

ГРУППА КОМПАНИЙ ПОЛИЦЕЛЛ



СБОРНИК МАТЕРИАЛОВ XXIV МЕЖДУНАРОДНОЙ
НАУЧНО-ПРАКТИЧЕСКОЙ КОНФЕРЕНЦИИ

РЕАГЕНТЫ И МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ СТРОИТЕЛЬСТВА,
ЭКСПЛУАТАЦИИ И РЕМОНТА НЕФТЯНЫХ, ГАЗОВЫХ
И ГАЗОКОНДЕНСАТНЫХ СКВАЖИН:
ПРОИЗВОДСТВО, СВОЙСТВА И ОПЫТ ПРИМЕНЕНИЯ.
ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ НЕФТЕГАЗОВОГО КОМПЛЕКСА

6 - 9 июня 2023 Суздаль

УДК 622.2
ББК 33.131
Р31

Р31 Реагенты и материалы для строительства, эксплуатации и ремонта нефтяных, газовых и газоконденсатных скважин: производство, свойства и опыт применения. Экологические аспекты нефтегазового комплекса: Материалы XXIV Международной научно-практической конференции, 6-9 июня 2023 г. – Владимир: Аркаим, 2023. – 134 с.

ISBN 978-5-93767-506-4

В сборнике представлены материалы докладов, посвящённых химическим реагентам на основе целлюлозы и крахмала, смазочным добавкам, кольматантам, ингибиторам коррозии и др., их свойствам, практическому применению в нефтегазовом комплексе, в том числе в составе промысловых и технологических жидкостей при бурении, строительстве, ремонте и эксплуатации скважин.

Сборник рассчитан на инженерно-технических работников, инженеров по буровым растворам и специалистов, занимающихся исследованием и применением реагентов в нефтяном и газовом комплексе.

Материалы опубликованы в авторской редакции.

ISBN 978-5-93767-506-4

© ЗАО «Полицелл», 2023
© АО «НПО «Полицелл», 2023

Содержание

<i>Смирнов С.И., Гальцева О.В., Кряжев В.Н., Мячина Н.Е., Крюков С.В.</i> Экологически безопасные буровые реагенты ЗАО «Полицелл» для нефтегазового комплекса	5
<i>Полищученко В.П., Ноздря В.И.</i> Системы буровых растворов для различных геолого-технических условий строительства нефтегазовых скважин	19
<i>Ахметзянов Р.Р.</i> Применение высокоминерализованного бурового раствора с модифицированным крахмалом в сложных горно-геологических условиях	22
<i>Ноздря В.И., Полищученко В.П., Выродов В.С., Арутюнова Е.А., Головашкин А.В., Яровенко О.И., Смирнов М.Е.</i> «Полиформ»-водный буровой раствор для бурения в условиях сероводородной агрессии	25
<i>Ноздря В.И., Яровенко О.И., Смирнов М.Е., Клочков Е.С., Кривцов И.В.</i> Система бурового раствора «Полиэконол-Вассер». Опыт применения на Харасавейском НГКМ...	29
<i>Нечаева О.А., Бойко В.А.</i> Применение прямой эмульсии для промывки скважины с целью предотвращения осложнений при бурении	31
<i>Ноздря В.И., Царьков А.Ю., Полищученко В.П., Вишнякова Е.В., Роднова В.Ю.</i> Выбор эмульгатора для стабилизации соленасыщенных эмульсий первого рода в условиях повышенных температур	36
<i>Смирнов С.И., Виноградова Г.В., Крюков С.В.</i> Реагенты на основе гидроксипропилированных производных целлюлозы марки сульфацилл	40
<i>Силин М.А., Магадова Л.А., Давлетишина Л.Ф., Потешкина К.А.</i> Водорастворимые полимеры в нефтегазодобыче	45
<i>Парфенов К.В., Нечаева О.А., Парфенова С.Н.</i> Разработка рецептуры бурового раствора для борьбы с неустойчивостью стенок скважины	47
<i>Цаплин Д.В., Нечаева О.А.</i> Разработка алгоритма по ликвидации поглощения бурового раствора с применением двухкомпонентного коагуляционного состава ...	50
<i>Шульга А.А., Бенцианов О.И.</i> Опыт производства эмульгатора для растворов на углеводородной основе и сравнительный анализ с зарубежными аналогами	58
<i>Ноздря В. И., Перепелятник И. Н., Мартынов Б. А.</i> Эффективные технологические жидкости и составы для закачивания и ремонта нефтегазовых скважин	64
<i>Ефимов Н.Н., Ноздря В.И., Каранетов Р.В., Кочубей К.Н., Ермолаев А.И., Кильмаматов А.А.</i> Оптимизация технологии «Полискреп» для химического укрепления слабо консолидированного коллектора и опыт ее применения на газовых и нефтяных месторождениях	70
<i>Кочубей К.Н.</i> Опыт водоизоляционных работ в скважинах Бованенковского НГКМ с применением составов на основе «Ультрацемент-5» и «Полигель АСМ-КЗ»	77
<i>Ноздря В.И., Яровенко О.И., Смирнов М.Е., Головашкин А.В.</i> Жидкость освоения ПолиРДИ для заканчивания скважин Ковыктинского ГКМ	82
<i>Головашкин А.В., Ноздря В.И., Яровенко О.И., Смирнов М.Е.</i> Эффективный нефтерастворимый коагулянт нового поколения «Полисмолоблок»	87
<i>Мохова Д.А., Царьков А.Ю.</i> Импортозамещение в ингибиторной защите объектов газоконденсатных месторождений при совместном содержании углекислого газа и сероводорода	90
<i>Запорожская А.А., Смирнова Т.С.</i> Разработка комплексного торфяного сорбента для очистки нефтезагрязненных сред	92

<i>Филатова К.Д., Баруздин А.А., Закревская Л.В., Купцов И.А.</i> Нефтестойкие бетоны на основе рециклинга отходов сшитого полиэтилена	96
<i>Валишина З.Т., Хадиев Л.Р., Устимова Н.В.</i> Структура и свойства целлюлозы различной природы и формы для химической переработки	102
<i>Бекесов Н.А., Шайхуллин Д.З., Спицын А.А.</i> Превентивные методы обработки бурового раствора для снижения рисков обвалообразования при строительстве эксплуатационных скважин на территории Астраханского КГМ	107
<i>Ефимов О.Д., Нефёдов Н.В.</i> Решения проблем водоизоляции нефтегазовых скважин в сложных горно-геологических условиях с фактором снижаемой добычи энергоресурсов	111
<i>Валиуллин А.В., Криворуцкий Д.М.</i> Технологические жидкости для глушения и заканчивания скважин компании «АКРОС»	116
<i>Ефимов Н.Н., Кузнецов А.Е.</i> Технология временного блокирования продуктивной части призабойной зоны пласта с применением азрированного состава	119
<i>Савельева Я.Л., Лосев А.П.</i> Составляющие оценки показателей качества буровой химии: проблемы и решения	124
<i>Бачурин И.И., Ватузов С.М., Елизаров А.А., Лосев А.П., Савельева Я.Л.</i> Обоснование состава и характеристик жидкости для изолированного отбора Керна	128

ЭКОЛОГИЧЕСКИ БЕЗОПАСНЫЕ БУРОВЫЕ РЕАГЕНТЫ ЗАО «ПОЛИЦЕЛЛ» ДЛЯ НЕФТЕГАЗОВОГО КОМПЛЕКСА

*Смирнов С.И., Гальцева О.В., Кряжев В.Н. к.х.н., Мячина Н.Е.,
С.В. Крюков к.х.н ЗАО «Полицелл», г.Владимир*

ЗАО «Полицелл» производит широкий спектр экологически безопасных, высокоэффективных химических реагентов для строительства и ремонта скважин, повышения нефтеотдачи пластов. Все реагенты ЗАО «Полицелл» производятся на основе сырья растительного происхождения: производных целлюлозы, крахмала, продуктов сульфатно-целлюлозного производства, лигноцеллюлозных комплексов и нетоксичных минеральных добавок. Реагенты ЗАО «Полицелл» подвергаются биологическому разложению без образования вредных веществ. Особенно нужно подчеркнуть, что реагенты ЗАО «Полицелл» не содержат хлорорганических соединений, при этом также исключается возможность образования хлорорганических соединений при добавлении реагентов ЗАО «Полицелл» в буровые растворы различного типа.

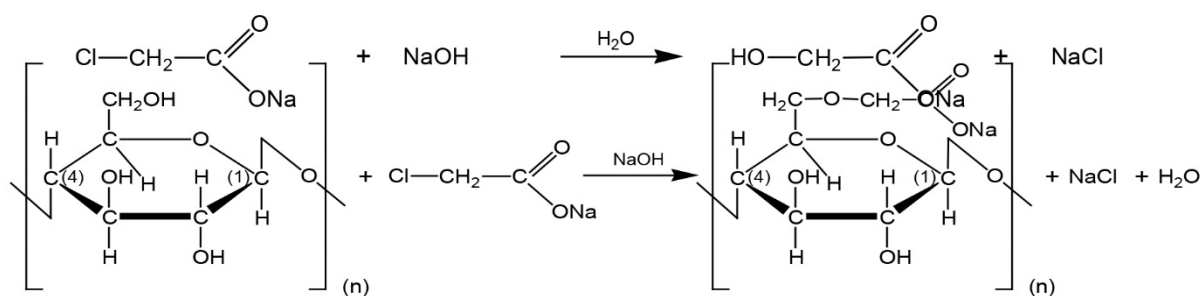
В ЗАО «Полицелл» с момента образования было организовано промышленное производство простых эфиров целлюлозы и крахмала для нужд широкого спектра потребителей: нефтегазового сектора, строительства, производства СМС и др. Постепенно мы вышли на специализированное производство химических реагентов для бурения и повышения нефтеотдачи пластов. С этой целью мы расширили линейку продукции – начали производить буровые смазки, кольматанты для борьбы с поглощениями и др. Это позволило нам расширить круг потребителей – нефтегазовых добывающих и сервисных компаний. Причем, среди этих компаний есть и зарубежные лидеры сегодняшнего мирового бурового и сервисного рынка. Широкое применение наших продуктов является весомым вкладом в политику импортозамещения. ЗАО «Полицелл» осуществляет комплексный подход с целью удовлетворения нужд заказчика в качественной буровой химии.

БУРОВЫЕ РЕАГЕНТЫ ЗАО «ПОЛИЦЕЛЛ»:

- Регуляторы вязкости;
- Регуляторы фильтрации
- Реагенты, применяемые в технологиях повышения нефтеотдачи;
- Кольматанты;
- Смазочные добавки.

I. Приоритетным направлением в развитии химии и химической технологии остается химия ежегодно возобновляемого сырья растительного происхождения. Целлюлоза, как наиболее распространенный полимер растительного происхождения, в первую очередь ее производные, нашли широкое применение в различных отраслях промышленности. Производные целлюлозы, такие как простые эфиры целлюлозы, в частности карбоксиметилцеллюлоза (КМЦ) и полианионная целлюлоза (ПАЦ), вследствие низкой токсичности и быстрой биодеструкции являются экологически безопасными и эффективными реагентами для систем буровых растворов на водной основе.

Химическая суть всех технологических процессов получения карбоксиметилированной целлюлозы состоит во взаимодействии щелочной целлюлозы с монохлорацетатом натрия или монохлоруксусной кислотой в присутствии NaOH. Реакцию можно осуществлять как твердофазным, так и суспензионным способом в среде инертных органических разбавителей (гл. обр. в водных спиртах). При карбоксиметилировании целлюлозы протекает как основная реакция образования Na-КМЦ, так и побочная реакция гидролиза Na-МХУК с образованием гликолята натрия и NaCl. Схемы этих реакций приведены ниже.



Процесс этерификации является экзотермическим и его суммарный тепловой эффект составляет 83,7 кДж/моль монохлоруксусной кислоты.

Побочными продуктами при получении Na-КМЦ являются NaCl и гликолят натрия, содержание которых в высушенном продукте обычно составляет соответственно 20-22% и 18-20%. Продукт после синтеза, не подвергнутый очистке, называется технические Na-КМЦ или Na-ПАЦ. Следует особо отметить, что в процессе синтеза не образуются хлорорганические соединения любого типа.

На рис. 1 представлены данные о характере влияния степени замещения карбоксиметилированных продуктов целлюлозы на эффективную вязкость в растворах NaCl различной минерализации.

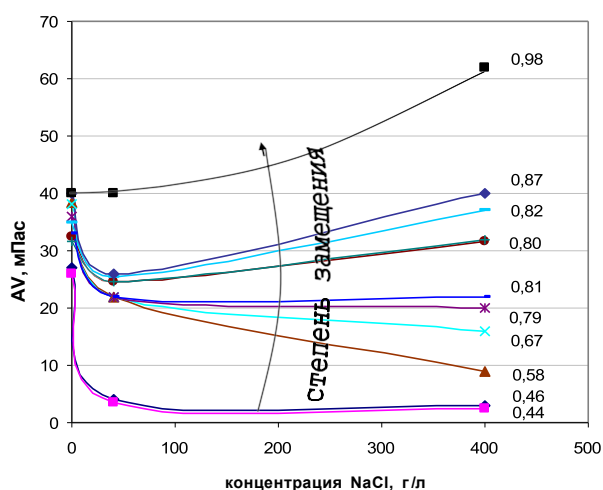


Рис. 1. Влияние степени замещения на солестойкость технических марок карбоксиметилированных продуктов хлопковой целлюлозы (концентрация растворов реагентов 1%)

Зависимость вязкости КМЦ и ПАЦ от СЗ и от концентрации NaCl, вероятнее всего, обусловлена влиянием NaCl на межмолекулярное взаимодействие и конформацию цепей, которые, как известно из физико-химии полимеров, в значительной степени определяют вязкость растворов. NaCl является сильным электролитом, диссоциирующим в водном растворе на ионы Na^+ и Cl^- , в результате в системе возникает сильное электростатическое взаимодействие между функциональными группами КМЦ и ионами, которое и определяет форму макромолекул и их межмолекулярное взаимодействие. Можно предполагать, что КМЦ и ПАЦ с более высокими СЗ меньше подвергаются электростатическому взаимодействию и имеют иную конформацию макромолекул по сравнению с низкозамещёнными КМЦ. Напомним, что к ПАЦ общепринято относить реагенты со степенью замещения $\geq 0,9$, при этом степень замещения 0,9 соответствует замещению 0,3 гидроксильных групп в объеме исходной целлюлозы. Это число удивительным образом совпадает с порогом перколяции для кубической решетки в задаче узлов. На наш взгляд, это позволяет выдвинуть гипотезу о возможном перколяционном характере перехода в системе КМЦ \rightarrow ПАЦ.

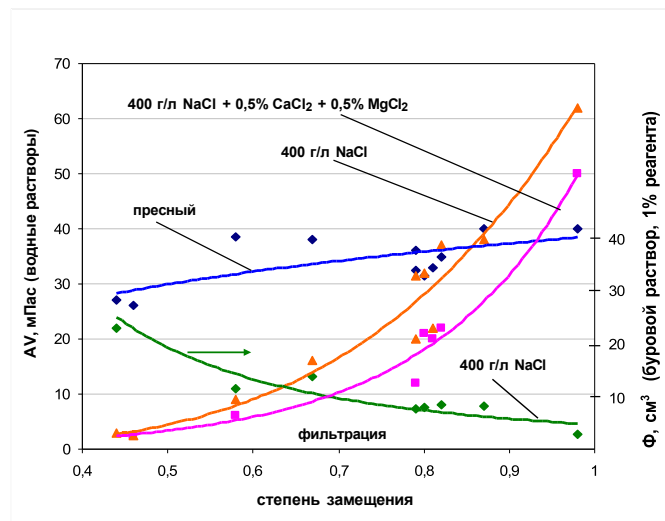


Рис. 2 Влияние степени замещения на вязкость водных растворов карбоксиметилированных продуктов целлюлозы в средах различной минерализации (концентрация реагентов 1%). Влиянии степени замещения на фильтрацию NaCl насыщенного бурового раствора карбоксиметилированных продуктов целлюлозы (глина ПБМВ 6%, концентрация реагентов 1%)

Корреляция между степенью полимеризации и вязкостью 2%-ных растворов КМЦ прослеживается в меньшей степени, особенно при использовании древесных целлюлоз, что обусловлено как температурно-временными параметрами реакции, так и наличием в макромолекулах целлюлоз слабых связей. Совершенно очевидно, что технология процесса получения КМЦ сильно влияет на показатели и свойства КМЦ, однако, как показывает опыт, основные показатели определяются исходной целлюлозой и её реакционной способностью. На рис. 2 представлены экспериментальные данные о влиянии степени замещения на вязкость водных растворов карбоксиметилированных продуктов целлюлозы в средах различной минерализации и о влиянии степени замещения на фильтрацию NaCl насыщенного бурового раствора исследованных карбоксиметилированных продуктов целлюлозы.

ЗАО «Полицелл» производит технические марки карбоксиметилцеллюлозы (Na-КМЦ) со степенью замещения 0,8 – 0,9 и технические марки полианионной целлюлозы (Na-ПАЦ) со степенью замещения $\geq 0,90$. В ЗАО «Полицелл» реализован твердофазный способ получения карбоксиметилированных продуктов на установках непрерывного и периодического действия. Высоковязкие марки КМЦ и ПАЦ выпускаются на смеси древесной и хлопковой целлюлозы. Возможности традиционных марок КМЦ-9Н, КМЦ-9С и КМЦ-9В хорошо известны (табл.1).

