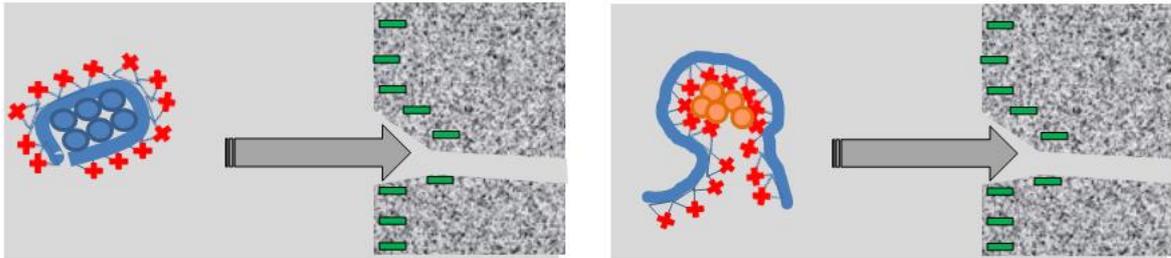
В развитие этой идеи была поставлена задача разработки нового типа реагентов на основе полиДАДМАХа, обладающих выраженными адгезионно-кольтматирующими свойствами в отношении терригенных пород, позволяющими обеспечить стабильность ствола скважины при бурении в интервалах осыпающихся литифицированных глинистых пород.

Как уже было сказано, дифильность молекулы полиДАДМАХа позволяет ему формировать ассоциаты за счет сил межмолекулярных взаимодействий ион-ионной и ион-дипольной природы с гидрофильными частицами, а также с гидрофобными частицами за счет гидрофобных взаимодействий. Эти типы межмолекулярных взаимодействий являются достаточно сильными для водной среды. Поэтому, при попадании такой адгезионной кольтматирующей добавки в среду бурового раствора, конформация КП и всего ассоциата сохраняется, способствуя сохранению прочной связи кольтматирующих частиц с молекулой КП. При этом ассоциат, имея свободные от взаимодействия с кольтматирующими частицами заряженные группы, обращенные в сторону бурового раствора, имеет возможность закрепляться и прочно удерживаться на поверхности глинистой породы. Важно также, что для гидрофобных кольтматирующих частиц выбранный КП, в составе ассоциата выступает в роли своеобразного солюбилизатора, обеспечивающего их смешивание с водной средой. Принципиальная схема формирования ассоциатов и их блокирующего продвижение фильтрата действия приведена на рисунке 17.

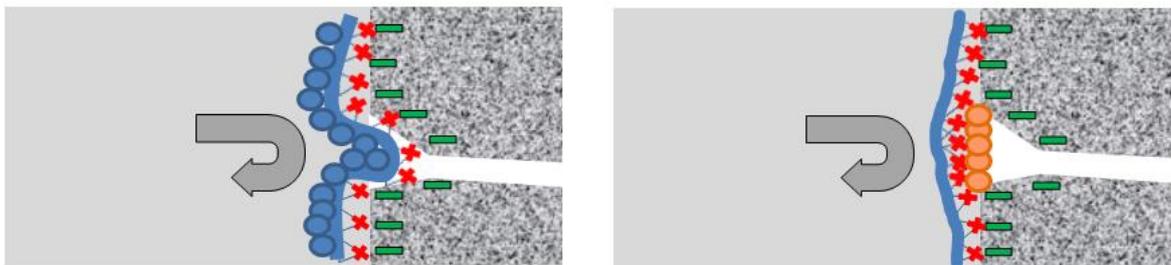
I Образование ассоциата



II Свободное проникновение фильтрата в открытую трещину



III Блокирование проникновения фильтрата адсорбированным в просвете трещины ассоциатом



А

Б

Рисунок 17 – Схема формирования адгезионного кольматанта на основе КП и его блокирующего действия в составе бурового раствора: для случаев использования гидрофобных (А) и гидрофильных (Б) частиц

Для оценки работоспособности описанной выше идеи, положенной в основу разрабатываемого технологического решения [91], был проведен следующий эксперимент. В качестве образцов, имитирующих осыпавшуюся литифицированную глинистую породу, использовались таблетки спрессованного предварительно высушенного до постоянной массы глинопорошка марки ПБН с низким показателем «выхода»; в качестве среды, имитирующей фильтрат бурового раствора, использовался водный раствор хлорида калия. Были предусмотрены варианты, предполагающие присутствие в среде только лишь КП или же продукта его ассоциации с различными видами кольматирующих частиц (в

таком случае смесь КП и соответствующих кольматирующих частиц готовили заранее в отдельной емкости). В качестве контрольных были предусмотрены варианты, предполагающие использование тех же разновидностей кольматирующих частиц, но отдельно без КП.

Эксперимент проводился на описанной в разделе 2 разработанной установке. В качестве основного количественного показателя, позволяющего оценить эффективность блокирующего продвижение фильтрата действия, было выбрано время пропитки образца до границ контура удерживающего устройства (T_{II}). В качестве дополнительного показателя, позволяющего оценить эффективность минимизации последствий проникновения фильтрата, было выбрано время начала осыпания образца (T_O). Результаты эксперимента приведены в таблице 19.

Таблица 19 – Результаты оценки эффективности блокирующего действия отдельных компонентов и их ассоциатов в составе адгезионной кольматирующей добавки

Состав исследуемой среды	Показатели эффективности	
	T_{II} , мин-с	T_O , мин-с
100 г/л КС1	1-40	0-00
100 г/л КС1 + 10 г/л КП	6-00	7-50
100 г/л КС1 + 5 г/л диоксид кремния	2-00	0-10
100 г/л КС1 + 5 г/л сульфированный асфальт	2-30	0-20
100 г/л КС1 + 5 г/л технический углерод	*	*
100 г/л КС1 + (10 г/л КП + 5 г/л диоксид кремния)**	9-30	12-10
100 г/л КС1 + (10 г/л КП + 5 г/л сульфированный асфальт)**	7-40	11-00
100 г/л КС1 + (10 г/л КП + 5 г/л технический углерод)**	8-20	12-40
*- компонент не солубилизируется в водном растворе **- перед добавлением компоненты предварительно смешивались в отдельной емкости для формирования ассоциата		

Судя по полученным данным, наличие в среде ассоциатов КП и кольматирующих частиц заметно увеличивает время пропитки образцов. При этом время до начала осыпания образца в случае использования смеси оказывается заметно выше, чем при использовании отдельных компонентов, что указывает на их синергетический эффект в плане стабилизирующего действия. Таким образом, работоспособность предложенной идеи была экспериментально подтверждена.

Следующим важным шагом, который должен быть проведен, была оценка значимости размера фракции кольматирующих частиц, формирующих ассоциат с КП. С теоретической точки зрения, более мелкие размеры кольматирующих частиц предпочтительнее, поскольку должны способствовать более плотной упаковке в составе ассоциата в процессе адгезионной кольматации. Практическое подтверждение было получено в лабораторном эксперименте, на примере двух марок гидрофобного мела, различающихся только размерами частиц (для марки М-60Г размер 99% частиц не превышает 10 мкм, для марки М-90Г размер 99% частиц не превышает 5 мкм), а также диоксиде кремния (размер 99% частиц не превышает 40 нм). Эксперимент проводился аналогично вышеописанному, результаты наблюдений приведены в таблице 20.

Таблица 20 – Результаты оценки влияния размера кольматирующих частиц в составе ассоциата на эффективность действия адгезионного кольматанта

Состав исследуемой среды	Показатели эффективности	
	T_{II} , мин-с	T_{O} , мин-с
100 г/л КСI + 10 г/л КП	6-30	7-20
100 г/л КСI + (10 г/л КП + 10 г/л гидрофобный мел М-60Г D99 \approx 10 мкм)*	8-10	9-40
100 г/л КСI + (10 г/л КП + 10 г/л гидрофобный мел М-90Г D99 \approx 10 мкм)*	9-20	11-00
100 г/л КСI + (10 г/л КП + 10 г/л диоксид кремния D99 \approx 40 нм)*	10-10	12-20
*- перед добавлением компоненты предварительно смешивались в отдельной емкости для формирования ассоциата		

Основываясь на полученных результатах, было сделано заключение о желательности включения в состав адгезионного кольматанта кольматирующих частиц наноразмерного диапазона.

Что касается соотношения отдельных компонентов, то, с учетом степени дисперсности кольматирующих наночастиц, их содержание, очевидно, не должно быть высоким относительно содержания КП в системе. Поскольку для эффективной работы всего ассоциата необходимо наличие свободных от взаимодействий с наночастицами участков, способных реализовать свою адсорбционную активность. Именно это условие обеспечит направленное действие

адгезионного кольматанта при вскрытии склонных к осыпанию литифицированных глинистых пород.

Таким образом была показана возможность получения нового типа кольматантов на основе предустановленных на носителе направленного действия частиц, позволяющих стабилизировать ствол скважины в интервале ОЛГП. Данное технологическое решение, по сути, представляет собой макромолекулярную матрицу с иммобилизованными на ней наночастицами. Выполняя роль матрицы, КП является носителем наночастиц и, обладая специфическим сродством к глинистым породам, обеспечивает мгновенную адгезию наночастиц к горной породе и их прочное удержание. В свою очередь наноразмеры иммобилизованных частиц способствуют их плотному прилеганию друг к другу, что обеспечивает закупоривание даже мельчайших пор и каналов. Относительно адгезионных кольматантов другого типа, преимущество разработанного адгезионного нанокольматанта направленного действия заключается в следующем:

- защитный экран формируется мгновенно и прочно удерживается на поверхности защищаемой породы;
- наночастицы прочно связаны с матрицей и не способны проникать вглубь породы, что исключает риски загрязнения продуктивного пласта;
- матрица на основе КП снижает гидратационную активность дисперсионной среды бурового раствора и усиливает силы сцепления между агрегатами в массиве глинистой породы, армируя стенку скважины.

Принципиальная схема стабилизации ствола скважины за счет адгезионного нанокольматанта направленного действия представлена на рисунке 18.

Разработанное технологическое решение, связанное с возможностью получения на базе КП адгезионных нанокольматантов направленного действия, было реализовано в рецептуре соответствующего промышленного реагента (АННД). Оценка его эффективности [90] проводилась в сравнении с реагентом из категории описанных выше традиционных адгезионных кольматантов на основе ПАВ, включающем в свой состав также асфальтены и полиолы, позиционируемый

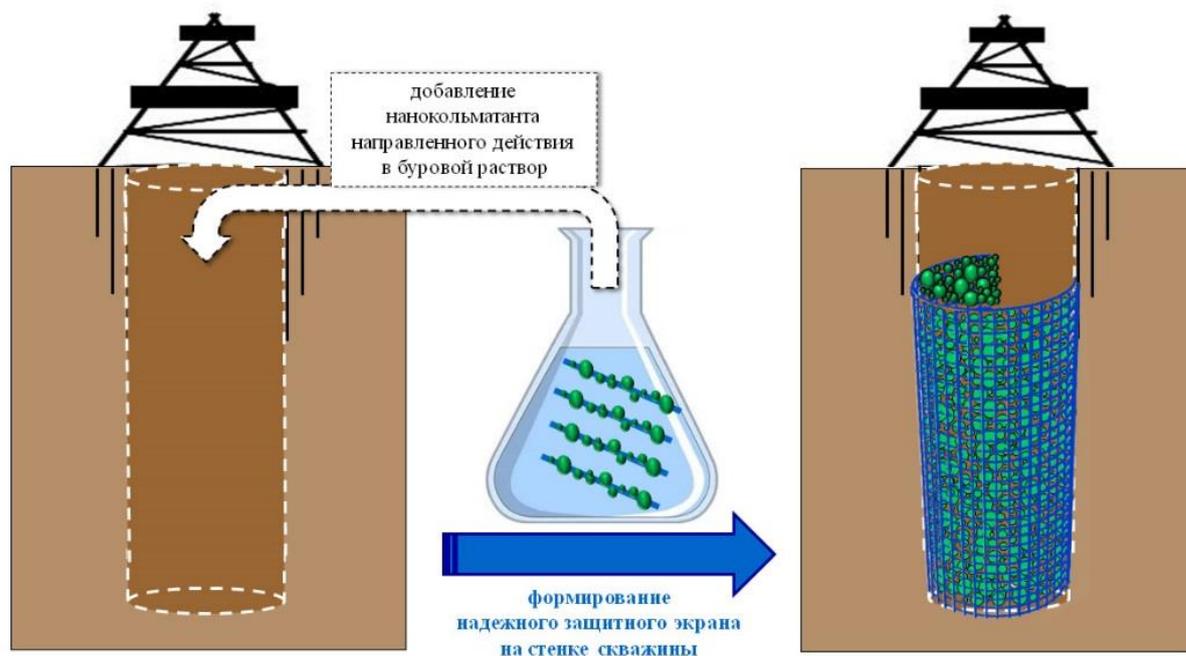
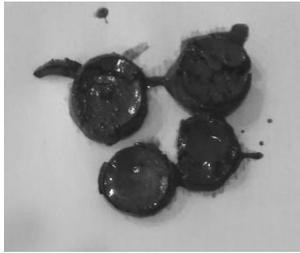


Рисунок 18 – Принципиальная схема стабилизации ствола скважины за счет применения адгезионного нанокольматанта направленного действия [90]

производителем как добавка, позволяющая надежно стабилизировать ствол скважины в осыпающихся глинистых породах. Концентрация обоих реагентов в растворе KCl и модельном буровом растворе была одинаковой и составляла 30 г/л (согласно рекомендуемому максимуму, указанному производителем для адгезионного кольматанта на основе ПАВ). Оценку проводили на образцах спрессованного дегидратированного глинопорошка, имитирующих склонные к осыпанию литифицированные глинистые породы, по двум критериям: времени капиллярной пропитки образцов водным раствором KCl, а также степени их эрозии в среде модельного биополимерного хлоркалиевого бурового раствора в динамическом режиме, в присутствии кольматантов. Степень эрозии при этом рассматривалась как интегральный показатель, учитывающий совместное влияние проникновения в толщу образца фильтрата бурового раствора, его расклинивающего действия на отдельные структурные элементы массива, а также гидродинамического воздействия самого бурового раствора. Результаты эксперимента приведены в таблице 21.

Таблица 21 – Результаты эксперимента по сравнительной оценке эффективности адгезионных кольматантов [90]

Показатели	Значение показателя для вариантов, содержащих	
	АННД	Адгезионный кольматант на основе ПАВ
Время капиллярной пропитки образцов, погруженных торцом до своей середины в раствор КС1 с добавкой кольматанта (разброс значений в серии испытаний), мин	11-12	7-8
Степень эрозии образцов в среде модельного биополимерного хлоркалиевого бурового раствора с добавкой кольматантов, помещенного во вращающиеся ячейки старения после 16 часов воздействия при 70°C, внешний вид		

Кроме того, работоспособность реагента АННД в виде теста на эрозионную устойчивость образцов, имитирующих осыпающуюся литифицированную глинистую породу, была проверена в диапазоне условий. Условия проведения испытаний и их результаты приведены в таблице 22.

Как видно из результатов эксперимента адгезионный нанокольматант направленного действия демонстрирует свою эффективность вне зависимости от плотности бурового раствора, его минерализации и наличия поливалентных катионов при температуре до 85 °С.

Подводя итог, следует заключить, что, учитывая положительные результаты лабораторных испытаний, работоспособность в широком диапазоне условий, а также отсутствие необходимости в проведении дополнительных операций, разработанное технологическое решение позволит предотвращать осыпание

литифицированных глинистых пород при его промышленном внедрении в процесс строительства скважин.

Таблица 22 – Результаты эксперимента по оценке работоспособности АННД в диапазоне условий

Состав модельного бурового раствора	Добавление АННД к буровому раствору	Состояние образцов после выдержки в динамической среде бурового раствора при температуре 85°C в течение 8 часов.	
		Внешний вид	Консистенция
<u>Состав раствора №1:</u> рассол (NaCl 70 г/л) + пеногаситель 0,3 г/л + NaOH 0,4 г/л + Ксантан 3,5 г/л + ПАЦ 8 г/л - Микрокальцит 80 г/л - Смазочная добавка 20 г/л <u>Плотность раствора:</u> 1,10 г/см ³	-		Более влажные Более пластичные
	+		Более сухие Более твердые
<u>Состав раствора №2:</u> рассол (NaCl 180 г/л + KCl 100 г/л + CaCl ₂ 10 г/л) + пеногаситель 0,3 г/л + MgOH 1 г/л + Ксантан 4 г/л + Крахмал 18 г/л + Микрокальцит 100 г/л + Смазочная добавка 20 г/л <u>Плотность раствора:</u> 1,25 г/см ³	-		Более влажные Более пластичные
	+		Более сухие Более твердые

3.4 Разработка технологических мероприятий по подготовке ствола скважины, пробуренной с использованием катионных полимеров, к последующему цементированию

Не смотря на успешное прохождение потенциально осложненного интервала и достижение проектного забоя, пробуренная скважина в конечном итоге должна быть закреплена спуском и цементированием обсадной колонны. При этом на качество крепления непосредственное влияние оказывает готовность ствола скважины к последующему цементированию. Известно, что даже тонкая пленка бурового раствора способна значительно снизить силу сцепления с тампонажным камнем [125]. Поэтому применение системы буферных пачек, прокачиваемых через скважину перед, собственно, тампонажным раствором, уже давно является обязательным элементом технологии цементирования.

Понимая всю важность обеспечения преемственности технологий бурения и крепления, представляется чрезвычайно важным рассмотреть вопрос о соответствии традиционных подходов к подготовке ствола скважины разработанным в ходе настоящего диссертационного исследования технологическим решениям.

Поскольку разработанные технологические решения подразумевают использование в составе безглинистых полимерных буровых растворов катионного полимера, то при рассмотрении этого вопроса в первую очередь следует учитывать его специфические свойства и эксплуатационные особенности, рассмотренные в первых двух главах, а именно:

- положительный знак и высокая плотность заряда молекулы, обуславливающие более прочную связь с поверхностью терригенной породы;
- ограниченная совместимость с анионогенными компонентами в парах катионный полимер-анионный полимер и катионный полимер – анионное ПАВ.

Эти особенности безусловно осложняют подготовку ствола скважины к последующему цементированию, поскольку:

- в сравнении с традиционными неионогенными и анионогенными полимерными компонентами бурового раствора катионные полимеры будет более

сложно удалить со стенки скважины, учитывая большую силу их адсорбционного взаимодействия;

- при некорректном выборе рецептур буферных составов можно получить эффект потери растворимости, «взаимного высаливания» катионных полимеров при их контакте с анионогенными компонентами, что приведет вместо отмывания компонентов фильтрационной корки к образованию на ее поверхности нерастворимой пленки, способной значительно снизить качество контакта тампонажного камня с горной породой.

Таким образом, можно обоснованно заключить, что применение шаблонного подхода к выбору буферных составов, в случае крепления скважин, пробуренных с использованием катионных полимеров, не гарантирует нужного качества удаления компонентов бурового раствора с поверхности горной породы, и при этом способно даже усугубить ситуацию, приводя к образованию нерастворимых пленок на поверхности стенки скважины. Эта проблема приобретает особенную актуальность, если учитывать, что все большее количество скважин строятся в формате отдельного сервиса, когда работы по сопровождению буровых растворов и креплению скважин ведутся разными сервисными компаниями и по определению не могут быть технологически согласованы абсолютно по всем аспектам.

В связи с этим была поставлена задача обоснованно разработать комплекс рекомендаций по подготовке ствола скважины, пробуренной с использованием выбранного катионного полимера, к последующему цементированию для типовых условий. Для скважин, пробуренных с использованием буровых растворов на водной основе типовыми условиями можно назвать нижеприведенную схему:

Прежде всего в скважину закачивается так называемый «вытесняющий буфер», задачей которого является вытеснение бурового раствора из затрубного пространства, включая каверны и полости. Часто эта жидкость, бывает представлена дисперсионной средой вытесняемого бурового раствора в чистом виде, то есть водой.

Далее для отмывания со стенки скважины компонентов фильтрационной корки (обычно ее более рыхлой части), которая является преградой для

формирования плотного контакта между тампонажным камнем и горной породой, через скважину прокачивается «отмывающий буфер», обычно включающий кроме воды диспергирующие добавки и ПАВ.

После этого прокачивается разделительная пачка, задача которой – не допустить смешивания компонентов отмывающего состава с тампонажным раствором (поскольку это может сказаться на его технологических свойствах [63]), а также удалить компоненты отмывающего состава с поверхности горной породы и обсадных труб (поскольку это может негативно сказаться на качестве сцепления). Функцию такого «разделительного буфера» часто выполняет вода.

Возвращаясь к задаче разработки необходимых рекомендаций для надлежащей подготовки ствола скважины к последующему цементированию, относительно вытесняющего буфера можно определенно точно сказать, что должна быть обеспечена его надлежащая минерализация. В противном случае, при прокачивании пресной воды, по всему стволу скважины произойдет взаимная потеря растворимости КП и анионогенных полимеров, входящих в состав бурового раствора. Образовавшаяся таким образом на поверхности горной породы и обсадных труб нерастворимая пленка будет препятствовать их хорошему сцеплению с тампонажным камнем.

Эти требования должны быть также соблюдены и при проектировании состава отмывающего буфера. Поскольку фильтрационная корка, подлежащая отмыву со стенки скважины, после вытеснения бурового раствора продолжает содержать все его компоненты, в том числе номинально несовместимые катионные и анионные полимеры. Кроме того, в составах отмывающих буферов в качестве диспергирующих и поверхностно-активных веществ часто используются анионогенные соединения, такие, например, как сульфол, углещелочной реагент и др. [64]. Таким образом, проектирование состава отмывающего буфера на основе минерализованной воды с определенной ионной силой поможет избежать образования нерастворимых продуктов, осложняющих отмыв фильтрационной корки.

Учитывая также большую силу сцепления КП с поверхностью терригенной горной породы необходимо усилить состав отмывающего буфера в направлении более эффективного удаления КП с поверхности стенки скважины. При этом должны произойти отрыв молекул полимера от поверхности породы и их удаление с потоком отмывающей жидкости.

Важно понимать при этом то, что, во-первых, отмыв представляет собой удаление с потоком жидкости десорбировавшихся с поверхности стенки скважины молекул полимера, а во-вторых, процесс адсорбции полимерных молекул является практически необратимым, поскольку для десорбции полимера необходимо, чтобы одновременно произошла десорбция всех сегментов его молекулы, закрепившихся на горной породе. При десорбции какой-то части сегментов молекулы, прежде чем произойдет десорбция всей молекулы, высока вероятность адсорбции других сегментов. В силу такой инерционности, полимерная цепь остается надежно адсорбированной на поверхности горной породы.

Поэтому, стратегия повышения качества удаления КП со стенки скважины должна заключаться в продлении времени нахождения десорбировавшегося сегмента полимера в несвязанном состоянии, и/или снижать вероятность его повторной адсорбции на поверхность горной породы. Подходящим решением может являться использование в составе отмывающего буфера катионных поверхностно-активных веществ. Тогда при десорбции сегмента молекулы КП с местом связывания, молекулы катионного ПАВ, получив доступ к освободившейся поверхности, смогут на ней адсорбироваться. Повторная адсорбция сегмента КП будет уже затруднена, поскольку потребует вытеснения с поверхности адсорбировавшихся молекул катионного ПАВ. Такая конкуренция КП и КПАВ за места связывания повысит вероятность нахождения в десорбированном состоянии необходимой для отрыва доли сегментов катионного полимера.