Таблица 1. Технические показатели Полицелл КМЦ

Наименование показателя	Полицелл КМЦ-9			Полицелл КМЦ-ТС
	Н	С	В	
Массовая доля воды	≤ 10			≤ 12
Степень замещения	0,8 – 0,9			0,75 – 0,9
Динамическая вязкость 2% раствора	10-40	40-100	≥ 100	≥ 25
Степень полимеризации	≥ 350	≥ 500	≥ 700	
Температурный предел работоспособности	120 ⁰ С		130 ⁰ С	180 ⁰ С
Наличие хлорорганических соединений	отсутствуют			

Среди реагентов марки КМЦ следует отметить реагент с повышенной термостойкостью – Полицелл КМЦ-ТС, который позволяет повысить термостойкость глиносодержащих буровых растворов до 180⁰С при сохранении оптимальных реологических и фильтрационных свойств раствора (табл.1).

В ЗАО «Полицелл» выпускаются технические марки полианионной целлюлозы ПАЦ-Н, ПАЦ-С и ПАЦ-В, имеющие улучшенные характеристики по фильтрации, солестойкости и устойчивости при повышенных температурах. Реагенты ПАЦ – стабилизаторы и защитные коллоиды любых типов буровых растворов на водной основе, эффективны при содержании NaCl и KCl до насыщения, обладают повышенной устойчивостью к агрессии солей Ca и Mg, могут быть использованы в безглинистых буровых растворах. Реагенты ПАЦ обеспечивают стабилизацию стенок скважин при бурении в глинистых сланцах. Высоковязкие марки КМЦ и ПАЦ выпускаются на основе хлопковой целлюлозы. Показатели технических марок ПАЦ представлены в таблице 2.

Таблица 2. Показатели технических марок Полицелл ПАЦ

Наименование показателя	Норма		
	ПАЦ-Н	ПАЦ-С	ПАЦ-В
Массовая доля воды, не более, %.	10		
Степень замещения по карбоксиметильным группам	0,90-1,10	0,90 -1,10	0,90-1,10
Массовая доля основного вещества в абсолютно сухом продукте, %	45-50	45-50	45-55
Динамическая вязкость водного раствора с массовой долей абсолютно сухого вещества 2 % при температуре (20,0±0,1) °С (по Брукфильду), мПас	не более 170	от 170 до 600	не менее 600
Тест на отсутствие крахмальных реагентов	отсутствуют		
Наличие хлорорганических соединений	отсутствуют		

Полианионная целлюлоза в сравнении с традиционными марками карбоксиметилцеллюлозы:

- обеспечивает более низкий показатель фильтрации бурового раствора;
- имеет повышенную на 10-20⁰С термостойкость;
- обладает повышенной устойчивостью к агрессии солей одно- и двухвалентных металлов;
- позволяет снизить содержание твердой фазы в буровом растворе;
- имеет более низкое значение параметра псевдопластичности;
- эффективна в безглинистых буровых растворах;
- обладает повышенной стойкостью к биоразложению; обеспечивает стабилизацию стенок скважины при бурении в глинистых сланцах;
- способствует снижению твердой фазы в буровом растворе

О применении ПАЦ как стабилизатора буровых растворов в настоящее время накоплен обширный экспериментальный и производственный опыт.

В настоящее время нами выпускается реагенты с повышенным содержанием основного вещества Полицелл ПАЦ-Н1 и Полицелл ПАЦ-В1. ПАЦ-Н1 эффективно снижает фильтрацию бурового раствора в пресных и сильноминерализованных средах. В таблице 3 представлены технические характеристики реагента ПАЦ-Н1, в таблице 4 технические характеристики реагента ПАЦ-В1

Таблица 3. Технические характеристики реагента ПАЦ-Н1

Наименование показателя	норма
Массовая доля воды, %,	≤ 10
Степень замещения по карбоксиметильным группам	0,9-1,1
Эффективная вязкость водного раствора с массовой долей Полицелл ПАЦ Н1 1%, мПас	≤ 30
Массовая доля основного вещества в абсолютно сухом продукте, %	≥ 70
Наличие хлорорганических соединений	отсутствуют

Таблица 4. Технические характеристики ПАЦ-В1

Наименование показателя	норма
Массовая доля воды, %	≤ 10
Степень замещения по карбоксиметильным группам	0,9-1,1
Эффективная вязкость 1% раствора (20 ⁰ С), мПас: пресный 40 г/дм ³ NaCl 400 г/дм ³ NaCl	не менее 30 не менее 30 не менее 30
Массовая доля основного вещества в абсолютно сухом продукте, %	≥ 70
Наличие хлорорганических соединений	отсутствуют

На рис.3 представлены данные о влиянии степени замещения на фильтрацию NaCl насыщенного бурового раствора при сопоставлении технических марок КМЦ и ПАЦ

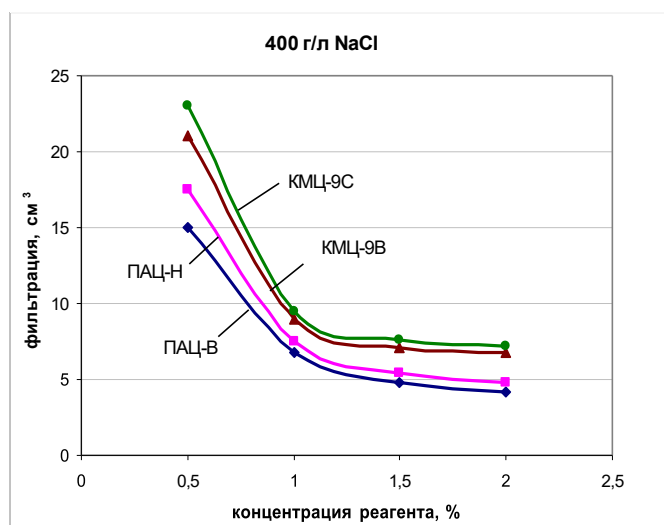


Рис. 3 Концентрационная зависимость фильтрации NaCl насыщенного бурового раствора (глина ПБМВ 6%)

Отметим, что реагент ПАЦ-В1 обеспечивает низкие значения параметра нелинейности в безглинистых пресных и минерализованных буровых растворах (рис.4).

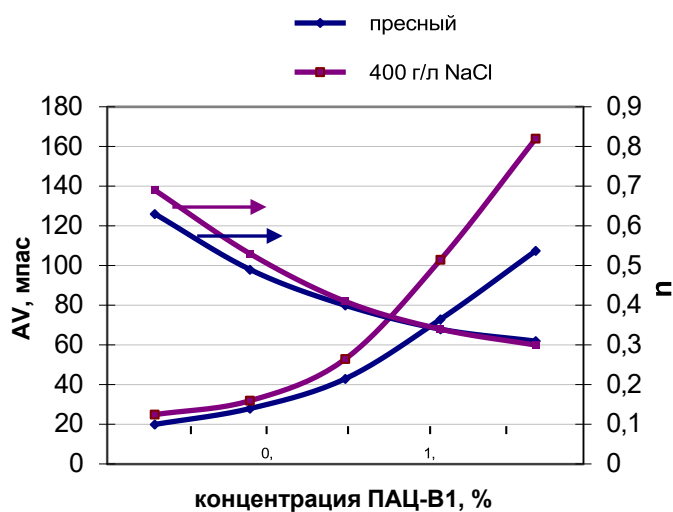


Рис.4 Параметры безглинистого бурового раствора на основе ПАЦ-В1.

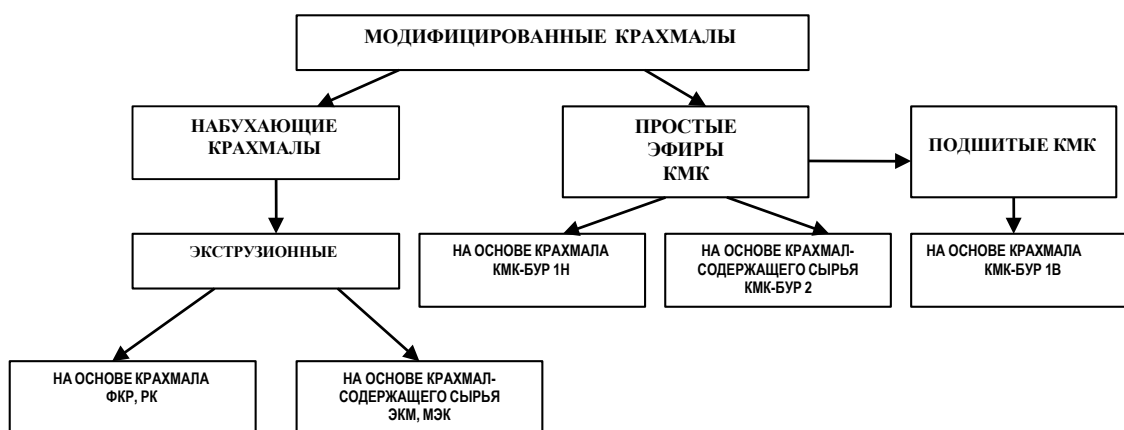
II. Реагенты на основе модифицированных крахмальных реагентов

В ЗАО «Полицелл», наряду с выпуском реагентов для нефтегазовой промышленности на основе целлюлозы, создано крупнотоннажное производство хорошо зарекомендовавших себя модифицированных крахмальных реагентов.

Крахмал – природный полисахарид, имеющий уникальные свойства и особенности:

- ежегодная возобновляемость, неиссякаемость его природных ресурсов,
- легкая изменяемость и придание новых свойств путем химического, физического или биологического воздействия,
- нетоксичность, экологическая безопасность,
- возможность стабилизации ферментативной устойчивости в требуемых пределах путем регулирования pH бурового раствора и введением биоцидов,
- возможность создания композиций с реагентами другого химического строения с появлением синергетических эффектов
- все крахмальные реагенты ЗАО «Полицелл» не содержат хлорорганических соединений

Условная классификация производимых ЗАО «Полицелл» крахмальных реагентов представлена на следующей схеме:



Наиболее многотоннажный крахмальный реагент, выпускаемый ЗАО «Полицелл» - карбоксиметилированный крахмал марки КМК-БУР. Реагент хорошо растворяется в холодной воде с образованием стабильных гелей различной вязкости. Используется для поддержания низких значений фильтрации как в пресных, так в соленасыщенных буровых растворах. Основные свойства реагента:

Физические свойства:

- Порошок от белого до коричневого цвета
- Хорошо растворяется в холодной воде с образованием стабильных гелей различной вязкости

Применение в нефтегазовой отрасли:

- Поддержание низких значений фильтрации как пресных, так и соленасыщенных буровых растворов;
- Снижение фильтрации безглинистых буровых растворов на основе биополимерных реагентов;
- Использование в «незагрязняющих буровых растворах для вскрытия продуктивных пластов и жидкостях для заканчивания скважин.

- Расход: 5-20 кг на 1м³ бурового раствора Полицелл КМК-БУР может успешно использоваться в составе полисахаридных буферных жидкостей (ПСБЖ) для цементирования скважин, пробуренных растворами на углеводородной основе (РУО). В РГУ нефти и газа имени И.М.Губкина проведены исследования характеристик Полицелл КМК-БУР в составе ПСБЖ, где он использовался в качестве понизителя фильтрации, получены положительные результаты

промысловых испытаний. Кроме того, этот реагент используется в составах низкой фильтрационной способности для глушения газопроявляющих скважин. Характеристики основных марок КМК-БУР представлены в таблице 5.

Таблица 5. Технические характеристики реагентов марки КМК-БУР

Наименование показателей	КМК-БУР 1		КМК-БУР 2
	марка Н	марка В	
Содержание воды, %, не более	10		
Вязкость по Хепплеру 4 % водного геля при $(25,0 \pm 1,0)^\circ\text{C}$, мПас	30 - 300	≥ 300	≥ 30
Вязкость по Брукфильду 4 % водного геля при $(25,0 \pm 1,0)^\circ\text{C}$, мПас	100 - 400	≥ 400	≥ 100
Показатель рН 1% водного раствора	≥ 10		≥ 10
Статическая фильтрация бурового глинистого NaCl насыщенного раствора, содержащего 1% КМК-БУР, см ³	≤ 10	-	≤ 15
Термостойкость, $^\circ\text{C}$	120	130	
Наличие хлорорганических соединений	отсутствуют		

Необходимо отметить, что реагент КМК-БУР1 марки Н соответствует мировому стандарту качества API Specification 13, Section 18.

Реагент КМК-БУР 1 Н по эффективности действия на фильтрационные свойства буровых растворов идентичен одному из лучших зарубежных аналогов – STABILOSE LV (фирма AVEBE, Голландия), что проиллюстрировано на рис. 5.

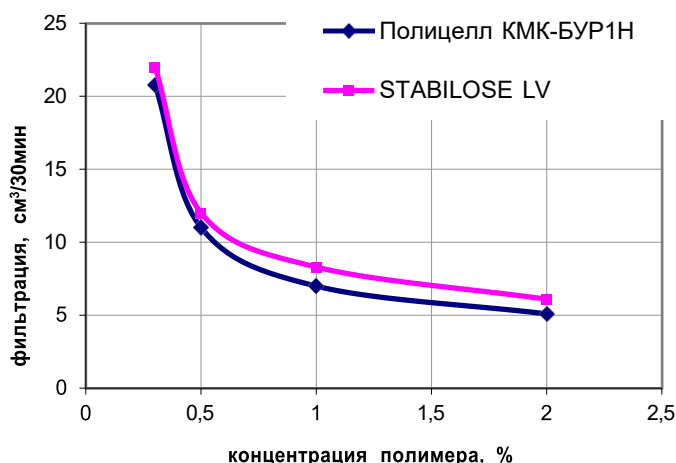


Рис. 5 Концентрационная зависимость фильтрации буровых растворов, стабилизированных Полицелл КМК – БУР 1 Н и STABILOSE LV

Другой класс крахмальных реагентов, выпускаемых ЗАО «Полицелл» — набухающие крахмалы, получаемые по экструзионной технологии. Одним из самых эффективных экструзионных крахмалов является реагент Полицелл ФКР. Реагент является эффективным понизителем фильтрации минерализованных глинистых и безглинистых буровых растворов; устойчив к Са- и Mg- агрессии; может быть использован в ингибированных KCl содержащих буровых растворах; обладает низкой загущающей способностью. В ЗАО «Полицелл» разработана серия комплексных структурообразователей на основе смеси водорастворимых полимеров и модифицированных крахмальных реагентов, в частности, Полицелл МЭК. Реагент предназначены для бурения нефтяных и газовых скважин, в том числе наклоннонаправленных и горизонтальных с использованием пресных и минерализованных растворов, обеспечивают низкие значения параметра фильтрации; обеспечивают стабильность реологических параметров буровых растворов; могут использоваться для пресных, соленых и сильноминерализованных буровых растворов, в том числе, содержащих ионы K^+ , Ca^{2+}

и Mg^{2+} ; эффективны в безглинистых буровых растворах. Характеристики буровых растворов на основе реагентов Полицелл МЭК представлены в табл.6.

Таблица 6. Технические характеристики Полицелл МЭК

Наименование показателей	Полицелл МЭК-С	Полицелл МЭК-В
Массовая доля воды, %, не более	10	
Показатели для безглинистого бурового раствора на основе аналога пластовой воды состава: NaCl – 14,61%, KCl – 2,95 %, CaCl ₂ – 2,64 %, плотностью 1,15 г/см ³ , обработанного 3% Полицелл МЭК:		
Условная вязкость (по ВБР), с	30-60	50-100
Показатель фильтрации, см ³	4 - 6	4 - 6
Наличие хлорорганических соединений	отсутствуют	

III. Реагенты на основе гидроксиэтилцеллюлозы марки Сульфацилл:

- Повышение нефтеотдачи пластов
- Стабилизация рабочих растворов при бурении, заканчивании и ремонте скважин

В ЗАО «Полицелл» выпускается реагент Сульфацилл (гидроксиэтилцеллюлоза) различных марок - растворимый в воде простой эфир целлюлозы неионного характера. Многолетний опыт применения на месторождениях ОАО «Газпром», ОАО «Татнефть» и других компаний топливно-энергетического комплекса показал высокую эффективность реагента, как в обычных условиях, так и в условиях повышенных температур и полиминеральной агрессии. На основе гидроксиэтилцеллюлозы разработаны специальные марки для нефте- и газодобывающей промышленности: Сульфацилл для цементирования скважин и Сульфацилл для повышения нефтеотдачи пластов. Отметим, что реагенты Сульфацилл не содержат хлорорганических соединений. Характеристики реагентов Сульфацилл различных марок представлены в таблице 7.

Таблица 7. Технические характеристики реагента Сульфацилл

Наименование показателя	Значение			
	Марка 25	Марка 150	Марка 400	Марка 2000
1. Внешний вид	Порошок или волокнистая масса белого, слабо-желтого или сероватого цвета			
Массовая доля основного вещества в техническом продукте, %, не менее	не нормируется	не менее 60	не менее 65	не менее 80
Динамическая вязкость по Хесплеру водного раствора Сульфацилла с массовой долей технического продукта 1% (20°C)	не более 50	100 - 200	200-600	св. 1700
Растворимость в воде %, не менее	98			
Массовая доля воды, % не более	12			
Наличие хлорорганических соединений	отсутствуют			

IV. Кольматанты марки Полицелл ЦФ:

- Строительство скважин в проницаемых горных породах с низким пластовым давлением
- Временное блокирование продуктивных пластов
- Ремонтно-восстановительные работы в эксплуатируемых скважинах
- Глушение скважин
- Кольматанты Полицелл ЦФ не содержат хлорорганических соединений

ЗАО «ПОЛИЦЕЛЛ» предлагает к использованию при бурении скважин комплекс специальных, экологически безопасных реагентов - кольматантов серии ПОЛИЦЕЛЛ ЦФ, разработанных для обработки буровых растворов с целью предотвращения и ликвидации потерь бурового раствора при вскрытии высокопроницаемых горных пород в условиях низких пластовых давлений. Традиционные марки – Полицелл ЦФ-1, Полицелл ЦФГ, Полицелл ЦФЦ.