Поскольку после прокачивания отмывающего буфера на стенке скважины остаются анионогенные соединения, входящие в его состав, а кроме того, могут оставаться молекулы КП, то целесообразно минимизировать возможность образования нерастворимых продуктов их ассоциации. В связи с чем вода,

используемая в качестве разделительного буфера, прокачиваемого между отмывающим буфером и тампонажным раствором, должна быть также минерализована. Учитывая возможный эффект ускорения схватывания тампонажного раствора в зоне его смешивания с минерализованной водой, в состав разделительного буфера вероятно потребуется ввод некоторого количества замедляющей добавки.

Правомерность рекомендаций по обязательному применению минерализованной воды в качестве основы буферных составов была подтверждена экспериментально [88]. В рамках эксперимента, использовался безглинистый буровой раствор, содержащий помимо КП полимеры анионогенной природы: полианионную целлюлозу и ксантан. Буровой раствор предварительно загрязнялся твердой фазой с целью более точного моделирования процесса формирования фильтрационной корки. Фильтрационная корка в среде загрязненного раствора формировалась при помощи стандартного фильтр-пресса, как описано в [17].

Фильтры со сформированными на них фильтрационными корками помещались на дно лабораторного стакана и прижимались ко дну стакана металлическими кольцами по окружности фильтра. Далее в один из стаканов вливалась пресная вода (вариант А), а в другой – минерализованная хлоридом натрия в концентрации 50 г/л (вариант Б). После этого в стакан погружали шток верхнеприводной лабораторной мешалки и, задав скорость его вращения 500 об/мин., обеспечивали контакт фильтрационной корки с потоком воды / водного раствора соли в течение одной минуты. Количество воды, вносимой в стакан, для обоих вариантов было одинаковым.

Далее на фильтры, извлеченные и помещенные фильтрационной коркой кверху на ровную горизонтальную поверхность, идентичные цилиндрические грузики. Грузики поступательно перемещали с одного из краев фильтра через всю фильтрационную корку в диаметрально противоположную сторону. Податливость фильтрационной корки эрозионному воздействию потока буферной жидкости оценивалась визуально по глубине борозды, сформировавшейся при перемещении

груза. Кроме того, измерялась и толщина корки в области борозды. Внешний вид фильтров представлен на рисунке 19.

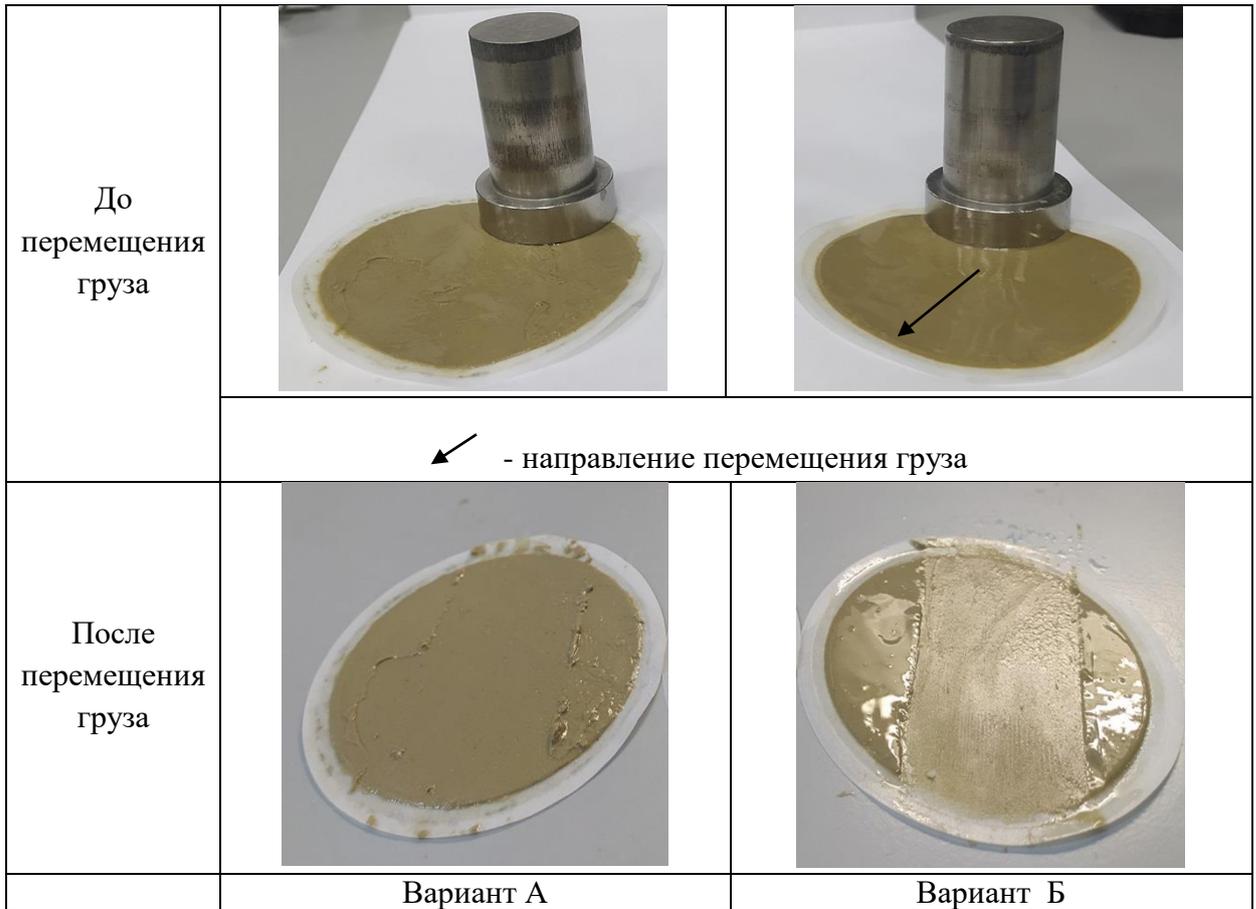
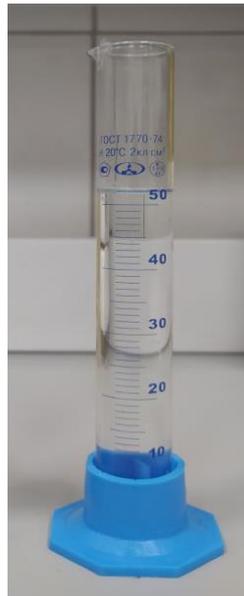
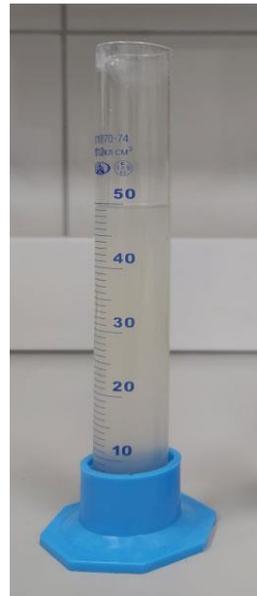


Рисунок 19 - Внешний вид фильтров до и после перемещения груза [88]

Толщина фильтрационной корки в области борозды для вариантов А и Б составила 0,7 мм и 0,3 мм соответственно. Результаты визуальной оценки фильтров (наличие глубокой борозды в варианте Б и ее почти полное отсутствие в варианте А), подкрепленные результатами измерений свидетельствуют о принципиальной разнице податливости фильтрационных корок к эрозионному воздействию потока пресной и минерализованной буферных жидкостей. Этот же вывод можно сделать исходя из оценки степени загрязнения жидкостей по окончании промывки фильтров (рисунок 20). Невооруженным глазом видно, что минерализованная вода загрязнилась, а пресная осталась совершенно прозрачной.



Вариант А



Вариант Б

Рисунок 20 - Внешний вид пресной (А) и минерализованной (Б) буферных жидкостей после промывки в них фильтров [88]

Необходимость минерализации отмывающего буфера также была подтверждена экспериментально [88]. В ходе эксперимента фрагменты фильтра с фильтрационной коркой площадью 1 см^2 помещались в стеклянные лабораторные стаканы с отмывающим буфером на основе 0,3% неонола. Один из вариантов был приготовлен на пресной воде, другой – на минерализованной NaCl. При помощи магнитной мешалки и опущенного в стакан магнитного якоря добивались перемешивания содержимого с образованием воронки.

Фрагменты фильтра с фильтрационной коркой, подхваченные потоком, вращались в буферной жидкости в течение 30-ти минут, в пределах которых за содержимым стаканов велось наблюдение. При этом отслеживалось время отделения фильтрационной корки с поверхности фильтра, а также максимальные размеры агрегатов, возникших в результате диспергирования отделившейся от фильтра фильтрационной корки за 30 минут перемешивания. Время отделения фильтрационной корки с фрагмента фильтра в минерализованном отмывающем буфере в среднем не превысило 4 минут, в то время как для варианта пресного отмывающего буфера оно в среднем составило более 5-ти минут. Максимальные размеры частиц, на которые диспергировалась фильтрационная корка через 30

минут перемешивания в минерализованном буфере не превысили 2-х мм, в то время как для пресного буфера они достигали до 4-х мм.

В совокупности, полученные результаты позволили оценить масштаб возможного снижения качества отмыва фильтрационной корки при использовании катионных полимеров в составе бурового раствора, а также практическую ценность сформулированных предложений.

На основе сформулированных рекомендаций был разработан и внедрен в производственную деятельность компании регламент мероприятий по подготовке к цементированию скважин, пробуренных с использованием катионных полимеров (Приложение В).

3.5 Выводы по главе 3

Для случаев прямого использования выбранного КП в качестве самостоятельной добавки в безглинистый полимерный буровой раствор обоснована необходимость постоянного мониторинга за текущим содержанием в составе промывочной жидкости активных молекул полимера вследствие неинформативности данных о его общей концентрации. Разработан алгоритм управления эффективностью КП, предполагающий ввод полимера в циркулирующий раствор непосредственно перед началом бурения проблемного интервала, последующий постоянный мониторинг текущего содержания в растворе активных молекул/сегментов полимера, еще не реализовавших свой адсорбционный потенциал, и необходимую коррекцию в виде поддерживающих обработок.

Разработан подходящий способ и методика контроля, основанные на использовании удельной поверхности специально вносимой в систему глинистой фазы в качестве чувствительной измерительной шкалы. Продемонстрирован результат их практической реализации. Разработанная методика позволяет оценить содержание в циркулирующем буровом растворе свободных и готовых к активной работе молекул (или их сегментов) КП, а также выбрать масштаб поддерживающих обработок в каждый момент времени бурения.

Разработан способ повышения устойчивости стенок ствола скважины путем tandemного использования КП и жидкого натриевого стекла, эксплуатирующий реакцию их взаимного отверждения. Предложенное решение позволяет не только существенно усилить стабилизирующий эффект КП в отношении осыпавшихся литифицированных глинистых пород, но и минимизировать возможность проявления выявленного ранее негативного действия низких концентраций КП. Эффективность решения подтверждена экспериментально. Преимущества разработанной технологии заключаются в относительной простоте реализации, а также возможности ее использования в качестве средства аварийного реагирования на скважинах с уже возникшими осложнениями, изначально пробуренных без использования КП.

Показана возможность получения нового типа кольматантов на основе предустановленных на носителе направленного действия наночастиц, позволяющих стабилизировать ствол скважины в интервале склонных к осыпанию литифицированных глинистых пород. Обоснованы функциональные роли компонентов, средства, движущие силы и механизм реализации. Эффективность нового типа реагентов на основе КП подтверждена экспериментально. Катионный полимер, выполняющий роль матрицы в разработанном типе реагентов, обеспечивает мгновенную адгезию наночастиц к горной породе и их прочное удержание. При этом экран, формируемый КП на поверхности защищаемой породы становится более плотным. Благодаря этому обеспечивается одновременное снижение гидратационной активности дисперсионной среды бурового раствора, плотная кольматация, а также армирование стенки скважины за счет усиления силы сцепления между агрегатами в массиве глинистой породы.

Преимущества технологии перед адгезионными кольматантами на основе ПАВ доказано экспериментально на примере коммерческого реагента.

Результаты лабораторных испытаний разработанного адгезионного нанокольматанта направленного действия в составе различных рецептур буровых растворов показали его работоспособность в широком диапазоне температур, плотностей, степени и типа минерализации.

Результаты разработки защищены патентом РФ [52].

Для обеспечения преемственности технологий промывки и крепления скважин, пробуренных с использованием катионного полимера разработаны научно-обоснованные рекомендации по надлежащей подготовке ствола скважины перед цементированием для типовой схемы применения буферных составов. Рекомендации учитывают выявленные особенности КП. Комплекс необходимых технологических мероприятий должен включать обеспечение минерализации каждого из буферных составов, для предотвращения образования нерастворимых продуктов их контакта с пленкой бурового раствора. Кроме того, для интенсификации удаления КП с поверхности стенки скважины в рецептуру отмывающего буфера целесообразно включить катионное ПАВ, увеличивающее вероятность десорбции КП.

Проведенные лабораторные испытания позволили оценить масштаб возможного снижения качества отмыва фильтрационной корки при использовании катионных полимеров в составе бурового раствора в случае игнорирования специфики КП, а также практическую ценность разработанных рекомендаций.

ГЛАВА 4 РЕЗУЛЬТАТЫ ОПЫТНО-ПРОМЫШЛЕННОГО ВНЕДРЕНИЯ РАЗРАБОТОК И ОЦЕНКА ЭКОНОМИЧЕСКОЙ ЭФФЕКТИВНОСТИ

4.1 Промысловые испытания

Из разработанного в ходе настоящего диссертационного исследования комплекса технологических решений к настоящему моменту этап внедрения прошли:

- экспресс-методика сравнительной оценки влияния среды бурового раствора на стабильность осыпавшихся литифицированных глинистых пород (Приложение А);
- методика контроля содержания катионных полимеров в составе промывочной жидкости (Приложение Б);
- научно-обоснованные рекомендации, направленные на надлежащую подготовку ствола скважины, пробуренной с использованием катионных полимеров, к последующему цементированию (Приложение В);
- адгезионный нанокольматант направленного действия (Приложение Г).

Промысловые испытания адгезионного нанокольматанта направленного действия проведены на эксплуатационной скважине №107 месторождения Айракты в Республике Казахстан.

Эксплуатационные скважины на месторождении закладываются с вертикальным профилем с целью эксплуатации продуктивных отложений нижневизейского яруса нижнего карбона. Бурение осуществляется роторным способом.

При этом систематически возникающим видом осложнений при проводке ствола скважины под эксплуатационную колонну, по данным промыслового опыта, является осыпание в процессе и по окончании бурения литифицированных глинистых пород нижнего карбона в интервале глубин 1600-2250 м. Анализ проектных данных показал, что в литологическом плане они представляют собой аргиллиты, местами с зеркалами скольжения, характеризующиеся высокой расслоенностью и высокими значениями гидратационного разуплотнения. Нестабильность ствола скважины в этом интервале приводит к необходимости

проведения дополнительных проработок и промывок, что в целом снижает технико-экономические показатели процесса строительства скважин.

Стандартная технология бурения предполагает прохождение всего интервала под эксплуатационную колонну на биополимерном хлоркалийевом буровом растворе, утяжеленном карбонатом кальция. При появлении признаков осыпей и обвалов ствола скважины комплекс обязательных мероприятий предусматривает повышение концентрации хлористого калия до значений не менее 100 кг/м³, а также ступенчатое утяжеление карбонатным утяжелителем.

Таким образом, целью включения адгезионного кольматанта направленного действия в состав бурового раствора в рамках промысловых испытаний являлось обеспечение стабильности ОЛГП и исключение дополнительных затрат времени на борьбу с последствиями их осыпей и обвалов. При этом его ввод осуществлялся непосредственно перед вскрытием потенциально осложненного интервала в циркулирующий буровый раствор. Общая протяженность интервала, пройденного с использованием добавки составила более 600 метров по стволу.

В процессе бурения интервала признаков нестабильности ствола скважины: скачков давления, выноса обвального шлама, затяжек и посадок во время спуско-подъемных операций, недохождения инструмента до забоя - не наблюдалось.

Параметры бурового раствора на протяжении всего времени работ оставались в рамках проектных значений.

Обсадная колонна спущена на проектную глубину без осложнений и зацементирована в штатном режиме.

По результатам промысловых испытаний получена рекомендация о целесообразности включения технологии адгезионного нанокольматанта направленного действия в планы работ по строительству скважин на месторождении Айрақты и других месторождениях со схожими геолого-техническими условиями.

4.2 Оценка экономической эффективности

Экономический эффект, полученный от применения адгезионного нанокольматанта направленного действия на скважине №107 месторождения

Айракты, без учета потенциальных дополнительных затрат на борьбу с осложнениями, составил 250 тыс. рублей (Приложение Г). В данном случае он был оценен разностью стоимости общего количества израсходованной добавки и стоимостью времени/материалов, обычно затрачиваемых на реализацию стандартного комплекса мероприятий реагирования на осыпи и обвалы (повышение концентрации ингибитора, утяжеление раствора, дополнительные длительные проработки и промывки проблемного интервала при шаблонировке).

В общем случае, получаемый экономический эффект будет обусловлен не наступлением рискованного события или же снижением его тяжести. При этом к затратам на ликвидацию осложнения в случае его возникновения могут быть отнесены не только дополнительное время и реагенты на обработку раствора, но и стоимость работы спецтехники (например, цементировочного флота при вынужденной установке цементного моста), а также стоимость дорогостоящих внутрискважинных инструментов и приборов, оставленных в скважине в случае принятия решения о ликвидации аварийного ствола.

С усложнением профиля скважины (т.е. с увеличением масштаба возникающих осложнений и их последствий), а также с уменьшением ее диаметра (т.е. уменьшением объема циркулирующего бурового раствора, подлежащего обработке адгезионным нанокольматантом направленного действия) экономический эффект от применения разработанной технологии будет повышаться.

Опираясь на опубликованные промысловые данные об уровне затрат, связанных с ликвидацией осложнений, возникающих по причине оспей и обвалов литифицированных глинистых пород при строительстве скважин в сложных условиях, эффект от применения адгезионного нанокольматанта направленного действия в составе бурового раствора может достигать значений порядка 15-20 млн. рублей.

Таким образом, можно заключить, что наиболее экономически целесообразным применением технологии адгезионного нанокольматанта направленного действия при реконструкции скважин будет для случаев бурения

боковых стволов, а также скважин малого диаметра, профиль которых имеет вынужденно высокие значения зенитных углов в интервале ОЛГП.

В отношении других технологических решений, разработанных в ходе настоящего диссертационного исследования, также получены свидетельства их экономической эффективности [84,85].

Так, внедренная в деятельность сервисной компании экспресс-методика сравнительной оценки влияния компонентов бурового раствора на стабильность литифицированных глинистых пород (Приложение А) позволяет сокращать объем времязатратных испытаний за счет отсева неперспективных вариантов на предварительном этапе отбора. В этом случае источниками получения экономического эффекта являются: сокращение цикла разработки/оптимизации новых рецептур, возможность высвобождения кадровых ресурсов и лабораторного оборудования для решения других задач.

Методика оценки достаточности содержания катионных полимеров в составе буровых растворов также внедрена в производственную деятельность (Приложение Б) и позволяет избежать перерасхода катионных полимерных добавок при проведении поддерживающих обработок промывочной жидкости. В данном случае источником получения экономического эффекта является оптимизация расходов на материалы.

Нашедшие свое отражение в технологическом регламенте предприятия (Приложение В) научно-обоснованные рекомендации по надлежащей подготовке перед цементированием ствола скважины, пробуренной с использованием катионных полимеров, нацелены на предотвращение снижения качества крепления, вследствие не учета их особенностей. Для подобных ситуаций экономический эффект заключается в отсутствии штрафных санкций за неудовлетворительное качество контакта цементного камня с вмещающими поверхностями, а также отсутствии проблем при эксплуатации скважины в течение определенного проектом периода.

В настоящее время разработанные технологические и методические решения, включая алгоритм управления эффективностью работы катионного

полимера, реализуются на объектах ПАО «Газпром нефть» и ПАО «ЛУКОЙЛ» в Западно-Сибирском регионе [84,85].

4.3 Выводы по главе 4

Проведены промысловые испытания адгезионного нанокольматанта направленного действия при строительстве эксплуатационной скважины на месторождении Айракты в Республике Казахстан. Ввод добавки в полимерный буровой раствор проводился с целью исключения возможного осыпания литифицированных глинистых пород в интервале бурения под эксплуатационную колонну. В результате испытаний отмечено отсутствие проблем, связанных с отклонением параметров бурового раствора от проектных, а также отсутствие признаков осложнений, связанных с неустойчивостью ствола скважины в интервале ОЛГП. По итогам промысловых испытаний установлена целесообразность включения технологии адгезионного нанокольматанта направленного действия в планы работ по бурению скважин в интервалах осыпающихся литифицированных глинистых пород, в том числе для более сложных объектов.

Экономический эффект от применения технологии на данной скважине, без учета дополнительных потенциальных затрат на борьбу с осложнениями, составил 250 тыс. руб. В общем случае, совокупный экономический эффект от применения адгезионного нанокольматанта направленного действия в зависимости от сложности объекта строительства и других значимых факторов может составлять до 15-20 млн. руб. на одну скважину.

Также, выполнена оценка экономического эффекта от внедрения других технологических и методических решений, разработанных в рамках настоящего диссертационного исследования.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В диссертации содержится решение актуальной научно-технической задачи обеспечения устойчивости ствола скважин в интервалах осыпавшихся литифицированных глинистых пород применением катионных полимеров в составе бурового раствора, имеющей важное значение для развития технологии строительства скважин.

По результатам выполнения диссертационной работы сделаны следующие выводы:

1. Определена целевая стратегия стабилизации ОЛГП, заключающаяся в комплексной реализации следующих элементов: снижение гидратационной активности дисперсионной среды бурового раствора и темпов ее проникновения в капилляры и микротрещины горной породы, усиление сил сцепления между агрегатами в массиве породы.

2. Показано, что из доступных катионных полимеров наиболее релевантны выбранной стратегии эксплуатационные свойства полиДАДМАХа, надежное стабилизирующее действие которого достигается при концентрации от 15 до 20 г/л. Установлен ряд ограничений при его использовании для заданных целей в составе полимерных буровых растворов: проявление полимером обратного дестабилизирующего действия при концентрациях ≤ 5 г/л, а также необходимость учета условий совместимости с анионными полимерами при работе системы очистки и подготовки ствола скважины к креплению. Разработаны быстрые способы поиска этих условий.

3. Выработано несколько технологических решений, основанных на применении полиДАДМАХа в составе безглинистых полимерных буровых растворов с учетом выявленных в исследовании рисков. Разработан алгоритм управления эффективностью работы полимера, предполагающий постоянный мониторинг текущего содержания в растворе его нереализовавших адсорбционный потенциал молекул и сопутствующую коррекцию в виде поддерживающих обработок, а также соответствующий способ и методика контроля, основанные на определении показателя бентонитового эквивалента. Разработан способ

повышения устойчивости стенок ствола скважины путем tandemного использования полиДАДМАХа и жидкого натриевого стекла, эксплуатирующий реакцию их взаимного отверждения. Разработан новый тип адгезионных кольматантов на основе предустановленных на носителе (матрице) направленного действия наночастиц, позволяющих стабилизировать ствол скважины в интервале ОЛГП, где роль матрицы выполняет полимерная молекула полиДАДМАХа.