Реагенты - кольматанты марок ПОЛИЦЕЛЛ ЦФ-1 и ЦФГ представляют собой полидисперсные композиционные составы на основе природных материалов, включающие в себя лигноцеллюлозные комплексы, водонабухающие природные и синтетические полимеры и специальные неорганические добавки, не оказывающие негативного воздействия на окружающую среду и здоровье человека. По внешнему виду это сыпучие смеси серого или коричневого цвета, характеризующиеся широким интервалом размеров закупоривающих частиц, от микронных до нескольких миллиметров, что позволяет использовать их при бурении поглощающих пород с различными размерами поровых каналов.

Реагенты обеспечивают широкий интервал размеров закупоривающих частиц от нескольких микрон до нескольких миллиметров. Реагент Полицелл ЦФГ отличается наличием закупоривающих частиц различной природы и повышенным содержанием частиц более крупного размера. Нами разработана и производится в промышленном масштабе зимняя марка реагентов ЦФ-1 и ЦФГ с пониженным содержанием влаги, позволяющая проводить работы с данными кольматантами в зимнее время (табл.8).

Таблица 8. Технические характеристики реагентов-кольматантов серии ПОЛИЦЕЛЛ ЦФ

Наименование технических показателей	ЦФЦ	ЦФ-1		ЦФГ	
	-	летняя марка	зимняя марка	летняя марка	зимняя марка
Массовая доля воды, %, не более	15	50	30	50	30
Массовая доля остатка на сите 5 мм, % не более	0	5		15	
Фильтрация через слой песка за 30 мин, см ³ не более	10				
Показатель активности ионов водорода водной суспензии, ед. рН	7 - 8				
Наличие хлорорганических соединений	отсутствуют				

Нами выпускаются реагенты-кольматанты марки ПОЛИЦЕЛЛ ЦФЦ на основе дробленной целлюлозы трех марок. Благодаря своим микронным размерам, частицы реагента обладают способностью проникать в пустоты, имеющиеся в породах и закупоривать их. При этом на стенках скважины образуется глинистая корка, препятствующая проникновению бурового раствора и его фильтрата в породу. На рис. 6 представлена качественная картина интегрального распределения кольматирующих частиц по размерам для кольматантов серии Полицелл ЦФЦ разных марок.

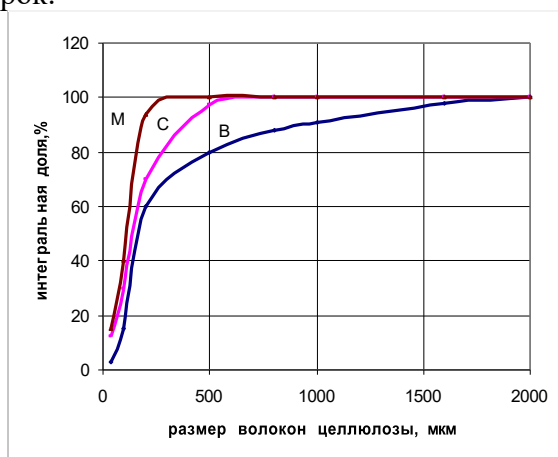


Рис. 6 Интегральная кривая распределения кольматирующих частиц по размерам для Полицелл ЦФЦ марок «М», «С», «В»

Качественная картина интегрального распределения кольматирующих частиц по размерам для кольматанта Полицелл ЦФ-1 в сравнении с характеристиками кольматанта LOCK VEB FINE представлена на рис. 7.

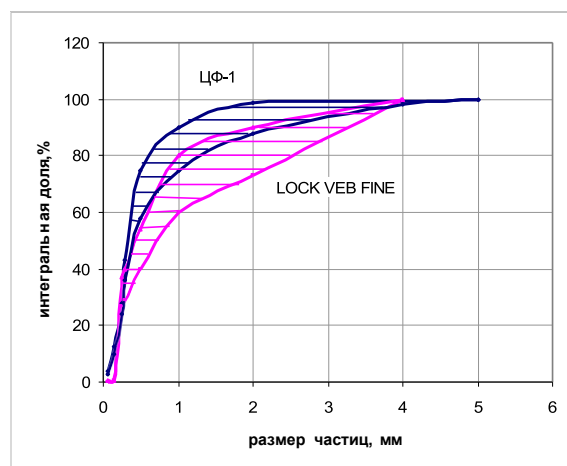


Рис. 7 Интегральная кривая распределения частиц по размерам для Полицелл ЦФ-1 и реагента LOCK VEB FINE

В таблице 9 приведены данные по влиянию кольматантов серии Полицелл ЦФ на свойства бурового раствора.

Таблица 9. Влияние реагентов-кольматантов серии Полицелл ЦФ на свойства бурового раствора, обработанного кольматантами

Раствор*	AV, мПа с	PV, мПа с	СНС 1 мин/10 мин	Фильтрация через слой песка**, см ³
Исходный глинистый раствор	29,25	6,0	62/78	27
Исходный глинистый раствор + Полицелл-ЦФЦ- 0,5%	29,5	8,5	79/92	0
Исходный глинистый раствор + Полицелл-ЦФЦ- 1,0%	35,5	8,5	79/92	0
Исходный глинистый раствор + Полицелл-ЦФЦ-2,0%	43,75	12,0	80/92	0
Исходный глинистый раствор + Полицелл-ЦФ-1 -0,5%	34,5	12,5	69/92	11
Исходный глинистый раствор + Полицелл-ЦФ-1 -1%	44,0	17,0	74/97	1
Исходный глинистый раствор + Полицелл-ЦФ-1 -2%	>70	-	97/99	0

* Состав исходного глинистого раствора: Серпуховской глинопорошок марки ПБМВ - 6%, Полицелл КМЦ-9В – 0,5%.

** Фильтрация проводилась через слой кварцевого песка размером 0,315 – 0,63 мм.

Реагенты - кольматанты серии ПОЛИЦЕЛЛ ЦФ успешно применяются для предотвращения и ликвидации утечек и поглощения бурового раствора на месторождениях Западной Сибири, Оренбургской области, Северного Кавказа, Саратовской области и других. Опыт применения реагентов показывает, что предварительная обработка бурового раствора реагентами серии ПОЛИЦЕЛЛ ЦФ перед вскрытием потенциально поглощающего пласта позволяет предотвратить возникновение поглощения и бурить в интервале предполагаемого поглощения без осложнений. С целью предотвращения поглощений бурового раствора в него вводят реагент в количестве 0,5 – 2,0%. При ликвидации уже возникшего поглощения концентрацию рекомендуется увеличить до 4 %. Применение кольматантов серии ПОЛИЦЕЛЛ ЦФ не ограничивается бурением. Они успешно применяются при ремонтно-восстановительных работах в эксплуатируемых скважинах, в различных составах для временного блокирования высокопроницаемых пластов и глушения скважин.

В ЗАО “ПОЛИЦЕЛЛ” ведутся работы по расширению ассортимента реагентов-кольматантов. Разработаны новые марки для ликвидации поглощений в трещиноватых

коллекторах. В отличие от ранее разработанных, это они комплексные кольматанты на основе волокнистых, чешуйчатых и полиминеральных материалов. Реагенты выпускаются под маркой Полицелл ЦФ-3, Полицелл ЦФ-5, Полицелл ЦФ-10.

ЗАО «Полицелл» предлагает также комплексные кольматанты марок Полицелл ЦФС на основе композиции слюдяных наполнителей (с номинальным размером частиц слюды от 1 до 10 мм), лигноцеллюлозных комплексов, полиминеральных кольматантов, неорганических минеральных модифицирующих добавок. Кольматанты также содержат водонабухающие природные и синтетические полимеры, обеспечивающие приемлемые реологические и фильтрационные характеристики бурового раствора, обработанного Полицелл ЦФС. Марочные обозначения: ЦФС-1, ЦФС-3, ЦФС-5, ЦФС-10. Кольматанты на основе слюдяных наполнителей марки Полицелл ЦФС предназначены для профилактики и ликвидации поглощений бурового раствора, обеспечивающими упрочненное заполнение пор, трещин и каверн. Характеристики реагентов-кольматантов приведены в табл.10.

Таблица 10. Реагенты-кольматанты серии Полицелл ЦФ и Полицелл ЦФС

Наименование показателя		Кольматанты ЦФ				Кольматанты ЦФС			
		ЦФ-1	ЦФ-3	ЦФ-5	ЦФ-10	ЦФС-1	ЦФС-3	ЦФС-5	ЦФС-10
Массовая доля остатка на сетке (мм), %, не более	10,0 мм	-	-	-	5	-	-	-	5
	5,0 мм	-	-	5	-	-	-	5	-
	3,0 мм	-	5	-	-	-	5	-	-
	1,0 мм	5	-	-	-	5	-	-	-
Массовая доля влаги, % не более		30				15			
рН водной вытяжки при 5 % содержании кольматанта		7 - 9							
Наличие хлорорганических соединений		отсутствуют							

Представляет интерес кольматант на основе распущенных в воде недробленных целлюлозных волокон, образующих в буровом растворе агрегированные частицы размером до 10 мм. Реагент выпускаемый под маркой Полицелл ЦФЦ-1. Реагент не содержит хлорорганических соединений.

У. Смазочные добавки ЗАО «Полицелл»

ЗАО «Полицелл» производит универсальные смазочные добавки Глитал, Полилуб и Политал, основу которых составляют растительные масла на основе высших жирных кислот побочных продуктов сульфатно-целлюлозного производства и полиалкиленгликолей различных типов.

Глитал – композиция на основе частично омыленных природных высших кислот и полиалкиленгликолей; предназначена для использования в качестве высокоэффективной смазочной добавки в пресных и маломинерализованных буровых растворах. Добавка обеспечивает снижение коэффициента трения на поверхности раздела сталь/сталь до 0,04; снижения коэффициента трения на поверхности раздела сталь/фильтрационная корка до 0,3; улучшение фильтрационных, реологических и ингибирующих свойств; вскрытие продуктивных зон без нарушения естественной проницаемости коллектора. Рекомендуемый расход: от 5 до 30 кг на 1 м³ бурового раствора.

Полилуб – жидкая смазочная добавка на основе природных и синтетических масел. Предназначен для использования в качестве смазочной добавки ко всем буровым растворам

на водной основе, не оказывает отрицательного влияния на характеристики бурового раствора. Добавка обеспечивает снижение коэффициента трения на поверхности раздела сталь/сталь до 0,08; снижения коэффициента трения на поверхности раздела сталь/фильтрационная корка до 0,2. Применяется для повышения смазывающей способности пресных и NaCl содержащих буровых растворов, используемых при строительстве нефтяных, газовых и других скважин, позволяет снижать трение при бурении на 60-80%.

Политал - композиция природных высших жирных кислот и полиалкиленгликолей. Реагент в значительном объеме содержит полигликолевый компонент. Высокая концентрация полиалкиленгликолей в реагенте обеспечивает, в частности: предотвращение налипания разбураиваемой породы на долото за счет смачивания металлических поверхностей гидрофобным покрытием, стабильность ствола скважины и предотвращение набухания и разрушения глин и глинистых сланцев, сохранение проницаемости продуктивных пластов, снижение фильтрации, повышение смазочных и противоизносных свойств буровых растворов, уменьшение крутящего момента на трубах и гидравлических сопротивлений, гидрофобизацию призабойной зоны и выбуренной породы, снижение опасности затяжек и прихватов бурового инструмента, минимальное воздействие на структурно-реологические свойства буровых растворов. Рекомендуемый расход: от 5 до 20 кг на 1 м³ бурового раствора. Добавка обеспечивает снижение коэффициента трения на поверхности раздела сталь/сталь до 0,1; снижения коэффициента трения на поверхности раздела сталь/фильтрационная корка до 0,4. По данным лабораторных исследований СургутНИПИнефть Политал может эффективно использоваться для ликвидации прихвата бурового инструмента.

Смазочные добавки Глитал, Полилуб и Политал обладают эффективными смазочными свойствами при низких концентрациях (рис.8), при этом оказывают минимальное воздействие на структурно-реологические и фильтрационные свойства бурового раствора.

Реагенты Глитал, Политал, Полилуб в условиях эксплуатации не токсичны, не оказывают вредного воздействия на окружающую среду, относятся к малоопасным веществам, класс опасности 4. Следует отметить, что смазочные добавки Глитал, Полилуб и Политал не содержат хлорорганических соединений

Добавки реагентов Глитала, Полилуба, Политала обеспечивает буровому раствору высокий смазочный эффект. Оказывают минимальное воздействие на структурно-реологические свойства бурового раствора.

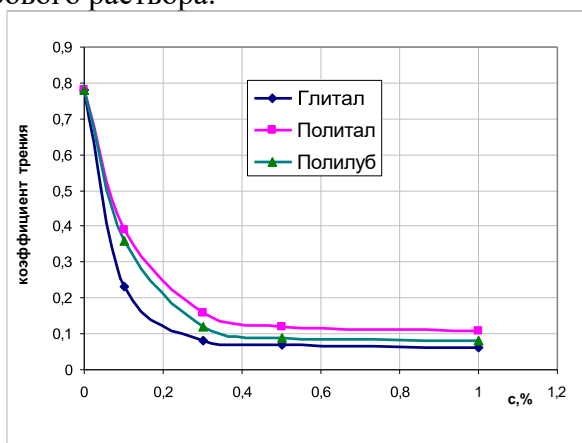


Рис.8 Влияние концентрации реагентов Глитал и Политал на смазочные свойства. (исследования проводились на буровом растворе с добавлением шлама плотностью 1,14 г/см³, коллоидная глина - 50 кг/м³)

Влияние концентрации смазочной добавки ГЛИТАЛ на коэффициент трения на контакте «сталь-сталь» в полимер-калиевой системе бурового раствора (KCL – 50 г/л, барит – 60 г/л, CaCO₃ – 100 г/л) с технологическими параметрами: пластическая вязкость – 9 мПас, показатель статической фильтрации – 10 см³/30 мин проиллюстрирован на рис.9

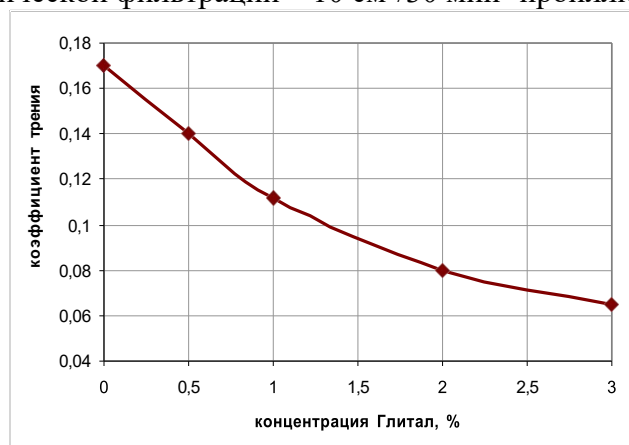


Рис 9. Влияние концентрации смазочной добавки ГЛИТАЛ на коэффициент трения на контакте «сталь-сталь»

Влияние концентрации смазочной добавки ГЛИТАЛ на коэффициент трения на контакте пары «сталь-сталь» и пары «фильтрационная корка - сталь» в полимерглинистой системе бурового раствора (барит – 40 г/л, CaCO₃ – 100 г/л) с технологическими параметрами: пластическая вязкость – 21 мПас, показатель статической фильтрации – 7,1 см³/30 мин проиллюстрирован на рис.10.

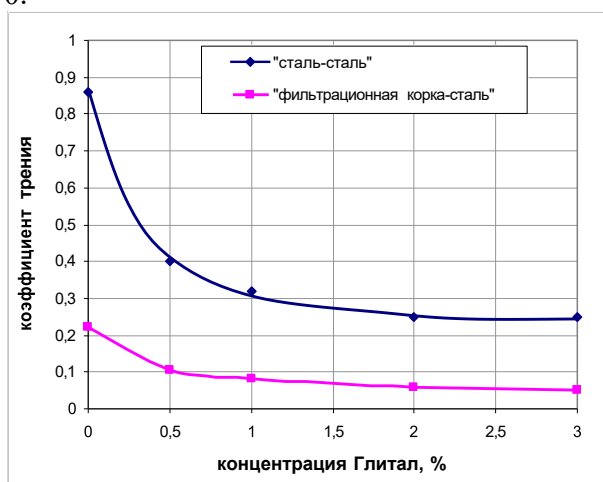


Рис. 10. Влияние концентрации смазочной добавки ГЛИТАЛ на коэффициент трения на контакте «сталь-сталь» и «фильтрационная корка - сталь».

Из рисунков 8 и 9 видно, что после обработки буровых растворов смазочной добавкой ГЛИТАЛ коэффициент трения пары «сталь-сталь» снижается в 1,5-3 раза в калиевой системе буровых растворов и в 3-7 раз в полимерглинистой системе буровых растворов, а коэффициент трения пары «фильтрационная корка-сталь» уменьшается в 2-3 раза.