4. Эффективность разработок подтверждена экспериментально, а также в буровой практике. Технология адгезионного нанокольматанта направленного действия успешно прошла промышленные испытания при строительстве скважины №107 месторождения Айракты. Полученный экономический эффект составил 250 тыс. руб. Методические решения, включая алгоритм управления эффективностью работы катионного полимера, реализуются на объектах ПАО «Газпром нефть» и ПАО «ЛУКОЙЛ» в Западно-Сибирском регионе. В общем случае в зависимости от сложности объекта строительства и масштаба возможных осложнений совокупный экономический эффект от разработанного комплекса технологий может составить 15-20 млн. руб. на одну скважину.

5. Показано, что игнорирование условий совместимости полиДАДМАХа с анионными полимерами негативно влияет на качество подготовки ствола скважины к цементированию. Для обеспечения технологической преемственности разработаны научно-обоснованные рекомендации по подготовке ствола скважины для типовой схемы применения буферных составов.

Перспективы дальнейшего развития исследований в области стабилизации осыпающихся литифицированных глинистых пород применением катионных полимеров в составе буровых растворов автор связывает с молекулярной инженерией катионных сополимеров для оптимизации их отдельных эксплуатационных характеристик.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

АННД – адгезионный нанокольматант направленного действия;

АП – анионогенный полимер;

ВНСС – вязкость при низкой скорости сдвига;

ГЭЦ – гидроксипропилцеллюлоза;

ДНС – динамическое напряжение сдвига;

ЖС – жидкое натриевое стекло;

КП – катионный полимер полиДАДМАХ;

КПАА – катионный полиакриламид;

МДК – минимальная действующая концентрация;

ОЛГП – осыпающиеся литифицированные глинистые породы;

ПАА – полиакриламид;

ПАВ – поверхностно-активное вещество;

ПАЦ – полианионная целлюлоза;

Перечень ВАК – перечень рецензируемых научных изданий, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, на соискание ученой степени доктора наук;

ПолиДАДМАХ – полидиаллилдиметиламмоний хлорид;

ПолиЭПИ-ДМА – полиэпихлоргидриндиметиламин;

РВО – раствор на водной основе;

РУО – раствор на углеводородной основе;

СНС – статическое напряжение сдвига.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Анализ характеристик электролитов, используемых при электрической обработке растительных кормов / С. Н. Родионов, В. М. Зотов, А. К. Пантелеев, З. А. Филимонова // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. – 2013. – № 10-1. – С. 47-49.
2. Ангелопуло, О. К. Буровые растворы для осложненных условий / О. К. Ангелопуло, В. М. Подгорнов, В. Э. Аваков. – Москва : Недра, 1988. – 135 с.
3. Артамонов, В. Ю. Кольматация и устойчивость глинистых горных пород при бурении скважин / В. Ю. Артамонов, Ю. С. Кузнецов // Бурение и нефть. – 2013. – № 12. – С. 24-26.
4. Байбурдов, Т. А. Синтез, химические и физико-химические свойства полимеров акриламида : учебное пособие для бакалавров Института химии СГУ / Т. А. Байбурдов, А. Б. Шиповская ; Саратов. гос. ун-т им. Н. Г. Чернышевского. – Саратов : СГУ, 2014. – 67 с.
5. Баранов, В. С. Глинистые растворы для бурения скважин в осложненных условиях / В. С. Баранов. – Москва : Гостоптехиздат, 1955. – 212 с.
6. Водородные связи и взаимодействия в буровых растворах / М. М.-Р. Гайдаров, А. Д. Норов, А.М. Гайдаров [и др.] // Нефть и газ. – 2016. – № 4. – С. 23-31.
7. Войтенко, В. С. Прикладная геомеханика в бурении / В. С. Войтенко. – Москва : Недра, 1990. – 252 с.
8. Высокмолекулярные соединения : учебное пособие для филиала МГУ в Баку / М. С. Аржаков, А. Е. Жирнов, А. А. Ефимова [и др.]. – Москва, МГУ им. М.В. Ломоносова. - 167 с.
9. Гайдаров М. М.-Р. Исследование и разработка буровых растворов для проводки скважин в глинистых и солевых отложениях : специальность 25.00.15 : автореф. дис. на соиск. учен. степ. докт. техн. наук / Гайдаров М. М.-Р. – Санкт-Петербург, 2010. – 40 с.
10. Гайдаров, А. М. Опыт применения катионного бурового раствора / А. М. Гайдаров, Х. Н. Курбанов // Инженер-нефтяник. – 2015. - № 2. – С. 25-28.

11. Гайдаров, А. М. Применение соленасыщенного поликатионного бурового раствора при строительстве скважин на Астраханском ГКМ / А. М. Гайдаров // Инженер-нефтяник. – 2017. – № 2. – С. 31-35.
12. Гайдаров, М. М.-Р. Гидрофобная кольматация глинистых отложений / М. М.-Р. Гайдаров, Я. М. Курбанов, Р. З. Шарафутдинова // Строительство нефтяных и газовых скважин на суше и на море. – 2008. – № 4. – С. 30-34.
13. Гайдаров, М. М.-Р. Сохранение устойчивости глинистых пород путем гидрофобной кольматации / М. М.-Р. Гайдаров, С. А. Кравцов, М. А. Юсупходжаев // Газовая промышленность. – 2007. – № 11. – С. 87-90.
14. Гамзатов, С. М. Влияние осмотических явлений на кавернообразования / С. М. Гамзатов // Бурение. – 1974. – № 8. – С. 16-18.
15. Городнов, В. Д. Физико-химические методы предупреждения осложнений при бурении / В. Д. Городнов. – Москва : Недра, 1986. – 229 с.
16. ГОСТ 25100-2011. Грунты. Классификация (с Поправками) : нац. стандарт Рос. Федерации : утвержден и введен в действие Приказом Федер. агентства по техн. регулированию и метрологии от 12 июля 2012 г. № 190-ст. : дата введения 2013-01-01. – Москва : Стандартинформ, 2018 г.
17. ГОСТ 33213-2014 (ISO 10414-1:2008). Контроль параметров буровых растворов в промысловых условиях. Растворы на водной основе : нац. стандарт Рос. Федерации : утвержден и введен в действие Приказом Федер. агентства по техн. регулированию и метрологии от 5 июня 2015 г. № 571-ст. : дата введения 2016-04-01. – Москва : Стандартинформ, 2016. – 74 с.
18. Грей, Дж. Р. Состав и свойства буровых агентов (промывочных жидкостей) : пер. с англ. / Дж. Р. Грей, Г. С. Г. Дарли. – Москва : Недра, 1985. – 509 с.
19. Деминская, Н. Г. Разработка технологии сохранения устойчивости литифицированных глин на основе регулируемой кольматации : специальность 25.00.15 : автореф. дис. на соиск. учен. степ. канд. техн. наук / Деминская Н. Г. – Ухта, 2008. – 24 с.

20. Задачи управления адгезионными свойствами буровых растворов при углублении скважины в глинистых породах / Н. М. Уляшева, А. М. Вороник, К. В. Лютиков, Д. В. Ходенко // Нефтегазовое дело : электронный журнал. – 2014. – № 6. – С. 103-119. – URL: <http://www.ogbus.ru> (дата обращения: 26.05.2020).
21. Зуев, В. В. Физика и химия полимеров : учебное пособие / В. В. Зуев, М. В. Успенская, А. О. Олехнович. – Санкт-Петербург : СПбГУ ИТМО, 2010. – 45 с.
22. Иванников, В. И. О природе осложнений при бурении скважин в неустойчивых глинистых породах / В. И. Иванников // Строительство нефтяных и газовых скважин на суше и на море. – 2004. - № 5. – С. 37-42.
23. Ингибирующие буровые растворы и устойчивость глинистых пород / А. А. Хуббатов, А. М. Гайдаров, А. Д. Норов, М. М.-Р. Гайдаров // Нефтяное хозяйство. – 2015. – № 5. – С. 64-67.
24. Инженерно-геологическая классификация глинистых горных пород и гидратообразующие буровые растворы для бурения в них / Е. М. Иносаридзе, З. З. Шарафутдинов, Г. Г. Ишбаев, Р. З. Шарафутдинова // Нефтегазовое дело : электронный журнал. – 2010. – № 2. – С. 1-55. – URL: <http://www.ogbus.ru> (дата обращения: 20.09.2020).
25. Ипполитов, В. В. Обеспечение устойчивости глинистых пород при бурении наклонно направленных скважин на месторождениях северной части Западной Сибири / В. В. Ипполитов, Н. М. Севедин, А. Ф. Усынин // Вестник Ассоциации буровых подрядчиков. – 2000. – № 2. – С. 13–18.
26. Карабалин У.С. Теоретические основы повышения безопасности буровых работ и разработка природоохранных технологий освоения морских нефтегазовых месторождений : специальность 25.00.15 ; 25.00.36 : автореф. дис. на соиск. учен. степ. докт. техн. наук / Карабалин У. С. – Атырау, 2010. – 45 с.
27. Каримов, И. С. Перспективы развития горизонтальных технологий для выработки трудноизвлекаемых запасов кыновского горизонта Ромашкинского месторождения / И. С. Каримов, И. Р. Мухлиев // Оборудование и технологии для нефтегазового комплекса. – 2015. – № 6. – С. 21-25.

28. Катионные буровые растворы для бурения глинистых отложений / М. М.-Р. Гайдаров, В. И. Киршин, А. В. Кулигин [и др.] // Газовая промышленность. – 2014. – № 9. – С. 114-119.
29. Кистер, Э. Г. Химическая обработка буровых растворов / Э. Г. Кистер. – Москва : Недра, 1972. – 392 с.
30. Курбанов, Х. Н. Исследование и разработка биополимерных растворов для повышения эффективности первичного вскрытия продуктивных пластов: специальность 25.00.15 «Технология бурения и освоения скважин» : автореф. дис. на соиск. учен. степ. канд. техн. наук / Курбанов Х. Н. – Санкт-Петербург, 2017. – 20 с.
31. Ли Цзиньян. Перспективы и современный опыт применения силикатов щелочных металлов при бурении скважин / Цзиньян Ли // Нефтегазовое дело : электронный журнал. – 2012. - № 3. – С. 81-91. – URL: <http://www.ogbus.ru> (дата обращения: 19.12.2020).
32. Липатов, С. В. Закономерности обезвоживания осадков биологических очистных сооружений с использованием полиэлектролитов и их смесей с изменяемой гидрофильностью : специальность 02.00.06, 03.00.16 : автореф. дис. на соиск. учен. степ. канд. техн. наук / Липатов С. В. – Волгоград, 2007. – 20 с.
33. Люкшин, П. М. Организация работ по глубокому разведочному бурению / П. М. Люкшин, М. О. Канаренштейн, В. П. Смирнов. – Москва : Недра, 1966. – 148 с.
34. Методика оценки ингибирующих свойств буровых растворов. Приложение 8 РД 39-00147001-773-2004. Методика контроля параметров буровых растворов / ОАО "НПО "Бурение". – Краснодар, 2004.
35. Молекулярные свойства сополимеров N,N-диаллил- N,N-диметиламмоний хлорида с малеиновой кислотой / А. В. Лезов, Г. Е. Полушина, А. А. Лезов [и др.] // Высокомолекулярные соединения. Серия А. – 2011. – Т. 53, № 2. – С. 179-188.

36. Мосин, В. А. Стабильность ствола скважины при бурении глинистых отложений поздних стадий катагенеза / В. А. Мосин, А. А. Меденцев // Нефть и газ Евразия. – 2014. – № 8-9. – С. 54-59.

37. МУ 2.1.4.1060-01. Санитарно-эпидемиологический надзор за использованием синтетических полиэлектролитов в практике питьевого водоснабжения. – Москва : Федер. центр госсанэпиднадзора Минздрава России, 2001.

38. Мухин, Л. К. Буровые растворы на углеводородной основе для бурения в осложненных условиях и вскрытия продуктивных пластов : автореф. дис. на соиск. учен. степ. докт. техн. наук / Мухин Л. К. ; Моск. ин-т нефтехимии и газовой пром-сти им. И. М. Губкина. – Москва, 1971 – 34 с.

39. Новиков, В. С. Устойчивость глинистых пород при бурении скважин / В. С. Новиков. – Москва : Недра, 2000. – 270 с.

40. Новые технологии в газовой промышленности (газ, нефть, энергетика) : тез. докл. юбилейной десятой всерос. конф. молодых ученых, специалистов и студентов, Москва, 8-11 окт. 2013 г. / ОАО «Газпром», Рос. гос. ун-т нефти и газа имени И. М. Губкина. – Москва, 2013. – 359 с.

41. О применении катионного бурового раствора на скважине № 939 Астраханского ГКМ / А. А. Хуббатов, А. М. Гайдаров, А. Д. Норов [и др.] // Строительство нефтяных и газовых скважин на суше и на море. – 2014. – № 9. – С. 31-39.

42. Опыт применения утяжеленных катионных буровых растворов / А. М. Гайдаров, А. А. Хуббатов, А. Д. Норов, М. М.-Р. Гайдаров // Нефтяное хозяйство. – 2016. – № 9. – С. 44-48.

43. Осипов, В. И. Глинистые покрышки нефтяных и газовых месторождений / В. И. Осипов, В. Н. Соколов, В. В. Еремеев. – Москва : Наука, 2001. – 238 с.

44. Паршукова, Л. А. Комплексный подход к проблеме устойчивости глинистых пород при бурении скважин / Л. А. Паршукова // Булатовские чтения. – 2017. – Т. 3. – С. 222-230.

45. Паспорт безопасности химической продукции. Флокулянты катионные марки «Праестол» : РПБ №40910172.22.37296 от 20 февр. 2015 г.

46. Патент № 2109032 РФ, МПК С09К 7/02 (1995.01). Способ предотвращения ферментативного разложения полисахарида в буровых растворах : № 96111277/03 : заявл. 04.06.1996 : опубл. 20.04.1998 / Муслимов Р. Х., Юсупов И. Г., Катеев Р. И. [и др.] ; патентообладатель малое внедренческое предприятие «Экобур».

47. Патент № 2148702 Российская Федерация, МПК E21 B33/13 (2000.01), С09К7/02 (2000.01). Способ бурения неустойчивых глинистых отложений разреза скважины : № 96110865/03 : заявл. 28.05.1996 : опубл. 10.05.2000 / Мавлютов М. Р., Хакимов Ф. М., Катеева Р. И. [и др.] ; патентообладатель малое внедренческое предприятие «Экобур».

48. Патент № 2534546 РФ, МПК С09К 8/24 (2006.01). Катионноингибирующий буровой раствор : № 2013133733/03 : заявл. 19.07.2013 : опубл. 27.11.2014 / Гайдаров М. М.-Р., Хуббатов А. А., Гайдаров А. М. [и др.] ; патентообладатель Науч.-исслед. ин-т природ. газов и газовых технологий – Газпром ВНИИГАЗ. – Бюл. 33. – 7 с.

49. Патент № 2599394 РФ, МПК С09К 8/24 (2006.01). Катионный буровой раствор : № 2015118923/03 : заявл. 20.05.2015 : опубл. 10.10.2016 / Гайдаров А. М., Хуббатов А. А., Гайдаров М.М.-Р. [и др.] ; патентообладатель Науч.-исслед. ин-т природ. газов и газовых технологий - Газпром ВНИИГАЗ. – Бюл. № 28. – 6 с.

50. Патент № 2612040 Российская Федерация, МПК С09К 8/08 (2006.01). Полимер-эмульсионный буровой раствор : № 2014142658 : заявл. 22.10.2014 : опубл. 02.03.2017 / Хузина Л. Б., Голубь С. И., Усманов Р. А. ; патентообладатель Государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Альметьевский государственный нефтяной институт». – 8 с.

51. Патент № 2614838 РФ, МПК С09К 8/24 (2006.01). Катионный буровой раствор : № 2015143544 : заявл. 12.10.2015 : опубл. 29.03.2017 / Гайдаров А. М., Хуббатов А. А., Гайдаров М. М.-Р. [и др.] ; патентообладатель Науч.-исслед. ин-т природ. газов и газовых технологий - Газпром ВНИИГАЗ. – Бюл. № 10. – 8 с.

52. Патент № 2691795 РФ, МПК C09K 8/035 (2006.01). Адгезионная кольматирующая добавка для бурового раствора (варианты) : № 2018132083 : заявл. 07.09.2018 : опубл. 18.06.2019 / Кулышев Ю. А., **Ульянова. З. В.** ; заявитель и патентообладатель АО Науч.-исслед. центр «Энергоресурс». – Бюл. № 17. – 8 с.
53. Пеньков, А. И. Влияние полимеров на ингибирование глин / А. И. Пеньков // Нефтяное хозяйство. – 1979. – № 5. – С. 16-18.
54. Подходы к оценке ингибирующих свойств инвертно-эмульсионных буровых растворов / И. Л. Некрасова, П. А. Хвоцин, О. В. Гаршина, Г. В. Конесев // Строительство нефтяных и газовых скважин на суше и на море. – 2017. – № 2. – С. 28-34.
55. Поликатионные буровые растворы с ингибирующими и крепящими свойствами / А. М. Гайдаров, А. А. Хуббатов, А. Д. Норов [и др.] // Вестник Ассоциации буровых подрядчиков. – 2016. – № 1. – С. 36-41.
56. Полиэлектролит водорастворимый катионный марки ВПК-402 // БСК. Содовая компания : [сайт]. – Стерлитамак. – URL : https://www.soda.ru/ru/pages/detail/products_manufactured_by_caustic/ (дата обращения: 12.01 2021).
57. Полиэлектролит водорастворимый катионный флокулянт марки ВПК-402 // Башхим. Торговый дом : [сайт]. – Стерлитамак. – URL : http://www.td-bkh.ru/upload/iblock/80e/43.%20полиэлектролит_ru.pdf (дата обращения: 22.09 2020).
58. Полиэлектролит синтетический «Каустамин-15» // БСК. Содовая компания : [сайт]. – Стерлитамак. – URL : https://www.soda.ru/ru/pages/detail/products_manufactured_by_caustic/ (дата обращения: 12.01 2021).
59. Послойная адсорбция разнозаряженных полиэлектролитов. Влияние молекулярной массы. 1. Формирование первого слоя / И. П. Сергеева, Т. Б. Ермакова, Д. А. Семенов [и др.] // Коллоидный журнал. – 2008. – Т. 70, № 5. – С. 656-662.
60. Применение безглинистых полимерсолевых буровых растворов / Н. И. Крысин, А. М. Ишмухаметова, М. Р. Мавлютов, Т. И. Крысина. – Пермь, 1982. – 64 с.

61. Применение новых систем буровых растворов при строительстве скважин в Прикаспии / М. М.-Р. Гайдаров, А. М. Гайдаров, А. Д. Норов [и др.] // Вестник Ассоциации буровых подрядчиков. – 2014. – № 4. – С. 35-44.

62. Разработка ингибирующих буровых растворов для повышения эффективности строительства скважин / Э. В. Бабушкин, М. Г. Буянова, А. Х. Аглиуллин [и др.] // Нанотехнологии в строительстве: научный интернет-журнал. – 2018. – Т. 10. – № 2. – С. 42-62. – URL: <http://nanobuild.ru>. – Дата публикации: 30.04.2018.

63. Разработка математических моделей управления технологическими параметрами тампонажных растворов / С.Е. Чернышов, В.И. Галкин, **З.В. Ульянова**, Дэвид Иаин Макферсон Макдоналд// Записки Горного института. - 2020. - Т. 242. - С. 179-190. DOI: 10.31897/PMI.2020.2.179.

64. РД 39-00147001-767-2000. Инструкция по креплению нефтяных и газовых скважин / ОАО «Газпром» // Меганорм : информационная система. – URL: <https://meganorm.ru/Data2/1/4293809/4293809149.pdf> (дата обращения: 12.02. 2020).

65. Ржевский, В. В. Основы физики горных пород / В. В. Ржевский, Г. Я. Новиков. – Москва : Недра, 1973. – 211 с.

66. Росфлок 99М // НПП «КФ» : [сайт]. – Волжский. – URL : http://rosfloc.ru/product_99m.html (дата обращения: 19.04 2020).

67. Росфлок КФ // НПП «КФ» : [сайт]. – Волжский. – URL : http://rosfloc.ru/product_kf.html (дата обращения: 19.04 2020).

68. Ружников, А. Г. Влияние прочностных свойств литифицированных отложений на стабильность ствола скважины / А. Г. Ружников // Нефтегазовое дело : электронный журнал. – 2014. - № 1. – С. 1-13. – URL: <http://www.ogbus.ru> (дата обращения: 11.12.2020).

69. Ружников, А. Г. Совершенствование технологии предупреждения дестабилизации сильно трещиноватых аргиллитов : специальность 25.00.15 : автореф. дис. на соиск. учен. степ. канд. техн. наук / Ружников А. Г. – Ухта, 2015. – 24 с.

70. Синтетические полиэлектролиты отечественного производства – области применения, перспективы использования / Р. Р. Даминев, Р. Н. Асфандияров, Р. Н. Фаткуллин [и др.] // Нефтегазовое дело : электронный журнал. – 2015. – № 6. – С. 431-442. – URL: <http://www.ogbus.ru> (дата обращения: 13.02.2021).

71. СТО Газпром 2-3.2-020-2005. Буровые растворы. Методика выполнения измерений коэффициента набухания глин и глинопорошков. – Москва : Издат. дом Полиграфия, 2005. – 15 с.

72. Сутягин, В. М. Основные свойства полимеров : учебное пособие / В. М. Сутягин, О. С. Кукурина., В. Г. Бондалетов ; Нац. исслед. Том. политехн. ун-т. – Томск : Изд-во ТПУ, 2010. – 96 с.

73. Теоретические и экспериментальные исследования биохимических свойств БКС : отчет о науч.-исслед. работе. – Москва : ФГОУ ВПО МГАВМиБ, 2010. – 126 с.

74. Теория подбора фракционного состава кольматанта / Г. Г. Ишбаев, М. Р. Дильмиев, А. В. Христенко, А. А. Милейко // Бурение и нефть. – 2011. – № 6. – С. 16-18.

75. Топчиев Д. А. Катионные полиэлектролиты. Получение, свойства и применение / Д. А. Топчиев, Ю. А. Малкандуев. – Москва : Академкнига, 2004. – 232 с.

76. Топчиев, Д. А. Особенности кинетики радикальной полимеризации мономеров ряда N,N-диалкил-N,N-диаллиламмонийхлоридов / Д. А. Топчиев, Г. Т. Нажметдинова // Высокомолекулярные соединения. Серия А. – 1983. – Т. 25, № 3. – С. 636-641.

77. ТУ 2458-006-37021346-2014. Органический ингибитор глин и глинистых сланцев «CLAYGUARD» : дата введения 02.04.2014 г. / ЗАО «НИЦ Энергоресурс». – Пермь, 2014.

78. **Ульянова, З. В.** Алгоритм управления эффективностью полимерных катионных реагентов во время бурения / **З. В. Ульянова**, Ю. А. Кулышев // Практические аспекты нефтепромысловой химии : тез. докл. VIII Междунар. науч.-практ. конф., Уфа, 24-25 мая 2018 г. / Акад. наук респ. Башкортостан, Башк. гос.

ун-т, Уфим. гос. авиац. техн. ун-т [и др.]. – Уфа : Изд-во БашНИПИнефть, 2018.– С. 144-147.