Можно отметить, что в присутствии реагентов Глитал, Политал:

- уменьшается коэффициент трения, улучшаются фрикционные свойства глинистой корки бурового раствора, что позволяет сократить число прихватов бурильных труб и уменьшить их сложность;

- за счет образования пленки на стенках скважины предотвращается контактирование воды из бурового раствора со сланцевыми глинами, тем самым обеспечивается стабильность ствола скважины и предотвращается набухание и разрушение глин и глинистых сланцев;

- предотвращается налипание разбуриваемой породы на долота, за счет смачивания металлических поверхностей гидрофобным покрытием;

Реагенты Глитал, Политал применяются не только для обработки буровых растворов. По результатам лабораторных исследований СургутНИПИнефть они могут эффективно использоваться в составах жидкостных ванн для ликвидации прихвата бурового инструмента.

Рекомендуемые составы жидкостных ванн эффективны при различных типах прихвата: Политал – 100%, Глитал – 85% + 15% Пайплакс.

Следует отметить, что смазочные добавки Глитал и Политал эффективно улучшают смазочные свойства малоглинистых и утяжеленных буровых растворов до температуры 160⁰С, не изменяя их технологических свойств. Наличие в составе смазочных добавок полиалкиленгликолей позволяет сохранять текучесть смазочных добавок при низких температурах, что важно при хранении и использовании реагентов на буровой.

Литература

1. *Смирнов С.И., Гальцева О.В., Кряжев В.Н., Карлович С.В., Крюков С.В.* Эффективность реагентов КМЦ и ПАЦ в буровых растворах различной степени минерализации // Нефть. Газ. Новации. - № 9/2016 - С. 33-37.
2. *Мячина Н.Е., Смирнов С.И., Крахмальные реагенты ЗАО «Полицелл»* // Нефть. Газ. Новации № 9/2016, с. 51-55
3. *Кряжев В.Н., Карлович С.В., Смирнов С.И.* Исследование солестойкости реагентов на основе карбоксиметилцеллюлозы и полианионной целлюлозы // Нефть. Газ. Новации № 9/2016, с. 21-23
4. *Крюков С.В., Смирнов С.И.* Обсуждаем проблему. Буровые растворы. Буровая химия // Нефть Газ. Новации № 3/2017, с. 16-17.
4. *Смирнов С.И., Карлович С.В., Кряжев В.Н., Крюков С.В.* Композиционные реагенты ЗАО «Полицелл» для нефтегазового сектора // Строительство нефтяных и газовых скважин на суше и на море - № 8/2017, С.28-31.
5. *Смирнов С.И., Карлович С.В., Крюков С.В.* Реагенты-кольматанты и смазочные добавки ЗАО «Полицелл» // Нефть. Газ. Новации. № 6/2019, с. 53- 57

СИСТЕМЫ БУРОВЫХ РАСТВОРОВ ДЛЯ РАЗЛИЧНЫХ ГЕОЛОГО-ТЕХНИЧЕСКИХ УСЛОВИЙ СТРОИТЕЛЬСТВА НЕФТЕГАЗОВЫХ СКВАЖИН

Полищученко В.П., Ноздря В.И., АО «НПО Полицелл»

География работ с использованием материалов и технологических решений АО «НПО «Полицелл» достаточно широка и зачастую сопряжена с сервисным сопровождением компании ООО «Сервисный центр СБМ». Широкая география работ и как следствие большой диапазон горно- геологических условий применения технологий и материалов для строительства нефтегазовых скважин.

Линейка буровых растворов производства АО «НПО «Полицелл» включают в себя, как системы на водной основе, так и безводной. Базовые на водной основе представлены классическими: глинистые, полимерные, лигносульфонатные, акриловые, полисахаридные, утяжеленные.

Ингибирующие системы на водной представлены: гликолиевые-Полиэколь ВМ; силикат-спиртовые- Полиэконал Кварц; аминные-Полиаминал; минерализованные – Полиэколь ХК.

Высокоэффективные системы представлены: прямой эмульсией -Полидирект; азрированне-ПолиТЩР; высокотемпературные-Полиформ; спиртовые Полиэконал Вассер.

Растворы на безводной основе представлены базовой обратной эмульсией на углеводородной основе Полиэмульсан; экологически ориентированной системой на основе эфиров растительных жирных кислот Полиэконал-Флора. Высокоэффективная система на безводной основе представлена Полибур Турбо.

Полиэмульсан-обратная эмульсия (РУО). Основа раствора минеральное масло, в зависимости от требуемых условий используется с кинематической вязкостью 3 или 4 сСт. Температурой вспышки 90-100°C и анилиновой точкой 70-80°C. Дисперсионная фаза рассол CaCl₂ или NaCl. Система универсальная и подходит для бурения самых сложных горно-геологических условий: глинистых терригенных, солевых хемогенных, скважин со сложным профилем, протяженными горизонтальными участками, наличием в разрезе неустойчивых осыпавшихся пород, с рисками дифференциальных прихватов и агрессией кислых газов. Широкий диапазон применения по температуре продуктивного пласта от 12°C до 160°C. Достигаемая плотность от 0,95 г/см³ до 2,25 г/см³. С 2013-2023г на системе Полиэмульсан построено свыше 500 горизонтальных эксплуатационных и разведочных скважин как в Западной, так и Восточной Сибири, в том числе с высоким отходом от вертикали (ERD на Южно Русском месторождении) и высокой механической скоростью по двух колонной конструкции Приобском месторождения.

Полиэконал Флора-множественная эмульсия устойчивая к подавляющему большинству загрязнений. Основа раствора – эфиры растительных жирных кислот, подвергается практически полной биодеструкции при переработке шлама, делая его 4го класса опасности. Дисперсионная фаза не содержит свободной минерализованной воды, представлена многоатомными спиртами. Экологичность-отличительная особенность системы, переработка отходов бурения может производиться методом отверждения, без установки отжига, путем получения «почвогрунта». Система подходит для бурения глинистых терригенных, так и солевых хемогенных пород. Температурный диапазон применения в продуктивных пластах от +12°C до +85°C. Плотность используемого бурового раствора достигается от 0,95 до 1,75 г/см³ С 2016 по 2020 на Чаяндинском месторождении с использованием Полиэконал Флора построено свыше 200 эксплуатационных и разведочных скважин с использованием технологии полного рециклинга раствора.

Полибур Турбо -структурированная множественная эмульсия, не содержит воды Основа раствора альфаолефины, пентамеры пропилена, изопарофины. Дисперсная фаза не содержит свободной и минерализованной воды и представлена многоатомными спиртами. Обеспечивает минимальную раствора от 0,85 г/см³, утяжеляется до 1,75 г/см³. Система обеспечивает номинальный безкавернозный диаметр ствола скважины и высокое качество

вскрытия продуктивных горизонтов. Восстановление проницаемости различных типов коллекторов аналогично значениям для РУО, подтверждено исследованиями на керне. Поставляется в кубовых ёмкостях готовом к применению. Подходит для бурения глинистых терригенных, так и солевых хемогенных пород. Температурный диапазон применения от -40°C до $+120^{\circ}\text{C}$. В настоящее время построено порядка 100 эксплуатационных скважин на Ковыктинском и Хандинском лицензионных участках.

Полибур ТЦР- аэрированная водная система, стабилизированная реагентом ПолиТРЩ. Волокнистая структура реагента стабилизирует мелкодисперсную воздушную пену, обеспечивает ее прокачиваемость и снижает вероятность поглощения. Предназначен для бурения интервалов с высокой вероятностью поглощений, с низким коэффициентом аномальности. Применяется в надсолевом комплексе, пресная система с плотностью $0,85-1,02 \text{ г/см}^3$, в солевом комплексе, минерализованная система с плотностью $1,10-1,15 \text{ г/см}^3$. Применение данной системы позволило существенно снизить объемы поглощения и тем самым сократить кроки строительства скважин в сравнении со скважинами, где данная система не была использована. С 2016 г и по настоящее время с использованием ПолиТЦР построено порядка 100 эксплуатационных скважин на Ковыктинском и Хандинском лицензионных участках и других месторождениях Восточной Сибири.

Полиформ - монофазная композицию эфиров лигносульфоновых кислот и многоатомных спиртов, образующих пространственно структурированную сетку с макромолекулами полисахаридов. Отличается устойчивостью к высокой минерализации, солям поливалентных ионов (до 5% CaCl_2), гипсам, ангидридам, к загрязнению цементом, отличается высокой термостойкостью до $+160^{\circ}\text{C}$, низкой забойной фильтрацией ($<10 \text{ мл}$), устойчива к агрессии кислых газов (H_2S , CO_2) и высокому содержанию твердой фазы, (плотность от $1,15-2,10 \text{ г/см}^3$), а также к высокому содержанию глинистого шлама, что отличает систему высокой ингибирующей способностью. С 2018-2020 на Астраханском ГКМ с применением системы Полиформ построено 5 эксплуатационных скважин. Получено увеличение механической скорости проходки, сокращение объемов наработки бурового раствора, снижение коэффициента кавернозности по скважинам.

Полиэколь ВМ - гликолевая пресная система с регулируемой температурой помутнения, что регулируется концентрацией окиси этилена. Диапазон используемых плотностей аналогичен таковым для пресных полимер-глинистых систем. Переход на данную систему с полимер-глинистой позволил на Ямбургском НГКМ после строительства порядка 50 эксплуатационных скважин отметить улучшение качества вскрытия продуктивных пластов на 36%, на 16% снизить объем приготовления бурового раствора, существенно улучшить качество крепления скважин.

Полиэколь ХК- Псевдопластичная хлоркалиевая система с гликолями в качестве органического ингибитора. Используется для бурения интервалов под эксплуатационные колонны и хвостовиков. Диапазон плотностей от $1,05$ до $1,45 \text{ г/см}^3$ и температуры продуктивного пласта до 110°C . Использование данной системы в интервале эксплуатационной колонны позволило существенно снизить непроизводительное время на Уренгойском НГКМ.

Полиэконал Вассер - спиртовая высоко ингибированная система, экологически безопасный пресный раствор 4 класса опасности, не содержит минеральных солей. Отвечает требованиям бурения протяженных горизонтальных участков, бурения в водо-природоохраннх зонах, размещения отходов бурения в подземных резервуарах, термостойкости (до 150°C), вскрытия продуктивных пластов (Квп составляет 93%), устойчива к биодеструкции и-углекислотной агрессии. В настоящее время система применяется при строительстве горизонтальных скважин на Харасавэйском НГКМ в интервалах бурения под промежуточную колонну и хвостовика. Пробурено порядка 20 скважин на пласты ТП₁₀, ТП₆₋₈, ТП₅ с протяженными горизонтальными участками. После бурения хвостовика раствор переводится для бурения интервала под промежуточную колонну последующей скважины. Отходы бурения размещаются в подземных резервуарах, построенных для этой цели в зоне многолетних мерзлых пород.

Полиаминал- безглинистая биополимерная система с аминным ингибитором, не содержит ионов калия, минимальное содержание хлорид ионов. Отвечает особым требованиям по проводимости бурового раствора для извлечения геологической информации, а также требованиям бурения горизонтальных стволов. Это высокие ингибирующие свойства, псевдопластичная модель течения, высокие противоприхватные свойства, содержание ($\text{CaCO}_3 > 120 \text{ кг/м}^3$), ВНСС > 30000 , Фильтрация $< 5 \text{ мл}$. С 2019 по 2020 с использованием раствора Полиаминол на Русском месторождении построено порядка 40 скважин на пласты ПК 1-7 с протяженными горизонтальными участками до 1200м.

Полиэконол Директ -прямая эмульсия. Основа раствора пресная вода или хлоркалиевая соленасыщенная, в зависимости от геологического разреза. Дисперсионная фаза углеводород 15-25% или эфиры растительных жирных кислот. Минимальная плотность для соленасыщенной $1,05 \text{ г/см}^3$, плотность пресной $0,95 \text{ г/см}^3$ утяжеляется до $1,75 \text{ г/см}^3$ Термостойкость в статических условиях 110°C для пресной и 85°C соленасыщенной. В настоящее время Полиэконол Директ находится в стадии подготовки к проведению опытно промысловых испытаний.

Полиэконол Кварц -силикат-спиртовая недиспергирующая система для бурения интервалов активных глин раннего катагенеза, с высокими механическими скоростями проходки. Диапазон применяемых плотностей $1,05-1,35 \text{ г/см}^3$ Обеспечивает ингибирование, инкапсуляцию шлама, предотвращает увеличение реологии. даже при высоком содержании шлама Система применялась на Пунгинском ПХГ в интервале бурения под промежуточную и эксплуатационную колонны.

Таким образом, АО «НПО Полицелл» разрабатывает, производит, сопровождает широкую линейку материалов для строительства и ремонта скважин, систем буровых растворов для различных геологических условий, жидкостей закачивания и освоения. Компания обладает большим практическим опытом их применения, находится в постоянном контакте с процессом строительства скважины, постоянно в поиске новых креативных решений, и всегда готова к новым вызовам.

ПРИМЕНЕНИЕ ВЫСОКОМИНЕРАЛИЗОВАННОГО БУРОВОГО РАСТВОРА С МОДИФИЦИРОВАННЫМ КРАХМАЛОМ В СЛОЖНЫХ ГОРНО-ГЕОЛОГИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ

*Ахметзянов Ратмир Рифович, кандидат технических наук, заведующий лабораторией вскрытия залежей сложного строения научно-исследовательского отдела бурения Тюменского отделения «СургутНИПИнефть» ПАО «Сургутнефтегаз». 625003 Тюменская область, г.Тюмень, ул.Розы Люксембург, 12, корпус 7
Tonipi-ext@surgutneftegas.ru*

Введение в промышленную разработку новых месторождений нефти и газа имеет стратегическое значение. При бурении эксплуатационных скважин, особенно с горизонтальным окончанием, на новых площадях ожидаются различные сложности, такие как, например, посадки и затяжки компоновки низа бурильной колонны и обсадной колонны, связанные с неполным удалением выбуренной породы с забоя, потерей устойчивости стенок скважины из-за гидратации и диспергирования глинистых пород; поглощения бурового раствора из-за превышения градиента гидравлического разрыва пласта, наличия тектонических трещин и разломов; изменение параметров бурового раствора и др. Для обеспечения неосложненной, безопасной проводки ствола, качественного первичного вскрытия продуктивных пластов и успешного заканчивания скважины в целом требуется тщательная проработка проектных решений, в первую очередь – выбор эффективного бурового раствора.

Для решения этих задач в Восточной Сибири применяется бинарный солевой биополимерный буровой раствор с бишофитом и модифицированным крахмалом (таблица 1), разработанный в Тюменском отделении «СургутНИПИнефть», о чем докладывалось на конференции в 2018 году. Получен патент «Способ бурения и первичного вскрытия продуктивных пластов» RU №2753910 С1. Буровой раствор характеризуется высокой минерализацией, сопоставимой с минерализацией пластовых вод, повышенной вязкостью фильтра, низким показателем фильтрации, способностью создавать качественный кольматационный экран, хорошими структурно-механическими и реологическими показателями (таблица 2).

Таблица 1. Состав бурового раствора и расход реагентов и материалов

Химический реагент (материал)	Удельный расход химических реагентов и материалов, кг/м ³	
	при бурении до пласта	порция на замещение при вскрытии пласта
каустическая и/или кальцинированная сода	0,3–1,3	
хлорид натрия	100,0–250,0	220,0–250,0
пеногаситель	0,1–0,5	
бишофит	80,0–100,0	100,0–120,0
крахмал модифицированный	8,0–10,0	10,0–12,0
ксантановый биополимер	1,0–3,0	2,0–4,0
кольматант карбонат кальция	0	от 30,0
смазочная добавка	0,5–2,0	3,0–6,0

Таблица 2. Некоторые параметры бурового раствора

Параметры	Значения при бурении из-под кондуктора до пласта	Значения при первичном вскрытии продуктивного пласта
плотность (ρ), кг/м ³ , не менее	1150	1180
условная вязкость (УВ), с, не менее	18	25
фильтрация, см ³ /30 мин (стандарт АНИ), не более	8	5
статическое напряжение сдвига (СНС), дПа, не менее: - за 10 с - за 10 мин	15 16	
динамическое напряжение сдвига (ДНС), дПа	не регламентировано	не менее 65
водородный показатель (рН)	7–9	
динамическая вязкость фильтрата, мПа·с	2,26	

При разработке рецептуры бурового раствора установлено синергетическое взаимодействие водного раствора солей – хлоридов натрия и магния (бишофит) с одной стороны и модифицированного крахмала с ксантановым биополимером с другой, в направлении снижения показателя фильтрации и повышения реологических параметров бурового раствора. При этом расход модифицированного крахмала для обеспечения необходимых параметров ниже чем в известных рецептурах биополимерных минерализованных буровых растворов.

Подбор водного раствора солей осуществлялся согласно собственной оригинальной методике, в основе которой были лабораторные эксперименты по физическому моделированию осмотических и капиллярных процессов в системе «скважина – пласт» (рисунки 1 и 2), результаты которых подтверждались и другими видами экспериментальных работ, в частности – фильтрационными экспериментами в термобарических условиях. Таким образом был обоснован состав водного раствора солей с наименьшей проникающей способностью в продуктивный коллектор месторождений Восточной Сибири.