79. **Ульянова, З. В.** В методическую копилку инженера-нефтяника: экспресс-метод сравнительной оценки влияния фильтрата промывочной жидкости на стабильность аргиллитов / **З. В. Ульянова, Ю. А. Кулышев** ; науч. рук. Н. И. Крысин // Проблемы разработки месторождений углеводородных и рудных полезных ископаемых : материалы XI Всерос. науч.-техн. конф., Пермь, 7-9 нояб. 2018 г. / М-во науки и высшего образования Рос. Федерации, Перм. нац. исслед. политехн. ун-т. – Пермь : Изд-во ПНИПУ, 2018. – С. 97-100.

80. **Ульянова, З. В.** Двухкомпонентная система *insitu* стабилизации неустойчивых глинистых отложений / **З. В. Ульянова, Ю. А. Кулышев** ; науч. рук. С. Е. Чернышов // Технологические решения строительства скважин на месторождениях со сложными геолого-технологическими условиями их разработки : материалы междунар. науч.-практ. конф. : сб. ст. / М-во науки и высшего образования Рос. Федерации, Тюмен. индустр. ун-т. – Тюмень : Изд-во ТИУ, 2021. – С. 158-161.

81. **Ульянова, З. В.** Изучение условий совместимости некоторых полимерных компонентов в составе бурового раствора / **З. В. Ульянова** // Наука и техника в газовой промышленности. – 2020. – № 2 (82). – С. 43-49.

82. **Ульянова, З. В.** К вопросу о перспективах применения катионных реагентов в технологии строительства скважин / **З. В. Ульянова, Ю. А. Кулышев, Н. И. Крысин** // Строительство нефтяных и газовых скважин на суше и на море. – 2019. – № 2. – С. 23-28.

83. **Ульянова, З. В.** Моделирование процесса дестабилизации аргиллитов в среде исследуемой промывочной жидкости: обоснование элементов и оценка состоятельности модели / **З. В. Ульянова, Ю. А. Кулышев, Н. И. Крысин** // Инженер-нефтяник. – 2018. – № 4. – С. 16-21.

84. **Ульянова, З. В.** Научно-обоснованное управление эксплуатационными характеристиками катионных буровых растворов как технологическая основа их эффективности для повышения технико-

экономических показателей буровых работ / **З. В. Ульянова**, Ю. А. Кулышев, С. Е. Чернышов // Инженер-нефтяник. – 2024. – № S5. – С. 103-107.

85. **Ульянова, З. В.** Научно-обоснованное управление эксплуатационными характеристиками катионных буровых растворов как технологическая основа их эффективности для повышения технико-экономических показателей буровых работ / **З. В. Ульянова**, Ю. А. Кулышев, С. Е. Чернышов // Прорывные технологии в разведке, разработке и добыче углеводородного сырья : тезисы докладов III Международной научно-практической конференции, Санкт-Петербург, 22–24 мая 2024 года. – Санкт-Петербург: Санкт-Петербургский горный университет императрицы Екатерины II, 2024. – С. 97-98.

86. **Ульянова, З. В.** О возможном отрицательном влиянии катионных полимеров на стабильность ствола скважины в глинистых породах / **З. В. Ульянова** // Известия высших учебных заведений. Горный журнал. – 2020. – № 8. – С. 35-40.

87. **Ульянова, З. В.** О необходимости и возможностях контроля содержания катионных полимеров в промывочной жидкости во время бурения / **З. В. Ульянова**, Ю. А. Кулышев // Нефтепромысловое дело. – 2020. – № 4 (616). – С. 60-63.

88. **Ульянова, З. В.** Повышение качества цементирования нефтегазовых скважин, пробуренных с использованием катионных полимеров / **З. В. Ульянова**, Ю. А. Кулышев, Н. И. Крысин // Вестник Ассоциации буровых подрядчиков. – 2021. – № 1. – С. 9-13.

89. **Ульянова, З. В.** Разработка технологических решений для стабилизации осыпающихся литифицированных глин применением катионных полимеров / **З. В. Ульянова**, С. Е. Чернышов // Актуальные проблемы науки и техники - 2023: сб. материалов XVI Междунар. науч.-практ. конф. молодых ученых и специалистов (Уфа, 27 марта - 31 марта 2023 г.): в 2 т. /под общ. ред. канд. техн. наук Рабаева Р.У. - Уфа: УНПЦ «Изд-во УГНТУ», 2023. – Т. 1. – С. 115-117.

90. **Ульянова, З. В.** Стабилизация ствола скважины в интервале осыпающихся глин с помощью адгезионного нанокольматанта направленного

действия / **З. В. Ульянова**, Ю. А. Кулышев // Современные технологии в нефтегазовом деле – 2020 : сб. тр. междунар. науч.-техн. конф. (27 марта 2020 г.) / М-во науки и высшего образования Рос. Федерации, Уфим. гос. нефт. техн. ун-т. – Уфа : Изд-во УГНТУ, 2020. – С. 267-270.

91. **Ульянова, З. В.** Технология получения нового типа кольматантов, предустановленных на носителе направленного действия / **З. В. Ульянова**, Ю. А. Кулышев, Н. И. Крысин // Вестник Ассоциации буровых подрядчиков. – 2019. – № 2. – С. 32-35.

92. Уляшева, М. Н. Регулирование адгезионных процессов в литифицированных глинах / М. Н. Уляшева, Н. Г. Деминская // Строительство нефтяных и газовых скважин на суше и на море. – 2008. – № 6. – С. 25-26.

93. Уляшева, Н. М. Влияние ионной силы раствора на скорость увлажнения глинистых пород / Н. М. Уляшева, И. В. Ивенина // Строительство нефтяных и газовых скважин на суше и на море. – 2010. – № 4. – С. 28-30.

94. Уляшева, Н. М. К вопросу увлажнения глинистых пород в водных растворах электролитов / Н. М. Уляшева, И. В. Ивенина // Строительство нефтяных и газовых скважин на суше и на море. – 2010. - № 4. – С. 24-27.

95. Уляшева, Н. М. Технология буровых жидкостей : учебное пособие : в 2 ч. / Н. М. Уляшева. – Ухта : УГТУ, 2008. – Ч. 1. – 164 с.

96. Устойчивость глинистых пород при бурении скважин. / М. М.-Р. Гайдаров, А. Д. Норов, А. А. Хуббатов [и др.] // Строительство нефтяных и газовых скважин на суше и на море. – 2013. – № 7. – С. 20-30.

97. Утяжеленный инвертный эмульсионный раствор с регулируемым реологическим профилем для строительства горизонтальных скважин / П. А. Хвоцин, И. Л. Некрасова, О. В. Гаршина, Г. В. Конесев // Нефтегазовое дело. – 2015. – Т. 13, № 1. – С. 35-44.

98. Феценец, Р. М. Опыт совершенствования инкапсулирующих буровых растворов при бурении скважин на Южно-Приобском месторождении / Р. М. Феценец, В. А. Мосин, П. Л. Рябцев // Строительство нефтяных и газовых скважин на суше и на море. – 2011. – № 9. – С. 45-50.

99. Хуббатов, А. А. Новые технологии для бурения глинистых и солевых отложений / А. А. Хуббатов, А. М. Гайдаров // Neftegaz.ru. – 2015. - № 6. – С. 14-18.

100. Хузина Л.Б. Ингибированный буровой раствор Альтаир на основе поликатионного крахмала / Л. Б. Хузина, А. А. Михель // Достижения, проблемы и перспективы развития нефтегазовой отрасли : сб. материалов VI междунар. науч.-практ. конф., Альметьевск, 25 нояб. 2021 г. / Альметьевский государственный нефтяной институт – Альметьевск : Типография АГНИ, 2021. – С. 152-154

101. Хузина Л.Б. Современные буровые растворы для предупреждения осложнений на месторождениях ПАО «ТАТНЕФТЬ» / Л. Б. Хузина, С. И. Голубь // Современные технологии в нефтегазовом деле – 2022 : сб. тр. междунар. науч.-техн. конф. / Уфим. гос. нефт. техн. ун-т. – Уфа : Изд-во УГНТУ, 2022. – С. 380-385.

102. Чудинова, И. В. Обоснование выбора ингибирующих реагентов для повышения устойчивости глинистых пород / И. В. Чудинова, Н. И. Николаев, А. В. Розенцвет // Инженер-нефтяник. – 2017. – № 2. – С. 35-41.

103. Чудинова, И. В. Обоснование и разработка составов полимерных промывочных жидкостей для бурения разведочных скважин в неустойчивых глинистых породах : специальность 25.00.14 : дис. на соиск. учен. степ. канд. техн. наук / Чудинова И. В. – Санкт-Петербург, 2019. – 104 с.

104. Шарафутдинова, Р. З. Характеристика глин для выбора методов управления их состоянием в процессе бурения / Р. З. Шарафутдинова, З. З. Шарафутдинов // Строительство нефтяных и газовых скважин на суше и на море. – 2008. – № 5. – С. 38-40.

105. Шерстнев, Н. М. Предупреждение и ликвидация осложнений в бурении / Н. М. Шерстнев, Я. М. Расизаде, С. Я. Ширинзаде. – Москва : Недрa, 1979. – 304 с.

106. Эффективность применения новых ингибирующих реагентов на основе талового пека при бурении на Астраханском ГКМ / Е. В. Егорова, А. В. Будько, В. А. Мнацаканов [и др.] // Строительство нефтяных и газовых скважин на суше и на море. – 2010. – № 1. – С. 29-33.

107. A new inhibitive water-based fluid: a completely cationic system / R.C. Rosa, A. L. A. Rosa, S. B. Farias [et al.] // SPE Latin American and Caribbean Petroleum Engineering Conference (LACPEC 2005), Rio de Janeiro, 20-23 June 2005.
108. Aadnoy, B. S. Introduction to special issue on borehole stability / B. S. Aadnoy, S. H. Ong // Journal of Petroleum Science and Engineering. – 2003. – № 38 (3). – P. 79-82.
109. Aadnoy, B. S. Stability of highly inclined boreholes / B. S. Aadnoy, M. E. Chenevert // SPE Drilling Engineering. – 1987. – № 2 (4). – P. 264-374.
110. Advances in inhibitive water-based drilling fluids – can they replace oil-based muds? / A. Patel, E. Stamatakis, S. Young, J. Friedheim // SPE International Symposium on Oilfield Chemistry, Houston, 28 February - 2 March 2007. – P. 614-621.
111. Balaban, R. Design of experiments to evaluate clay swelling inhibition by different combinations of organic compounds and inorganic salts for application in water base drilling fluids / R. Balaban, E. Vidal, M. Borges // Applied Clay Science. – 2015. – Vol. 106. – P. 124-130.
112. Baroid Drilling Fluids Water Base Mud & Completion Fluids Seminar / Baroid Drilling Fluids, Inc, Career Development Center. – [S. I.] : Baroid Drilling Fluids, Inc, 1991. – 93 p.
113. Drilling Fluid with High Inhibitory Characteristics, Based on Freshwater, Contributing to Increased Drilling Efficiency in More Than 600 Wells at the Salym Oil Fields / M. Vasiliev, O. Afanasiev, R. Mekhdihanov [et al.] // SPE Russian Oil and Gas Exploration and Production Technical Conference and Exhibition, 16-18 October 2012, Moscow, Russia. – P. 818-829.
114. Drilling Fluids New Developments Seminar / Baroid Drilling Fluids, Inc, Career Development Center. – [S. I.] : Baroid Drilling Fluids, Inc, 1993. – 68 p.
115. Effect of clay/polymer interactions on shale stabilization during drilling / L. Bailey, M. Keall, A. Audibert, J Lecourtier // Langmuir. – 1994. – № 10 (5). – P. 1544-1549.

116. Gomez, S. Fighting wellbore instability: Customizing drilling fluids based on laboratory studies of shale-fluid interactions / S. Gomez, W. He // IADC/SPE Asia Pacific drilling Technology Conference, Tianjin, 9-11 July 2012. – P. 166-175.