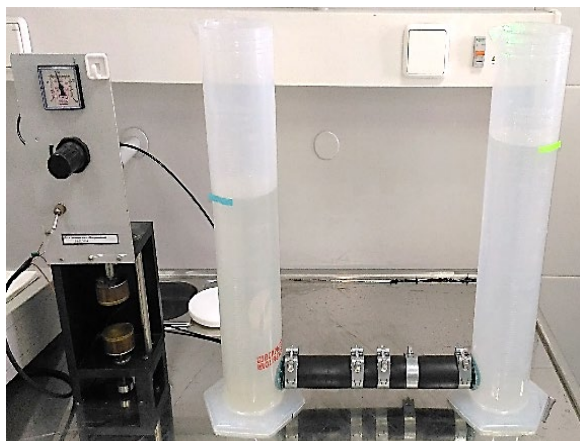


Рис 1. Экспериментальный прибор

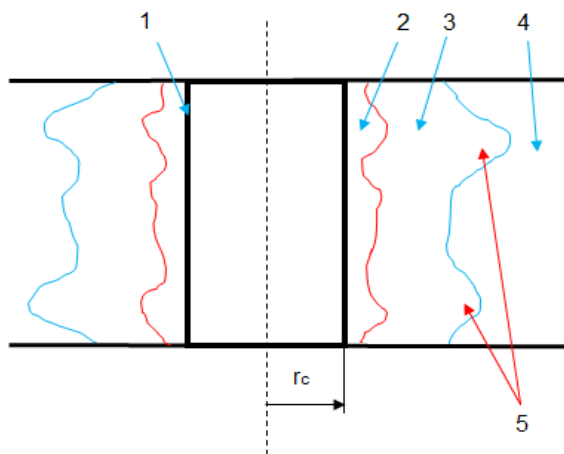


Рис 2. Схема ПЗП:

- 1 – стенка ствола скважины; 2 – область кольматации;
- 3 – область проникновения фильтрата;
- 4 – «чистый» пласт; 5 – моделируемая область

С начала промышленного внедрения пробурено порядка 70 скважин, большей частью нового Ленского месторождения (терригенный пласт бюкской свиты), включая скважины с горизонтальным окончанием до 200 м по пласту.

В рамках опытно-промышленной разработки Верхнепеледуйского месторождения выполнено бурение первой, в своем роде уникальной скважины №ХХ02Гр с горизонтальным окончанием длиной 700 м (карбонатный пласт успунской свиты). Для бурения интервала 880–1960 м под эксплуатационную колонну (каменная соль, доломиты, частично аргиллиты и ангидрит) и открытого ствола 1960–2660 м (доломиты) был выбран бинарный солевой биополимерный буровой раствор с бишофитом и модифицированным крахмалом. Бурение было выполнено в первом квартале 2023 года.

Опыт применения бурового раствора на скважине №ХХ02Гр отличался от практики бурения скважин с горизонтальными участками обычной длины 100–200 м. Во всем интервале бурения под открытый ствол фиксировались повышенные показания газоаналитической аппаратуры – до 6,5 %. Одновременно с этим отмечалось агрессивное влияние высокоминерализованных пластовых вод и, предположительно, состава пород, что выразилось в низком значении параметра рН, порядка 6, и, соответственно, необходимости повышенной концентрации модифицированного крахмала до 14 кг/м³ для поддержания показателя фильтрации, в пределах 5–7 см³/30 мин, и периодической обработки водным раствором каустической соды (таблица 3).

Таблица 3. Фактические параметры бурового раствора при окончании бурения интервала открытого ствола

Параметры	Значения
плотность (ρ), кг/м ³	1270
условная вязкость (УВ), с	35
фильтрация, см ³ /30 мин (стандарт АНИ)	7
статическое напряжение сдвига (СНС), дПа, - за 10 с - за 10 мин	33 41
динамическое напряжение сдвига (ДНС), дПа	71
водородный показатель (рН)	6
пластическая вязкость, мПа·с	14

При проводке ствола скважины в части применения бурового раствора были решены взаимно противоположные задачи:

- поддержание повышенной реологии (вязкости) для качественной очистки ствола скважины ограничивалось недопущением создания условий для удержания и накопления в структуре бурового раствора пузырьков газа, поступающих из продуктивного пласта;

- поддержание расчетной реологии и низкого показателя фильтрации в условиях агрессивной среды, а также недопущение чрезмерного роста плотности и показателя фильтрации из-за применения двухступенчатой системы очистки, ограничивались требованиями природоохранного законодательства в части обращения с буровым раствором и стремлением к экономии химических реагентов.

В результате пробурена первая эксплуатационная скважина с горизонтальным окончанием длиной 700 м на Верхнепеледуйском месторождении. В процессе бурения были решены как ожидающиеся, так и вновь выявленные вызовы. Подбор модифицированного крахмала повышенной устойчивости к агрессивному воздействию определен как перспективное направление усовершенствования бурового раствора. Полученный опыт и соответствующие мероприятия позволяют планировать бурение скважин в сложных горно-геологических условиях с длиной горизонтального участка и более 700 м.

ПОЛИФОРМ – ВОДНЫЙ БУРОВОЙ РАСТВОР ДЛЯ БУРЕНИЯ В УСЛОВИЯХ СЕРОВОДОРОДНОЙ АГРЕССИИ

*Ноздря В.И., к.г.-м.н., Полищученко В.П., к.х.н., Выродов В.С., Арутюнова Е.А.,
Головашкин А.В., Яровенко О.И., Смирнов М.Е.*

АО «НПО «Полицелл», 600020, г.Владимир, ул.Линейная, 3, Россия,

MAIL@NPO-POLYCELL.RU

Прикаспийская впадина занимает обширную территорию Восточно - Европейской платформы и относится к числу важнейших нефтегазоносных регионов с многокомпонентным составом пластовых флюидов, содержащих наряду с углеводородными и значительное количество неуглеводородных компонентов (сероводород и двуокись углерода).

Освоение нефтегазоносных месторождений в подсолевых карбонатных отложениях Прикаспийской впадины характеризуется сложными горно-геологическими и термобарическими условиями. В результате этого, в процессе разработки новых сероводородсодержащих месторождений, следует учитывать требования к применяемым технологиям, а также совершенствованию состава и свойств, применяемых экономически эффективных буровых растворов, обеспечивающих недопущение возникновения негативного влияния на окружающую среду.

С учётом требований в области охраны окружающей среды в лаборатории буровых растворов ООО «НПК «Спецбурматериалы» была оптимизирована система экологичного бурового раствора «Полиформ», разработанного в АО «НПО «Полицелл».

Система бурового раствора «Полиформ» включает в себя концентрат и полимерную (водную) часть. Концентрат состоит из сульфопроизводных лигнина, солей, спиртов, смазочных и модифицирующих компонентов и поставляется на скважину в готовом виде.

Полимерная (водная) часть содержит традиционные реагенты (структурообразователь и понизитель фильтрации), позволяющие, при необходимости, регулировать реологические и фильтрационные свойства промывочной жидкости, и готовится на скважине. Рекомендуемое соотношение концентрата с полимерной водной частью составляет 25/75. Для увеличения плотности бурового раствора «Полиформ» возможно применение мраморных и баритовых утяжелителей.

Буровой раствор «Полиформ» является экологически безопасной, нетоксичной, пожаровзрывобезопасной системой. По воздействию на организм человека (параметрам токсикометрии) относится к классу малоопасных соединений.

Цель оптимизации системы бурового раствора «Полиформ» – это получение высокоингибированной промывочной жидкости, предназначенной для бурения нефтяных и газовых скважин в регионах с высокоактивными глинами и солевыми пропластками в условиях высоких температур, в том числе на Астраханском газоконденсатном месторождении (АГКМ). На начальном этапе бурения буровой раствор «Полиформ» должен иметь плотность 1,18 г/см³, на конечном этапе бурения – плотность 2,0 г/см³, при этом сохранять оптимальные реологические и фильтрационные характеристики, удовлетворяющие требованиям для каждого интервала.

**Лабораторные исследования бурового раствора «Полиформ»
для условий бурения скважин Астраханского ГКМ**

1. Изучение влияния мраморного утяжелителя 1-40 мкм на реологические параметры бурового раствора

Результаты по утяжелению представлены в таблице 1. Таким образом, при утяжелении бурового раствора мраморным утяжелителем отмечено незначительное увеличение пластической вязкости с сохранением низких показателей фильтрации.

2. Имитация «нагрузки» бурового раствора выбуренной породой

Для имитации насыщения бурового раствора выбуренной породой использовали глинистый шлам (6% на объем раствора). Реологические и фильтрационные параметры бурового раствора представлены в таблице 1.

3. Имитация рапопроявления

Тест заключался в определении реологических и фильтрационных параметров бурового раствора после добавления галита до «насыщения» (23% на объем жидкости) в целях имитации загрязнения бурового раствора минерализованной водой. Результаты оценки приведены в таблице 1. Исходя из полученных данных, можно сделать вывод о слабом влиянии хлористого натрия при попадании его в систему раствора, т.к. реологические параметры увеличились несущественно.

4. Изучение влияния баритового утяжелителя на реологические параметры бурового раствора

Была проведена оценка влияния барита на свойства бурового раствора. Результаты по утяжелению представлены в таблице 1.

Таблица 1. Технологические параметры бурового раствора «Полиформ» для каждого интервала бурения скважин Астраханского ГКМ

Наименование параметра	Т замера, °С	Плотность, г/см ³	Ф LPLT, см ³ /30мин	Ф НРПТ, см ³ /30мин	Угол закручивания пружины ротационного вискозиметра, об/мин		PV, мПа·с	ДНС, дПа	СНС _{1/10} мин, дПа
					600	300			
ПОЛИФОРМ (25/75)	23	1,1	-	-	74	48	26	105	19/24
+ мрамор	23	1,20	0,8	-	85	55	30	120	21/25
+глинистый шлам	23	1,23	0,8	-	116	73	43	144	23/29
+ галит	50	1,3	-	1,6	68	40	33	96	18/23
+ барит	50	2	-	3	136	86	48	172	52/81
	85	2	-	4	125	75	48	129	48/76,5

5. Тестирование реологических и фильтрационных свойств бурового раствора до и после термостатирования

Буровой раствор подвергался термостатированию в вальцовой печи при 105°С в течение 16 часов. После вскрытия ячеек термостарения расслоения бурового раствора не наблюдалось. Реологические характеристики и фильтратоотдача бурового раствора практически не изменились, что свидетельствует о высокой термостабильности бурового раствора. Технологические параметры бурового раствора до и после термостатирования представлены в таблице 2.

Таблица 2. Технологические параметры бурового раствора «Полиформ» до и после термостатирования

Наименование параметра	Т замера, °С	Плотность, г/см ³	Фильтрация НРПТ	Угол закручивания пружины ротационного вискозиметра, об/мин		PV, мПа*с	ДНС, дПа	СНС _{1/10} мин, дПа
				600	300			
До термостарения	49	2,0	4,0	121	76,5	44,5	153	48/88
После термостарения	49	2,0	6,4	117	68	49	91	57/67

* Фильтрация НРПТ определялась при температуре 105 °С и давлении 600 psi.

6. Исследование бурового раствора на тестере линейного набухания (LSM) на образцах глинистого керна

Установлено, что максимальное увеличение глинистого образца в среде бурового раствора «Полиформ» за 24 часа составило 7,5 %, что указывает на беспрецедентно высокую ингибирующую активность «Полиформ», аналогичную РУО [1].

7. Исследование сохранения устойчивости ствола скважины и предотвращения обвалообразования при бурении скважины

Эксперимент проводили при выдержке прессованных цилиндрических образцов усредненного глинистого бурового шлама в буровом растворе «Полиформ» в динамическом режиме при скорости вращения 1000±50 об/мин в течение 2-х часов, что является модельной интерпретацией разрушения стенок скважин. Далее определялась влажность образцов и потери в массе в расчете на сухой шлам. Результаты представлены в табл. 3.

Таблица 3. Результаты ингибирования раствором «Полиформ» образцов бурового шлама

Наименование	Масса исходная, г	Масса конечная, г	Влажность исходная, %	Влажность конечная, %	Потери по сухому, %
«Полиформ»	20,00	25,81	9,00	24,94	-5,34

Увеличение массы прессованного цилиндрического образца свидетельствует о создании на поверхности образца плотной фильтрационной корки, усиливающей ингибирующий эффект бурового раствора. Буровой раствор «Полиформ» прошел испытания на устойчивость стенок скважины в течение 6 часов инкубации, столбик сохранился.

Учитывая полученные данные в ходе исследования, отмечено, что у бурового раствора «Полиформ» достигнуты оптимальные характеристики, что свидетельствует о возможности его использования на всех интервалах бурения скважины, модифицируя регуляторами реологии и фильтрации, а также утяжелителями с учетом требуемых плотностей промывочной жидкости на последующих интервалах. Помимо этого, при эффективной работе системы очистки допускается повторное использование бурового раствора «Полиформ» на последующих скважинах.

Так, начиная с 2018 года, система бурового раствора «Полиформ» успешно используется при бурении скважин Астраханского ГКМ, в юго-западной части Прикаспийской впадины (Прикаспийская НПП), в 60-ти км к северо-востоку от города Астрахань (скв. №6611, №9917, № 628, № 934). Бурение на АГКМ осуществляется в сложных горно-геологических условиях, для которых характерны перемежающиеся пласты с аномально высокими и низкими пластовыми давлениями (АВПД и АНПД), а также мощные толщи соленосных пород (700 - 1200 метров). При этом сказывается воздействие и ряда иных

природных факторов: присутствие в породах-коллекторах пластовых флюидов с высоким содержанием агрессивных кислых компонентов - сероводорода H₂S (до 30%) и углекислого газа CO₂ (до 20%), высокое начальное пластовое давление в основном продуктивном горизонте (до 62 МПа) при повышенной пластовой температуре (до 110 °С).

Специально подобранная рецептура бурового раствора «Полиформ», обладающая повышенной нейтрализующей способностью и устойчивостью к воздействию сероводорода, позволила обеспечить безопасность буровых работ в условиях сероводородной агрессии, предупредить аварии и осложнения, возникавшие из-за наличия сероводорода в пластовых флюидах.

Использование системы бурового раствора «Полиформ» при бурении скважин АГКМ позволило снизить количество прихватов и сальникообразований благодаря высоким ингибирующим свойствам, было получено снижение расхода химических реагентов и увеличение механической скорости бурения. Необходимо отметить высокий потенциал применения бурового раствора «Полиформ» в сложных горно-геологических условиях, включая зоны АВПД.

Полученные результаты применения бурового раствора «Полиформ» при бурении скважин АГКМ позволяют отметить ряд преимуществ по сравнению с другими промывочными жидкостями, применяемых ранее на аналогичных интервалах скважин месторождения [3].

Система бурового раствора «Полиформ» является перспективной разработкой для экологически безопасного бурения, как на море, так и на суше, которую возможно применять при бурении нефтяных и газовых скважин в регионах с высокоактивными глинами и солевыми пропластками, а также в условиях сероводородной агрессии и высоких температур.

Данная система подвержена относительно быстрому биологическому разложению и отработанный буровой раствор может быть использован в качестве удобрения для почвы.

Использование разработанной системы бурового раствора «Полиформ» позволяет получить следующие конкурентные преимущества:

- Сохранность коллекторских свойств продуктивных пластов на уровне первоначальных;
- снижение объема наработки раствора и эффективность контроля его структурно-реологических параметров;
- обеспечение оптимальных гидравлических параметров промывки скважин для достижения высоких механических скоростей бурения в глинисто-аргиллитовых разрезах;
- повышение качества крепления обсадных колонн в интервалах слабосцементированных глинисто-песчаных породах;
- полную индифферентность к полиминеральной агрессии и растворению хемогенных пород;
- высокую степень очистки раствора стандартным оборудованием и возможность повторного использования раствора;
- устойчивость к агрессии кислых газов;
- экологичность и безопасность для персонала (простота утилизации).

Литература

1. Внедрение экологичных структурированных гидрогелевых буровых растворов на основе растительного сырья / В. И. Ноздря [и др.] // Бурение и нефть. — 2017. — №. 10. — С. 36–41.
2. Федеральные нормы и правила в области промышленной безопасности «Правила безопасности в нефтяной и газовой промышленности». Серия 08. Выпуск 19. — 2-е изд., испр. и доп. — М.: Закрытое акционерное общество «Научно-технический центр исследований проблем промышленной безопасности», 2015. — 316 с.
3. Практический опыт использования и перспективы применения экологически безопасной системы бурового раствора «Полиформ» в Астраханском регионе / В. И. Ноздря [и др.] // Нефть. Газ. Новации. — 2018. — №. 6. — С. 24–27

СИСТЕМА БУРОВОГО РАСТВОРА «ПОЛИЭКОНОЛ-ВАССЕР». ОПЫТ ПРИМЕНЕНИЯ НА ХАРАСАВЕЙСКОМ НГКМ

*Ноздря В.И., к.г.-м.н., Яровенко О.И., Смирнов М.Е., Клочков Е.С., Кривцов И.В.
АО «НПО «Полицелл»*

«Полиэконал-Вассер» – концентрат для приготовления высокоингибированной системы бурового раствора предназначенной для проводки стволов номинального диаметра в активных глинах и аргиллитах, в терригенных и хемогенных разрезах в условиях переменного порового давления высоких температур и аномально высоких пластовых давлений.

Концентрат представляет собой жидкость от коричневого до черного цвета, состоящую из гликолей, анионных полимеров природного происхождения и органических аминов.

Преимущества системы «Полиэконал Вассер»:

- Отличительной особенностью бурового раствора является его высокая степень ингибирования набухания глинистых материалов, что позволяет снизить риски осложнений при строительстве наклонно-направленных и горизонтальных участков в интервалах залегания коллоидных глин. Высокое качество очистки ствола скважины обеспечивает увеличение механической скорости бурения.

- В составе концентрата «Полиэконал-Вассер» содержатся только термостойкие компоненты, реагент выдерживает испытание прогревом при 120 °С без значительного изменения технических свойств.

- Отличительной особенностью реагента является низкая температура потери текучести: реагент остается текучим при температуре ниже минус 30°С.

- Реагент не содержит нефтепродуктов.

- В составе концентрата бурового раствора Полиэконал-Вассер отсутствует коллоидная фаза, в связи с этим снижается возможность наработки глинистой фазы и образования непроницаемой трудноудаляемой фильтрационной корки. Минимизация опасности прихвата.

- Способствует качественному креплению скважины, имеет низкое значение показателя фильтрации.

- В составе концентрата бурового раствора «Полиэконал-Вассер» применяются только материалы, приготовленные из сырья природного происхождения.

Проведено тестирование реагента «Полиэконал-Вассер» на тестере линейного набухания в течении 24 часов. Тестирование проводилось в сравнении с растворами на углеводородной основе (РУО) и на водной основе (РВО). Исходя из полученных данных, можно сделать вывод: система бурового раствора Полиэконал Вассер по своим ингибирующим свойствам незначительно уступает углеводородным системам.

Проведены фильтрационные эксперименты на моделях продуктивных отложений Харасавэйского ГКМ. На подготовительном этапе проведения работ были измерены фильтрационно-ёмкостные свойства горной породы в атмосферных условиях и создана остаточная водонасыщенность методом полупроницаемой мембраны. Была измерена начальная проницаемость по газу (азоту) в термобарических условиях. В результате проведенных фильтрационных испытаний установлена связь коэффициента восстановления проницаемости при моделировании воздействия бурового раствора на породу-коллектор от давления продувки модели газом. Данные измерений приведены в таблице.

Система бурового раствора «Полиэконал Вассер» успешно применяется при строительстве эксплуатационных скважин Харасавэйского месторождения.

За период с 27.05.22 по 31.05.23 было пробурено 22 наклонно- направленных и горизонтальных скважины на ХГКМ. Скважины имели разные профили, разную глубину по вертикали и по стволу, разные целевые пласты.

Общее количество пробуренным метров с применением данной системы БР - 27 438,24.

На всех скважинах интервалы технических колонн пробурены успешно, проведены полные комплексы геофизических исследований, обсадные колонны спущены до забоя без осложнений.

Интервал эксплуатационного хвостовика представляет собой протяженный участок, при бурении которого происходит вскрытие Яронгской свиты, склонной к обвалообразованиям, сужениям, кавернообразованиям. Применение системы Полиэконал Вассер позволило осуществлять строительство данной секции без осложнений.

Рабочий БР готовится разбавлением концентрата «Полиэконал-Вассер» технической водой и вводом специальных модифицирующих добавок. Рецепт раствора при строительстве скважин Харасавейского НГКМ: Техническая вода, концентрат «Полиэконал-Вассер», биополимер, ПАЦ, смазочная добавка СМЭГ-5, утяжелитель.

Рекомендуемое содержание концентрата «Полиэконал-Вассер»: 310-430 килограмм на куб раствора.

По статистике пробуренных скважин применение системы бурового раствора Полиэконал Вассер позволило сократить время СПО (с плановых 45,5 часов до 27,5 часов в среднем) и проработок ствола.

Применение системы Полиэконал Вассер позволяет переводить буровой раствор с интервала на интервал, а также на последующую скважину без потери стабильности и отклонений параметров.

Время проведения технологических операций на скважинах с применением системы БР Полиэконал Вассер меньше времени, предусмотренного проектными решениями и программой бурения.

Система БР зарекомендовала себя стабильной, легко регулируемой. Высокая ингибирующая способность раствора позволяет поддерживать параметры в широком диапазоне требований, даже в условиях не всегда эффективной работы оборудования по очистке БР. Стабильность реологических параметров и низкие фильтрационные характеристики позволяют производить углубление даже в интервалах, представленных сложным геологическим разрезом.

ПРИМЕНЕНИЕ ПРЯМОЙ ЭМУЛЬСИИ ДЛЯ ПРОМЫВКИ СКВАЖИНЫ С ЦЕЛЬЮ ПРЕДОТВРАЩЕНИЯ ОСЛОЖНЕНИЙ ПРИ БУРЕНИИ

Нечаева Ольга Александровна – к.т.н., доцент кафедры «Бурение нефтяных и газовых скважин», 89879842077, e-mail: nechaevaoa@gmail.com

Бойко Виктория Алексеевна – магистрант кафедры «Бурение нефтяных и газовых скважин», 89637758020, e-mail: boykoviktoria@bk.ru

При проводке пологих и горизонтальных скважин в зависимости от геолого-технологических условий могут использоваться различные типы буровых растворов. Особенного внимания требуют интервалы неустойчивых пород, для бурения которых промывочная жидкость должна обладать определенными свойствами. Традиционные растворы на водной основе малоэффективны для применения в подобных осложненных условиях, в то время как применение эмульсионного бурового раствора типа вода в масле (в/м) позволяет минимизировать риски осложнений.

Однако, в некоторых случаях применение растворов на углеводородной основе невозможно по причине ряда недостатков - высокая экологическая агрессивность компонентов системы, сложность регулирования реологических параметров при загрязнении пластовыми водами и наработкой шлама. В свою очередь растворы на водной основе более экологичны, имеют более управляемые реологические параметры, менее зависимые от температуры, однако обладают более низкими смазывающими и ингибирующими свойствами, что может привести к большому количеству осложнений при бурении.

Еще одним возможным типом раствора для работ в подобных условиях может быть раствор типа масло в воде (м/в). Подобная система описана в работе [1], по результатам лабораторных и полевых испытаний представлена рецептура стабильной эмульсии 1-ого типа, включающая в себя насыщенную ионами хлора водную фазу. Для определения возможности применения в полевых условиях авторы работы провели пилотные тестирования на стабильность системы на основе различных эмульгаторов. Также в работе [2] отмечены успешные полевые испытания раствора прямой эмульсии в Пермском бассейне (Северная Америка).

Эмульсия представляет собой смесь двух взаимно нерастворимых жидкостей, в которых одна является дисперсионной средой, другая дисперсной фазой. Однако, без специальных стабилизаторов эмульсий (эмульгаторов) такая система быстро разделяется на фазы.

Определение принадлежности эмульсии к 1 (прямые-м/в) или 2 (обратные-в/м) типу определяется не только процентным соотношением углеводородной и водной частей, но и типом эмульгатора, использованным для формирования устойчивой системы.

На Рисунке 1 представлены системы различных типов, в которых в качестве водной фазы использовалась водопроводная вода (розовый цвет), а углеводородная фаза представлена дизельным топливом



а)

Не эмульсия (50/50)

ES = не определяется



б)

Прямая эмульсия 30/70

ES = 1 В



в)

Обратная эмульсия 70/30

ES = 205 В

Рис. 1. а) смесь без эмульгатора; б) прямая эмульсия; в) обратная эмульсия

На основании строения ПАВ образуется определенная ориентация молекулы и образуется мицелла. Гидрофильная головка (водорастворимая функциональная группа) ориентируется в сторону водной фазы, а липофильный хвост (маслорастворимая функциональная группа) в сторону углеводорода. На Рисунке 3 изображено строение стабилизированной эмульгатором эмульсии.

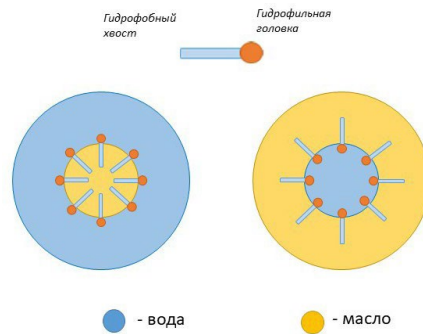


Рис. 2. Строение мицеллы: а) прямая эмульсия; б) обратная эмульсия.

Таким образом, при правильном подборе эмульгатора возможно получить стабильный эмульсионный раствор м/в, внешняя фаза которой будет представлена водной средой. Подобный тип раствора может стать эффективным аналогом раствора на углеводородной основе.

Первоначально подобные системы использовались для снижения плотности промысловой жидкости за счет добавления углеводородной фазы. Но при достижении стабильности, прямо эмульсионный буровой раствор имеет ряд преимуществ. При правильном подборе эмульгатора раствор может быть стабилен в широком диапазоне У/В соотношения от 95/5 до 50/50, что позволит управлять реологическими характеристиками раствора. Высокие смазывающие и ингибирующие свойства, низкая стоимость и экологичность позволяет конкурировать с традиционными буровыми растворами.

Лабораторные испытания

В работе [2] приведены исследования свойств бурового раствора типа м/в. Вымывание соленых толщ для увеличения глубины скважины приводит к риску большого количества осложнений, но использование пластовых вод ограничивается истощенными пластами из-за их высокой плотности. В таком случае использование прямой эмульсии с регулируемой плотностью и реологическими параметрами предлагается как решение.

Кроме того, в источниках отмечается высокая смазывающая способность, определяющаяся наличием углеводородной фазы. По исследованиям [2] коэффициент трения пластовых вод и образованном на них эмульсионном БР Пермского бассейна составил 0,29 и 0,08 ед, соответственно.

Определение стабильности свежего раствора прямой эмульсии может определяться различными лабораторными методами или их комплексом. Первичный тест на седиментационную устойчивость (устойчивость к расслоению) – тест на цилиндрах: система заливается в герметично закрывающийся цилиндр и помещается в необходимые температурные условия. Далее через интервалы времени визуально определяется стабильность системы, при разрушении эмульсии углеводородная фаза будет проявляться в верхней части цилиндра. Для сравнения различных типов эмульгаторов возможно определять время полного расслоения по % об. На шкале цилиндра. На Рисунке 4 видно расслоение системы прямой эмульсии при комнатной температуре. Стабильность составила от 16 до 18 часов до первого расслоения.

Кроме визуального метода, возможно проводить измерение электростабильности системы ES-метром. Стабильность менее 5 В указывает на структуру образовавшейся прямой эмульсии, а отслеживание показаний во времени о ее устойчивости к расслоению в статических условиях.

На основании литературного и патентного поиска были проведены лабораторные исследования для изучения свойств и параметров растворов на водной основе с использованием дизельного топлива в качестве углеводородной фазы и эмульгатора прямых эмульсий. Биополимерный раствор на водной основе содержит крахмал для регуляции фильтрационных свойств, минерализатор водной фазы и утяжелитель до плотности 1210 кг/м^3 .

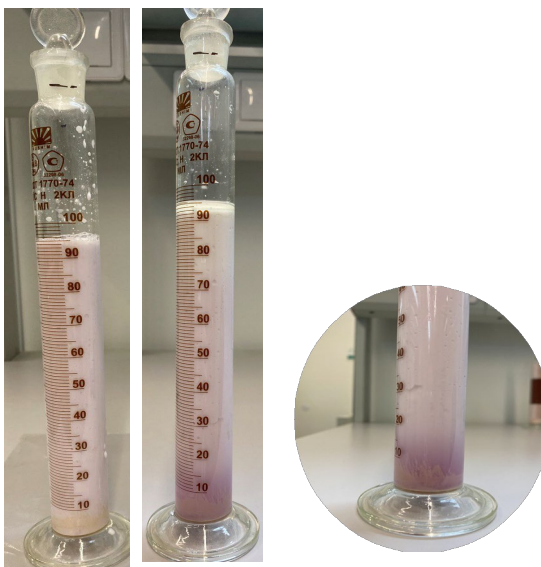
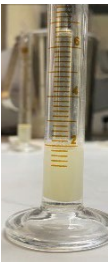

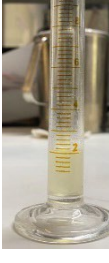

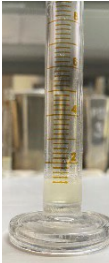

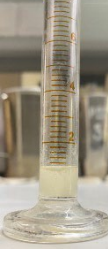





Рис. 3. Тест на устойчивость в цилиндре –прямая эмульсия:
а) свежеприготовленный; б) через 18 часов

Прямая эмульсия различных соотношений готовилась методом разбавления водного раствора. К водной фазе в виде биополимерного минерализованного раствора помимо эмульгатора прямой эмульсии добавлялось необходимое количество дизельного топлива для получения соотношения УВ от 10/90 до 40/60, перемешивание производилось на высокоскоростной мешалке 18000 об/мин в течение 5 минут. Отмечено сильное вспенивание раствора, которое определяется лабораторными условиями приготовления и, по опыту, не воспроизводится в полевых условиях [1].

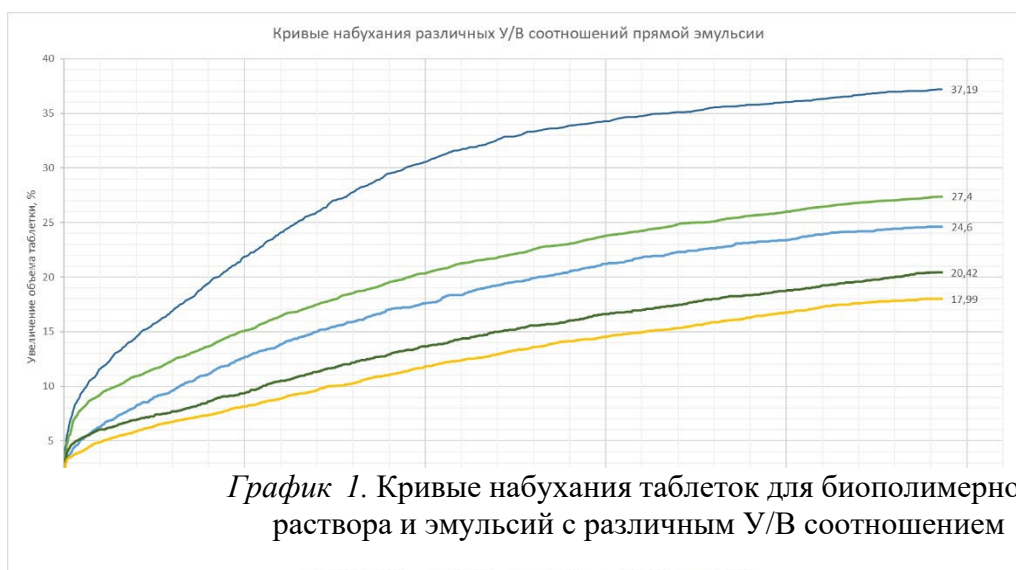
Важным параметром при выборе промывочной жидкости является показатель фильтрации. Параметр позволяет оценить количество и качество фильтрата, который будет уходить в пласт. Стоит отметить, что фильтрат в случае стабильной прямой эмульсии представлен самой эмульсией. В Таблице 1 представлены результаты показателя статической фильтрации АНИ для исследуемых растворов. Объем фильтрата существенно уменьшается с увеличением углеводородной фазы в растворе, что также может служить косвенным показателем стабильности эмульсии. Как результат низкого объема водоотдачи, формируется тонкая фильтрационная корка. Подобные характеристики способствуют качественному формированию тонкой плотной корки в скважине, предотвращая сужение ствола скважины. Сам же фильтрат, представленный, вероятнее всего, эмульсией, имеет низкое поверхностное натяжение на гидрофобной поверхности породы пласта не оказывает негативное влияние на фильтрационно-емкостные свойства (ФЕС) коллектора.

Таблица 1. Технологические параметры исследуемых растворов – продолжение

У/В соотношение	РВО	10/90	20/80	30/70	40/60
Фильтрация, мл/30 мин	2,1	2	1,2	1	0,3
Трение, ед	0,195	0,212	0,189	0,180	0,198
КТК, ед	0,0393	0,02625	0,0087	0,0044	0,0131
Фото фильтрат/корка	 	 	 	 	 

Другое важное преимущество систем с углеводородом в качестве дисперсной фазы – высокая смазывающая способность. В исследуемых растворах мы видим зависимость снижения значения коэффициента трения корки (КТК) от увеличения углеводородной фазы в растворе, что также является следствием образования качественной фильтрационной корки. Однако, для тестирования по методу измерения коэффициента трения металл-металл на OFITE Lubricity tester, изменение смазывающих свойств отмечено не было. В работе [2] тест на трение показал положительный опыт влияния углеводородной фазы на коэффициент трения, что говорит о существовании возможной зависимости от системы в целом и составляющей ее эмульгатора.

Тестирование на ингибирующую способность проводилось на тестере динамического линейного набухания OFITE Linear Swell Meter при 25°C с перемешиванием на магнитной мешалке. В качестве породы использовались таблетки из глинопорошка марки ПБМВ (выход 13,2 мЗ/т), продолжительность исследования 24 часа. Результаты представлены на Графике 1.



Как видно из графика, для биополимерного раствора набухание таблетки глинопорошка составило 37,19%. Для растворов прямых эмульсий мы видим прямую зависимость снижения набухания таблетки от увеличения доли углеводорода в растворе. Стоит отметить, что при соотношении 10/90 наблюдается улучшение ингибирующих свойств с 37,19% до 27,4%, для биополимерного и эмульсии 10/90 соответственно. Для соотношения 40/60 этот показатель составил 17,99%.

Выводы

1. Получена стабильная эмульсия 1-ого типа в интервале У/В от 10/90 до 30/70, и определены методики оценки стабильности прямой эмульсии;
2. Проведена оценка влияние увеличение углеводородной фазы в системе прямой эмульсии на качество образующейся фильтрационной корки и на объем фильтрата;
3. Исследована ингибирующая способность системы прямой эмульсии в зависимости от соотношения У/В;

Заключение

Изучение характеристик буровых растворов типа м/в, оптимизация и опыт регулировки их параметров позволит использовать технологию инвертируемых буровых растворов для последовательного прохождения интервалов устойчивых и неустойчивых пород в наклонно- направленных и горизонтальных скважинах без перевода системы бурового раствора [5].

Также в последующие исследования рекомендуется включить различные виды модельных загрязнителей: цемент, наработка (шлам), соли – для более полного понимания стабильности в различных условиях бурения [1,2].