117. Guerrero, X. Use of amine/PHPA system to drill high reactive shales in the Orito field in Colombia / X. Guerrero, M. Guerrero, B. Warren // 1st International Oil Conference and Exhibition, IOCEM 2006, Mexico, 31 August - 2 September 2006. – P. 639-645.

118. Halbouty, M. T. Heaving shales / M. T. Halbouty, N. A. Kaldenbach // Oil Weekly. – 1938. – 31 Oct. – P. 42-54.

119. Inhibitive properties comparison of different polyetheramines in water-based drilling fluid / H. Zhong , Z. Qiu, D. Sun [et al.] // Journal of Natural Gas Science and Engineering. – 2015. – Vol. 26. – P. 99-107.

120. Instruction Manual. Dynamic Linear Swell Meter with Compactor. Ver. 6.0 / OFI Testing Equipment, Inc. – Houston : OFITE, 2015. – 28 p.

121. Instruction Manual. Linear Swell Meter. Model 2100 / Fann Instrument Company. – Houston : Fann Instrument Company, 2018. – 77 p.

122. Instruction Manual. OFITE Capillary Suction Timer. Part № 294-50. Ver. 1.7 / OFI Testing Equipment, Inc. – Houston : OFITE, 2015. – 8 p.

123. Lal, M. Shale Stability: Drilling Fluid/Shale Interaction Study and Shale Strength Correlations / M. Lal, T. Kristiansen, C. Deem [et al.] // Amoco Report. – 1999. – № 96348. – P. 96-99.

124. New water-based mud balances highperformance drilling and environmental compliance / W. Dye, K. Daugereau, N. Hansen [et al.] // SPE/IADC Drilling Conference, Amsterdam, 23-25 February 2005. – P. 437-450.

125. Oyibo, A. Impact of physical and chemical mud contamination on wellbore cement-formation shear bond strength / A. Oyibo, M. Radonjic // AADE Fluids Technical Conference and Exhibition, Houston, Texas, April 15-16, 2014.

126. Patel, A. D. Design and development of quaternary amine compounds: shale inhibition with improved environmental profile / A. D. Patel // SPE International

Symposium on Oilfield Chemistry, the Woodlands, Texas, 20-22 April 2009. – P. 1007-1015.

127. Self-Association of xanthan in aqueous solvent-systems / J. G. Southwick, H. Lee, A. M. Jameson, J. Blackwell // Carbohydrate Research. – 1980. – Vol. 84. – P. 287-295.

128. Shale Particle Disintegration Test by Hot Rolling. Section 22 // API Recommended Practices 13I. Laboratory Testing of Drilling Fluids : 7th ed. : ISO 10416:2002. – Washington : American Petroleum Institute, 2004. – P. 73-76.

129. Stephens, M. Laboratory Methods to Assess Shale Reactivity with Drilling Fluids / M. Stephens, S. Gomez-Nava, M. Churan // 2009 National Technical Conference & Exhibition, New Orleans, Louisiana. – AADE NTCE-11-04.

130. Testing and Evaluation Techniques for Drilling Fluids-Shale Interaction and Shale Stability / J Friedheim, Q. Guo, S. Young, S Gomez // 45th U.S. Rock Mechanics / Geomechanics Symposium, 26-29 June 2011, San Francisco, California. – ARMA-11-502.

131. Zhang, L. M. Inhibition of water-soluble cationic cellulosic polymers to clay hydration / L. M. Zhang, B. W. Sun // Journal of Applied Polymer Science. – 1999. – Vol. 74, № 13. – P. 3088-3093.

132. Zhang, L. M. Modification of sodium carboxymethylcellulose by grafting of diallyldimethylammonium chloride / L. M. Zhang // Macromolecular Materials and Engineering. – 2000. – № 280 (281). – P. 66-70.

133. Zhang, L. M. Preparation and anti-clay-swelling ability of new water-soluble cellulose derivatives containing quaternary ammonium groups / L. M. Zhang // Journal of Applied Polymer Science. – 2001. – Vol. 79, № 8. – P. 1416–1422.

134. Zhang, L.M. Water-soluble grafted starches for hydration suppression of swellable clay / L. M. Zhang, D. Q. Chen // Starch/Stärke. – 2002. – Vol. 54, iss. 7. – P. 285-289.

ПРИЛОЖЕНИЕ А

Справка о внедрении экспресс-методики сравнительной оценки влияния компонентов бурового раствора на стабильность осыпавшихся литифицированных глинистых пород



Акционерное Общество НИЦ «Энергоресурс»

Юридический адрес:
614000, Пермский край, г. Пермь ул. Ленина, дом 46а, этаж 2
Почтовый адрес:
614000, Пермский край, г. Пермь ул. Ленина, дом 46а, этаж 2
ИНН 5903096373 КПП 590201001
тел: (342) 205 54 10; факс: (342) 205 54 09
e-mail: post@sic-er.ru

СПРАВКА О ВНЕДРЕНИИ

Настоящим подтверждается, что разработанная с участием аспиранта Пермского национального исследовательского политехнического университета Ульяновой З.В. экспресс-методика сравнительной оценки влияния компонентов бурового раствора на стабильность литифицированных глинистых пород внедрена в производственную деятельность предприятия АО НИЦ «Энергоресурс». С 2018 г. методика, наряду с другими отраслевыми методами, используется при проведении сравнительных испытаний реагентов при разработке новых рецептур буровых растворов. За период практического использования методика продемонстрировала хорошую согласуемость результатов, полученных с ее помощью, с результатами испытаний, проведенных по другим отраслевым методикам.

Экспресс-исполнение методики позволило ускорить процесс разработки новых рецептур буровых растворов, за счет возможности экспресс-отбора перспективных вариантов на предварительном этапе, что в целом сокращает общий объем последующих более времязатратных испытаний.

16 июня 2021 г.

Генеральный директор АО НИЦ «Энергоресурс»



/Жульшев Ю.А./

ISO 9001
ISO 14001
OHSAS 18001
BUREAU VERITAS
Certification



ПРИЛОЖЕНИЕ Б**Справка о внедрении методики контроля содержания катионного полимера
в составе бурового раствора****Акционерное Общество
НИЦ «Энергоресурс»**

Юридический адрес:

614000, Пермский край, г. Пермь ул. Ленина, дом 46а, этаж 2

Почтовый адрес:

614000, Пермский край, г. Пермь ул. Ленина, дом 46а, этаж 2

ИНН 5903096373 КПП 590201001

тел: (342) 205 54 10; факс: (342) 205 54 09

e-mail: post@sic-er.ru**СПРАВКА О ВНЕДРЕНИИ**

Настоящим подтверждается, что разработанная с участием аспиранта Пермского национального исследовательского политехнического университета Ульяновой З.В. методика оценки достаточности содержания катионных полимеров в составе буровых растворов внедрена в производственную деятельность предприятия АО НИЦ «Энергоресурс». С 2018 г. методика с успехом применяется при планировании поддерживающих обработок промывочной жидкости на сопровождаемых объектах бурения. Применение методики позволило оптимизировать расходы на материалы для приготовления буровых растворов, не допустив перерасхода катионных полимерных добавок.

16 июня 2021 г.

Генеральный директор АО НИЦ «Энергоресурс»

/Кульшев Ю.А./

ISO 9001
ISO 14001
OHSAS 18001
BUREAU VERITAS
Certification



ПРИЛОЖЕНИЕ В

Регламент мероприятий по подготовке к цементированию скважин, пробуренных с использованием катионных полимеров



УТВЕРЖДАЮ
 Генеральный директор
 «НИЦ Энергоресурс»

 Ю.А. Кульшев

 МАРТА 2020 г.



РЕГЛАМЕНТ МЕРОПРИЯТИЙ по подготовке к цементированию скважин, пробуренных с использованием катионных полимеров

РАЗРАБОТАНО:

Главный инженер
АО «НИЦ Энергоресурс»

_____ Е.В. Гадиятов

« 16 » МАРТА 2020 г.

Аспирант ПНИПУ

_____ З.В. Ульянова

« 16 » МАРТА 2020 г.

Пермь, 2020 г.

ПРИЛОЖЕНИЕ Г

Акт внедрения



ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫ
130000, МАНҒЫСТАУ ОБЛЫСЫ
АКТАУ ҚАЛАСЫ
ӨНДІРІСТІК АЙМАҚ №6, УАСТКЕ 91/5
TEL/FAX: +7 7292 33 32 11
E-MAIL: INFO@ASIAPETROSERVICE.KZ
WEB: WWW.ASIAPETROSERVICE.KZ

РЕСПУБЛИКА КАЗАХСТАН
130000, МАНҒЫСТАУСКАЯ ОБЛАСТЬ
Г.АКТАУ, ПРОМЫШЛЕННАЯ ЗОНА №6
УЧАСТОК 91/5
TEL/FAX: +7 7292 33 32 11
E-MAIL: INFO@ASIAPETROSERVICE.KZ
WEB: WWW.ASIAPETROSERVICE.KZ

AREA 91/5, INDUSTRIAL ZONE №6
130000, MANGISTAU REGION
AKTAU CITY
REPUBLIC OF KAZAKHSTAN
TEL/FAX: +7 7292 33 32 11.
E-MAIL: INFO@ASIAPETROSERVICE.KZ
WEB: WWW.ASIAPETROSERVICE.KZ

Исх. № 0386/06
21 июня 2021 г.

УТВЕРЖДАЮ
Технический руководитель

/Досымбаев А. Д./
«21» июня 2021 г.



АКТ

о внедрении результатов кандидатской диссертации Ульяновой Зои Валерьевны
по научной специальности 2.8.2. Технология бурения и освоения скважин

Комиссия в составе:

Председатель – Гумаров Б. Ж.;
Члены комиссии: Печерица А. В., Аршкенов Ж. Т.

составили настоящий акт о том, что на скважине №107 месторождения Айрақты при бурении под эксплуатационную колонну с целью предупреждения возникновения осыпей и обвалов литифицированных глинистых пород нижней части разреза был использован адгезионный нанокольматант направленного действия, разработанный с участием Ульяновой З.В. Введение адгезионного нанокольматанта направленного действия в состав безглинистого биополимерного хлоркалиевого бурового раствора произведено непосредственно перед прохождением потенциально осложненного интервала.

На протяжении всего интервала параметры бурового раствора находились в рамках проектных. Осложнений, связанных с неустойчивостью ствола скважины в интервале осыпающихся литифицированных глинистых пород в процессе бурения и последующего крепления обсадной колонны, не зафиксировано.

Экономический эффект от применения добавки без учета потенциальных дополнительных затрат на борьбу с осложнениями составил 250 тысяч рублей. Опираясь на положительные результаты, технологию адгезионного нанокольматанта направленного действия целесообразно применять при строительстве скважин на месторождении Айрақты при прохождении интервалов осыпающихся литифицированных глинистых пород, а также на других месторождениях со схожими горно-геологическими условиями.

Председатель комиссии
Начальник испытательной лаборатории
ТОО «Asia Petro Service»

Члены комиссии:
Супервайзер отдела по буровым растворам
ТОО «Asia Petro Service»

Инженер по буровым растворам
ТОО «Asia Petro Service»

Гумаров Б. Ж.

Печерица А. В.

Аршкенов Ж. Т.

ПРИЛОЖЕНИЕ Д
Патент на изобретение

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



ПАТЕНТ

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2691795

Адгезионная кольматирующая добавка для бурового раствора (варианты)

Патентообладатель: *Акционерное общество Научно-исследовательский центр "Энергоресурс" (RU)*

Авторы: *Кулышев Юрий Александрович (RU),
Ульянова Зоя Валериевна (RU)*

Заявка № 2018132083

Приоритет изобретения 07 сентября 2018 г.

Дата государственной регистрации в

Государственном реестре изобретений

Российской Федерации 18 июня 2019 г.

Срок действия исключительного права

на изобретение истекает 07 сентября 2038 г.

Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности

Г.П. Ишаев