Литература

1. *James Strickland, Reggie Bell, Matt Offenbacher, AES Drilling Fluids, Rusty Connell, Lindsay Earle* «A New Direct Emulsion Drilling Fluid: Design, Delivery, and Lessons Learned», Occidental Oil and Gas Corporation // American Association of drilling engineers – 2018, AADE-18-FTCE-102.
2. *Katherine Price Hoelscher, Joyce Zhang, Jeremy Smith, Weiqing Huang, Mitch McLeod, and Caleb J. Rabon* «Direct Emulsion Fluid Improves Performance and Reduces Cost in the Permian Basin», M-I SWACO, A Schlumberger Company // American Association of drilling engineers – 2019, AADE-19-NTCE-106.
3. Emulsifiers for direct emulsion drilling fluids: 2020023401 Unated States: C09K8/28.
4. *С.Е. Ильясов, С.Г. Попов, Г.В. Окроелидзе, О.В. Гаршина, А.М. Нацепинская, Ф.Н. Гребнева* «Эмульсионно буровые растворы - тенденции развития технологии», Филиал ООО «ЛУКОЙЛ-Инжиниринг» «ПермНИПИнефть» // Территория нефтегаз - №11, ноябрь 2011 г.
5. Способ приготовления реверсивно-инвертируемого бурового раствора методом инверсии фаз: пат. 2505577 Рос. Федерация: МПК C09K 8/36, C09K 8/035.

ВЫБОР ЭМУЛЬГАТОРА ДЛЯ СТАБИЛИЗАЦИИ СОЛЕНАСЫЩЕННЫХ ЭМУЛЬСИЙ ПЕРВОГО РОДА В УСЛОВИЯХ ПОВЫШЕННЫХ ТЕМПЕРАТУР

*Ноздря В.И., Царьков А.Ю., Полищученко В.П., Вишнякова Е.В., Роднова В.Ю.
«ООО» Спецбурматериалы»*

Одной из основных проблем, возникающих при строительстве скважин, особенно в сложных геолого-технических условиях, является сохранение устойчивости ствола на протяжении всего периода строительства. Проблемы, связанные с неустойчивостью ствола скважины, возникают, в том числе, при вскрытии интервалов, представленных ненабухающими высоколитофицированными аргиллитами и глинистыми сланцами, характеризующимися пониженной прочностью, особенно при вскрытии данных пород под большим зенитным углом (70° и более).

В большинстве случаев, предотвратить возникновение проблем, связанных с неустойчивостью ствола скважины, позволяет использование буровых растворов на углеводородной основе (РУО), которые являются обратными эмульсиями. В случаях, когда применение РУО ограничено, например, вследствие экологической опасности и высокой пожароопасности, разрабатываются эмульсионные буровые растворы типа «масло в воде», т.е. прямые эмульсии со свойствами, близкими к свойствам РУО. В качестве дисперсной фазы в этих системах используются нефтепродукты и растительные масла.

К отличительным преимуществам промысловых систем на основе прямых эмульсий относятся: минимальное воздействие на проницаемость коллектора при вскрытии, высокая смазочная способность, управляемые реологические параметры, ингибирование набухания глин, низкая фильтратоотдача по сравнению с водными системами и уменьшение негативного влияния на окружающую среду (по сравнению с растворами на углеводородной основе). Недостатками прямых эмульсий можно отметить низкую агрегативную устойчивость в минерализованной среде и при повышенных температурах. Целью работы являлся подбор солестойкого эмульгатора для стабилизации прямой эмульсии, устойчивой в условиях повышенной температуры.

На первом этапе согласно техническому заданию подбирались рецептура эмульсии с плотностью 1,41 г/см³, предварительно был взят типовой ранее используемый эмульгатор, и рассматривалось влияние различных понизителей фильтрации на свойства эмульсии (таблица 1).

Таблица 1. Рецептура прямой эмульсии

Наименование компонента	Концентрация, кг/м ³
вода пресная	625
NaOH	1,5
Ксантановая камедь	3,0
ПАЦ-Н	3,7
Кольматант	20
NaCl	125
Эмульгатор Директ 1	25
Дизельное топливо	158
Мрамор МР-3	87,5
Мрамор МР-4	87,5
Барит	250

В качестве полимеров рассматривались полианионная целлюлоза, полиакрилаты и полиакриламиды с различной молекулярной массой. По результатам была выбрана низковязкая полианионная целлюлоза. Далее в растворе были рассмотрены различные кольматанты и оценивалась фильтратоотдача (таблица 2).

Таблица 2. Влияние типа кольматанта на фильтратоотдачу прямой эмульсии

Тип понизителя фильтрации (кольматанта)	Фильтратоотдача LPLT (25°C, 7атм), мл/30 мин*
сульфированный асфальт	1,6
модифицированный сульфированный асфальт	1,2
лигнин	2,4
полимерлигнитный реагент	1,4
реагент на основе таллового пека	1,2 **
гумат калия	1,8
торфощелочной реагент	1,8

* во всех составах наблюдается расслоение фильтрата

** наблюдается сильное пенообразование

В результате для дальнейших исследований был выбран обработанный сульфированный асфальт. Стоит отметить, что во всех экспериментах наблюдалось расслоение фильтрата.

Следующим шагом являлось исследование влияния различных эмульгаторов на свойства прямых эмульсий, в первую очередь, на фильтратоотдачу при перепаде давления 35 атм и температуре 85°C. Состав раствора приведен в таблице 3. Типы эмульгаторов и результаты измерения фильтратоотдачи представлены в таблице 4. В исследовании использовались анионные и неионогенные поверхностно-активные вещества с различным гидрофильно-липофильным балансом (ГЛБ): оксиэтилированные спирты с различной молекулярной массой, эфиры, лауретсульфат натрия, децилгликозид. Было выявлено, что ПАВ с повышенной молекулярной массой способствуют снижению высокотемпературной фильтратоотдачи эмульсий.

Таблица 3. Состав прямой эмульсии с $\rho = 1,41 \text{ г/см}^3$

Состав и параметры	Концентрация, кг/м ³
вода пресная	625
NaOH	1,5
Ксантановая камедь	3,0
ПАЦ-Н	3,7
Модифицированный сульфированный асфальт	25
NaCl	125
Эмульгатор	20
дизельное топливо	158
МР-3	87,5
МР-4	87,5
барит	250
пенегаситель	0,5

Олигомерное неионогенное ПАВ выполняет роль одновременно стабилизатора и эмульгатора. Агрегативная устойчивость достигается за счет стерического фактора вследствие повышенной молекулярной массы и сорбционно-сольватного защитного эффекта гидратированных слоев ПАВ.

Таблица 4. Влияние эмульгатора на НРНТ – фильтратоотдачу

Эмульгатор	ГЛБ	Фильтратоотдача НРНТ (85°С, 35 атм), мл/30 мин
Оксиэтилированный нонилфенол	14,1	>20 (расслоение фильтрата)
Полиоксиэтиленсорбитан моноолеат	13,5	
Эфир олеиновой кислоты и полиэтиленгликоля	10 – 12,5	
Оксиэтилированный спирт с 10 моль окиси этилена	13,5	
Оксиэтилированный спирт с 7 моль окиси этилена	11,8	
Лауретсульфат натрия	11,7	
Децилгликозид	11,6	
Соевый лецитин	8,5	
Олигомерное ПАВ Директ 2	15,7	5,6 (без расслоения)
Олигомерное ПАВ Директ 3	16,5	4,8 (без расслоения)

В дальнейших экспериментах использовался полимерный эмульгатор Директ 3, состав бурового раствора приведен в таблице 5, изучалось влияние термостатирования на параметры эмульсии. Стоит отметить, что фильтрат остается однородным, без расслоения. Стабилизации эмульсии способствует мелкодисперсная твердая фаза (мрамор, сульфированный асфальт), которые адсорбируются на межфазной границе. После термостатирования наблюдается рост пластической вязкости и небольшой рост фильтратоотдачи.

Таблица 5. Параметры эмульсии до и после термостатирования (85°С, 24 часа)

Параметры эмульсии	Ед.изм	До термостатирования	После термостатирования
600 об/мин	град	84	102
300 об/мин	град	54	63
200 об/мин	град	42	48
100 об/мин	град	29	32
6 об/мин	град	9	8
3 об/мин	град	9	7
СНС 10 сек	lbs/100ft ²	9	7
СНС 10 мин	lbs/100ft ²	9	8
Пластическая вязкость	мПа·с	30	39
ДНС	lbs/100ft ²	24	24
НРНТ (85 °С, 500 psi)	см ³ /30 мин	5,8	8,8
расслоение фильтрата	нет	нет	нет
ВНСС, мПа·с	мПа·с	17000/ 18300/ 18900	14800/ 16000/ 16300

Далее было изучено влияние эмульсии на набухание глины. На рисунке 1 представлены результаты оценки линейного расширения глинопорошка в присутствии прямой эмульсии и для сравнения приведены графики набухания глины в биополимерном хлор-калиевом растворе, РУО, растворе хлорида калия. Следует отметить уменьшение степени набухания в прямой эмульсии по сравнению с водными растворами, что свидетельствует об ингибирующей активности.

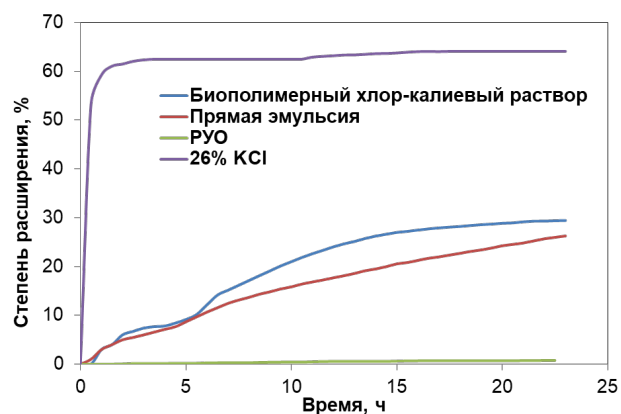


Рис. 1. Степень расширения глинопоршка в растворах

По итогам исследований подобран полимерный эмульгатор, обеспечивающий высокую стабильность прямой эмульсии в условиях полного соленасыщения водной фазы системы. Полученная эмульсия характеризуется высокой агрегативной устойчивостью при повышенной температуре, низкой фильтратоотдачей, управляемыми реологическими характеристиками, ингибирующей активностью.

Применение полимерных эмульгаторов открывает возможность получения эмульсионных буровых растворов для бурения и глушения скважин в различных горно-геологических условиях.

РЕАГЕНТЫ НА ОСНОВЕ ГИДРОКСИЭТИЛИРОВАННЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ МАРКИ СУЛЬФАЦЕЛЛ

*Смирнов С.И., Виноградова Г.В., Крюков С.В., к.х.н.
ЗАО «Полицелл», г. Владимир*

Большую группу производных полисахаридов составляют гидроксиэтилированные продукты. В общем виде процесс их получения заключается в активации исходного сырья растворами гидроксида натрия с последующей обработкой активированного полисахарида этиленоксидом. При этом такие показатели, как концентрация гидроксида натрия, продолжительность стадии активации, температура синтеза, условия нейтрализации и отмывки продуктов реакции от примесей варьируются с учетом специфики исходного сырья и свойств целевого продукта. Наиболее известный представитель этой группы – гидроксиэтилцеллюлоза, производимая ЗАО «Полицелл» под маркой Сульфацилл.

Сульфацилл – универсальный реагент, который используется на всех стадиях разработки и эксплуатации месторождений в качестве реагента жидкостей для бурения, строительства, заканчивания и ремонта скважин, а также в технологиях повышения нефтеотдачи пластов. Одно из важнейших преимуществ Сульфацилла, как неионогенного полимера, – устойчивость в условиях полиминеральной агрессии. Следует отметить, что реагенты Сульфацилл не содержат хлорорганических соединений, при этом также исключается возможность образования хлорорганических соединений при добавлении реагентов Сульфацилл в буровые растворы различного типа.

В настоящее время основной объем выпускаемого ЗАО «Полицелл» реагента Сульфацилл составляет технический продукт с различным содержанием основного вещества следующих марок (табл.1). Сульфацилл растворяется в холодной или горячей воде с образованием растворов различной вязкости, проявляющих псевдопластические свойства. На вязкость растворов небольшое влияние оказывают слабые кислоты и щелочи.

Таблица 1 Технические характеристики реагента Сульфацилл

Наименование показателя	Значение			
	Марка 25	Марка 150	Марка 400	Марка 2000
1. Внешний вид	Порошок или волокнистая масса белого, слабо-желтого или сероватого цвета			
Массовая доля основного вещества в техническом продукте, %, не менее	не нормируется	не менее 60	не менее 65	не менее 80
Динамическая вязкость по Хепплеру водного раствора Сульфацилла с массовой долей технического продукта 1% (20°C)	не более 50	100 - 200	200-600	св. 1700
Растворимость в воде %, не менее	98			
Массовая доля воды, % не более	12			
Наличие хлорорганических соединений	Отсутствуют			

Многолетний опыт применения на месторождениях ОАО «Газпром», ОАО «Татнефть» и других компаний топливно-энергетического комплекса показал высокую эффективность реагента как в обычных условиях, так и в условиях повышенных температур и полиминеральной агрессии. Концентрационная зависимость вязкости по Хепплеру водных растворов Сульфацилл различных марок представлена на рис. 1. Характер изменения показателя фильтрации при термообработке бурового раствора на основе реагента Сульфацилл представлен в табл.2.

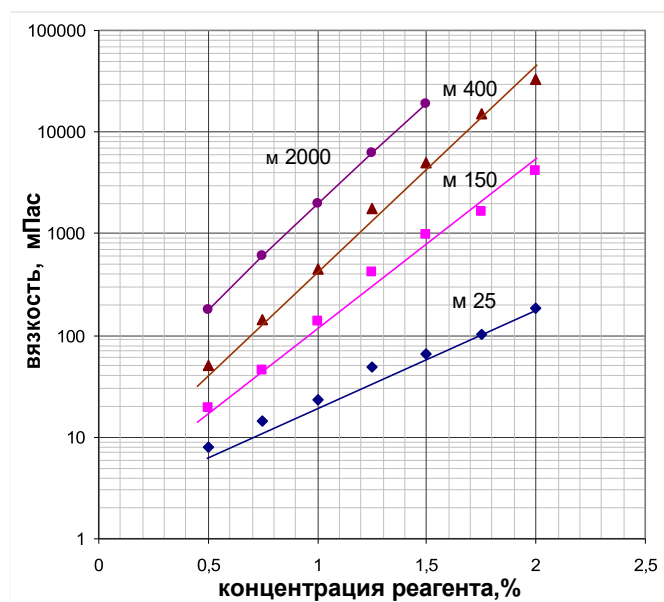


Рис.1 Динамическая вязкость водных растворов реагента Сульфацил разных марок.

Таблица 2. Зависимость показателя фильтрации бурового раствора от концентрации Сульфацила, состава бурового раствора и температуры термообработки

Концентрация Сульфацила в буровом растворе, %	Температура термообработки, °С	Продолжительность термообработки, час.	Фильтрация до/после термообработки, см ³ /30 мин.	Состав бурового раствора
2,0	160	8	5,4/5,6	6% глины ПБМВ, 23% NaCl
1,5	160	8	7,2/7,6	
1,0	160	8	9,2/12,0	
0,75	160	8	14,4/36,0	
2,0	180	8	5,4/6,4	6% глины ПБМВ, 23% NaCl
1,5	180	8	7,2/9,4	
1,0	180	8	9,2/14,8	
0,75	180	8	14,4/32,0	

Сопоставление вязкости по Хепплеру и вязкости по Брукфильду для различных марок Сульфацил показано на рис.2

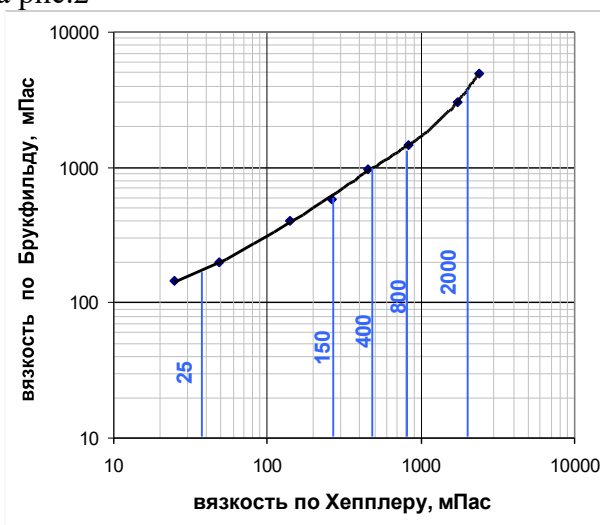


Рис.2 Вязкость по Хепплеру и вязкость по Брукфильду реагентов Сульфацил различных марок

На рис. 3 представлены параметры бурового раствора на основе Сульфацилл м. 150 в NaCl насыщенном буровом растворе на основе серпуховского г/п.

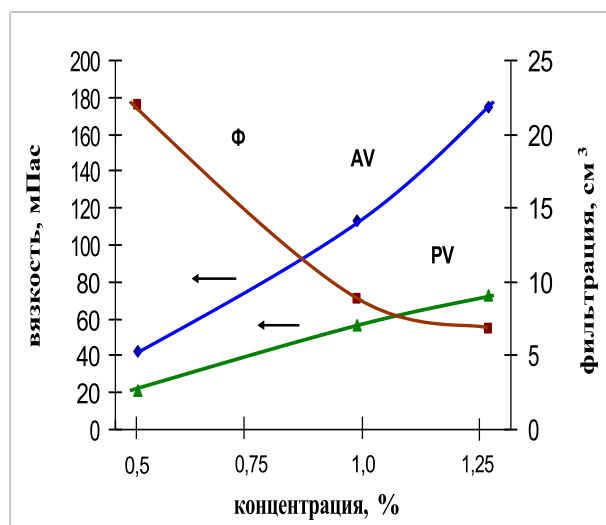


Рис.3 Концентрационная зависимость реологических и фильтрационных характеристик бурового раствора на основе Сульфацилл м.150 (NaCl насыщенный раствор, серпуховский г/п 6%).

Реагенты марки Сульфацилл эффективно работают в буровых растворах, содержащих двухвалентные металлы, что проиллюстрировано на рис.4.

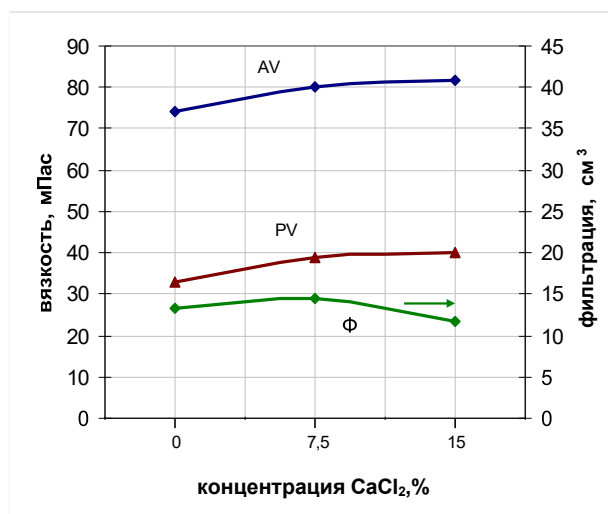


Рис.4 Зависимость реологических и фильтрационных характеристик бурового раствора на основе Сульфацилл м.150 от концентрации CaCl₂ (водный буровой раствор на основе серпуховского г/п 6%, концентрация реагента 1%)

Гидроксиэтилцеллюлоза марки Сульфацилл может быть эффективно использована в хлоркальциевых ингибирующих системах для стабилизации вязкости и снижения фильтрации бурового раствора. Реагенты Сульфацилл являются не только эффективным стабилизаторами высокоминерализованных, в том числе по Ca^{2+} и Mg^{2+} , буровых растворов, но и обеспечивают хорошие ингибирующие свойства водных растворов реагента Сульфацилл в высокоминерализованных по CaCl_2 средах, что проиллюстрировано на рис.5.

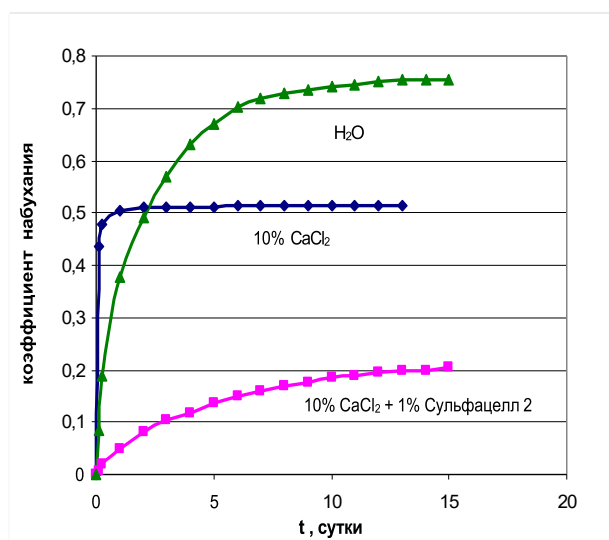


Рис. 5. Ингибирующая способность реагента Сульфацилл в CaCl₂ ингибирующем буровом растворе

На основе Сульфацилл марки 2000 разработаны гель-содержащие композиционные реагенты, которые можно эффективно использоваться в качестве реагента для повышения нефтеотдачи. Требования ПАО «Татнефть» к таким реагентам и достигаемые на практике показатели реагента Сульфацилл 2000М представлены в таблице 3

Таблица 3. Технические требования ПАО «Татнефть» к гидроксипропилцеллюлозе (ГОЭЦ)

Технические требования	Требования ПАО «Татнефть»	Достижимые показатели
Массовая доля воды, %, не более	5,0	3- 4,7
Растворимость в пресной воде в пересчёте на абсолютно сухой технический продукт, %, не менее	99,0	≥ 99,0
Растворимость в минерализованной воде* плотностью 1,09 г/см ³ , %, не менее	98,0	≥ 98,0
Динамическая вязкость раствора с массовой долей 0,3 % в пресной воде (на ВПЖ-2 d=1,31), мПас, не менее	25,0	25- 39
Динамическая вязкость раствора с массовой долей 0,3 % в минерализованной воде* плотностью 1,09 г/см ³ (на ВПЖ-2 d=1,77), мПас, не менее	35	35-53
Наличие гель-фракции в водном растворе	визуально	присутствует
Наличие хлорорганических соединений	отсутствуют	отсутствуют

*Таблица 4 Состав минерализованной воды плотностью d=1,09 г/см³

ионы	г/л	ионы	г/л
Ca ²⁺	6,114	SO ₄ ²⁻	0,925
Mg ²⁺	2,943	HCO ₃ ⁻	0,329
K ⁺ +Na ⁺	41,565	Общая минерализация	134,53
Cl ⁻	82,654		

На основе гидроксипропилцеллюлозы разработаны специальные марки для нефте- и газодобывающей промышленности:

Сульфацилл для цементирования скважин:

- замедляет время загустевания и сроки схватывания тампонажного цемента;

- значительно снижает водоотделение тампонажного раствора;
- обеспечивает сохранение оптимальных реологических характеристик в течение длительного времени

Сульфацил для повышения нефтеотдачи пластов:

- закачка в скважину в виде суспензии недорастворенного полимера;
- постепенное дорастворение полимера с образованием высоковязкой гелеобразной оторочки в глубине пласта;
- блокирование промытых зон пласта и, как следствие, изменение направления фильтрационных потоков с последующим подключением в разработку продуктивных пропластков и линз.

Отметим, что благодаря неионному характеру Сульфацил обладает широким спектром совместимости с другими реагентами, в частности, с карбоксиметилированными производными целлюлозы.

Реагент экологически безвреден, так как подвергается биологическому разложению, не образуя вредных веществ.

ВОДОРАСТВОРИМЫЕ ПОЛИМЕРЫ В НЕФТЕГАЗОДОБЫЧЕ

*Силин М.А. д.х.н., Магадова Л.А. д.т.н., Давлетшина Л.Ф. д.т.н., Потешкина К.А. к.т.н.
РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М.Губкина .НОЦ «Буровая Химия»
luchiad@mail.ru*

Водорастворимые полимеры (ВРП) — это большая группа высокомолекулярных соединений природного и синтетического происхождения. Специфические свойства ВРП, связанные с особенностью строения, привели к широкому распространению в различных областях от пищевой и текстильной промышленности, до нефтегазодобывающей.

Водорастворимые полимеры, содержащие звенья, способные к сольватации водой называют полинеионогенными ВРП, их растворимость в воде обусловлена наличием водородных связей между кислородом оксиэтильных фрагментов полимерной цепи и молекулами воды. Другая группа – полиионогенные ВРП: полианионные, поликатионные, полиамфолитные ВРП являются полиэлектролитами, т.е. диссоциируют на ионы в водных растворах с образованием полианиона или поликатиона и соответствующих низкомолекулярных противоионов. Полярными группами, распределенными по длине полимерной цепи, в анионных ВРП служат карбоксилатные, сульфатные, сульфонатные и фосфонатные группы. Полярными группами в катионных ВРП служат четвертичные аммонийные и пиридиниевые группы.

Водные растворы высокомолекулярных полимеров — это коллоидная система, в которых, так называемые «статистические клубки» макромолекул полимера, развернутые в разной степени, являются дисперсной фазой. Раствор полимера в итоге может представлять собой однофазную гомогенную систему, агрегативно и термодинамически устойчивую, одной из главных характеристик которой будет вязкость.

В нефтегазодобывающей промышленности ВРП применяют в различных областях. На сегодняшний день актуальна проблема подбора полимерных композиций на основе разных полимеров или полимеров с ПАВ и другими добавками для условий месторождений. В НОЦ «Промысловая химия» при РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина ведутся исследования с применением ВРП в основном в области повышения нефтеотдачи пластов и ремонтно-изоляционных работ (РИР).

В области поиска наилучшего полимера для технологий ASP-заводнения актуальной задачей является подготовка однородного низкоконцентрированного состава большого объема. Для решения этой проблемы был разработан водный раствор в виде суспензии («Химеко-РПНП»). Состав отличается способностью быстро гидратироваться и тем самым позволяет приготавливать систему непосредственно «в потоке» при закачке в пласт.

Для выравнивания профиля приемистости (ВПП) была разработана технология использования полимер-полимерного состава (ППС), который представляет собой раствор полиакриламида и полисахарида. За счет межмолекулярного взаимодействия водорастворимых полимеров происходит загущение состава, вязкость полученной системы значительно превышает вязкость исходных полимеров. В составе отсутствует сшиватель, при этом один из полимеров находится в среде другого полимера в виде суспензии, что позволяет селективно обрабатывать водонасыщенные зоны. Этот эффект был подтвержден при фильтрационных исследованиях повышением фактора фильтрационного сопротивления.

Для технологий ВПП и РИР разработаны составы на основе полимеров в сочетании с ПАВ. Например, разработан ПАВ-полимер-дисперсный состав для трещиноватых коллекторов (Тампадус), содержащий специальный тонкомолотый минеральный наполнитель, тампонирующий трещины, вне зависимости от пластовой температуры, что позволяет селективно изолировать поровое пространство, в том числе с применением тепловых методов или в высокотемпературных пластах. Еще один состав на основе эмульсионного ПАА, состоящий из ПАВ-полимерного комплекса (ППК) и сшивающего комплекса (СК) для РИР, является устойчивой дисперсией эмульсионного ПАА в углеводороде. В результате при перемешивании получается селективный водоизоляционный состав.

Маловязкие жидкости для ГРП также содержат в своем составе ВРП и ПАВ (РГРП), которые позволяют проводить быстрое растворение, имеют низкую потерю давления на трение, совместимы с пластовыми флюидами и отличаются высокой степенью очистки проппантной пачки.

В большинство этих составов входят синтетические водорастворимые полимеры, обычно это полиакриламид. Его производят в США, Японии, Китае и некоторых странах Европы. Производство полиакриламида в целом в мире растет, однако до сих пор у нас нет собственного большого производства. На сегодня актуальна тема замена на российские аналоги полимеров в перечисленных направлениях и подбор эффективных рецептур.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации по соглашению №075-15-2022-300 от 18.04.2022 в рамках программы развития НЦМУ «Рациональное освоение запасов жидких углеводородов планеты».

РАЗРАБОТКА РЕЦЕПТУРЫ БУРОВОГО РАСТВОРА ДЛЯ БОРЬБЫ С НЕУСТОЙЧИВОСТЬЮ СТЕНОК СКВАЖИНЫ

Парфенов К.В., Нечаева О.А., Парфенова С.Н.
Самарский государственный технический университет,
Самара, Российская Федерация, ул. Молодогвардейская, д. 244, ingt@samgtu.ru

Основной проблемой Самотлорского месторождения является неустойчивость глин кошайской пачки как при первичном бурении, так и при бурении боковых горизонтальных стволов. Для глин Самотлора кошайская глинистая пачка является крышкой, что создает проблему бурения боковых горизонтальных стволов под большими зенитными углами.

Кошайские глины характеризуются высокой степенью распределения в разрезе, их мощность может варьироваться в достаточно широких пределах. На геофизических диаграммах эти глинистые пачки характеризуются низкими и достаточно постоянными сопротивлениями, повышенными значениями диаметра скважины (d_c), что позволяет судить о процессах обвалообразования в породе в данном интервале при строительстве ствола скважины [1].

Кошайские пачки склонны к коагуляционным контактам с образованием более крупных конгломератов, что приводит к широким зазорам между ними.

Проанализировав опыт бурения в Западной Сибири за последние годы [2], с точки зрения литогенеза глинистых отложений, было выделено, что высокая влажность может способствовать побочному процессу гидролиза как результат взаимодействия ионов слабых электролитов с водой, что повлечет изменение рН среды. В противоположном случае, явление гидролиза утрачивает свою значимость.

Данные таблицы являются условными и определялись по границам свит Западно-Сибирского бассейна, так как их местоположение сильно зависит от минералогического состава глин, фациальных условий образования осадков, температурных условий литогенеза и т.д.

Неустойчивые глинистые породы можно разделить на три группы [3]:

1. Глины первой группы, относящиеся к зоне диагенеза и раннего катагенеза;
2. Глины второй группы, относящиеся к концу раннего катагенеза и среднему катагенезу;
3. Глины третьей группы, относящиеся к более древним отложениям.

Глиниты – это окаменевшие глины раннего катагенеза. Данный термин был предложен советским геологом Муратовым М.В. в дополнение к понятию аргиллит. Такие породы не совсем являются глинами и не подходят под понятие аргиллит.

Нарушение устойчивости происходит вследствие проникновения воды в зону точечных контактов и набухания глин и проявляется в виде осыпания и обрушения стенок скважины [3].

Можно выделить несколько особенностей глинистых пород при переходе к среднему катагенезу:

1. Образование переходных контактов после температуры 60-70°C;
2. Резкое увеличение активности воды.

Активность воды приобретает способность к интенсивному выщелачиванию породы на пути своего движения. При этом в раствор переходят легкорастворимые соли (NaCl , CaSO_4 , MgSO_4 , MgCl_2), а также нарушается равновесие между некоторыми менее растворимыми солями (например, карбонатами кальция и магния) и новым составом поровых вод. Параллельно с частичным растворением карбонатов идут процессы растворения поверхностных глинистых минералов и глинозёмистого цемента, о чём говорит факт появления водорастворимой формы SiO_2 . Другими словами, в глинах ниже 70°C наблюдается аномальный горизонт, характеризующийся скачкообразным повышением проницаемости и агрессивности, переходящей в свободную форму воды [4].

Рентгеноструктурный анализ (РСА) шлама взятого с Самотлорского месторождения в интервале 1723-2166 м показал наличие следующих катионов: Si^{2+} , O^{2-} , Al^{3+} , Fe^{2+} , Ca^{2+} , K^+ , C^{+4} .

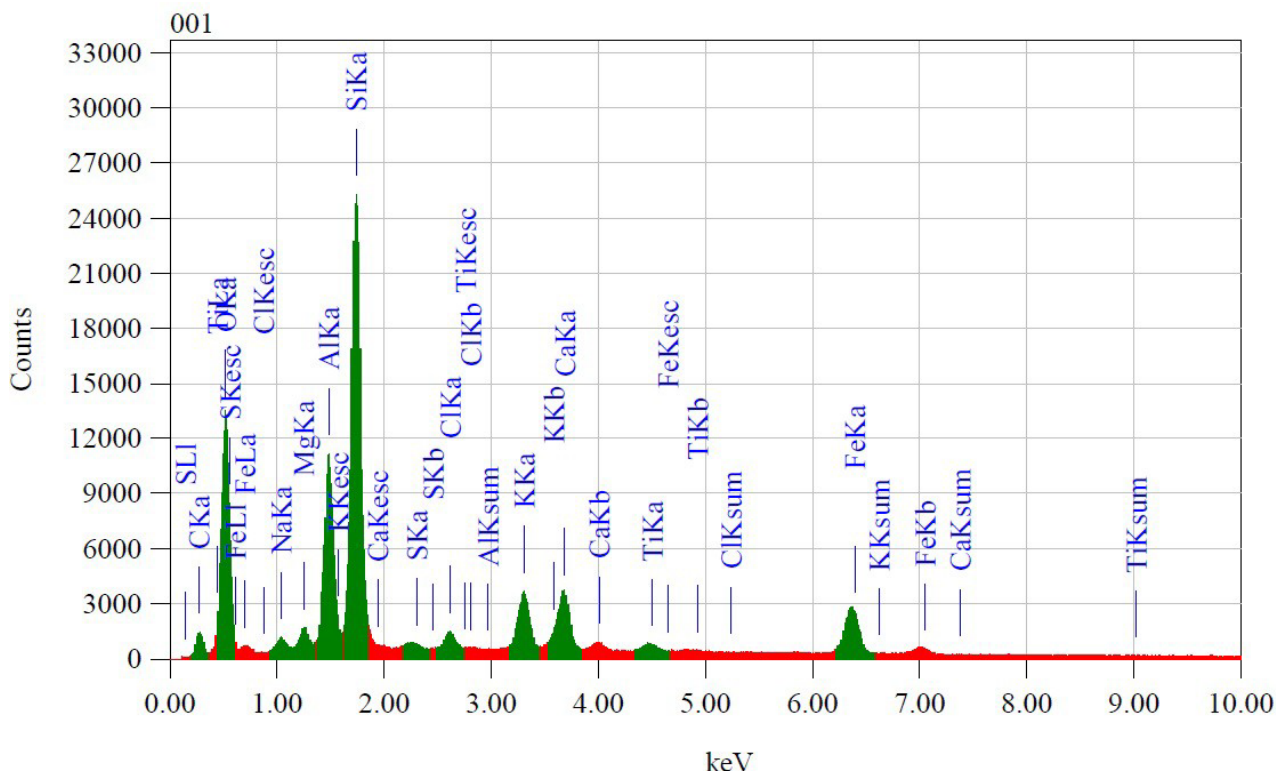


Рис. 1. Рентгеновская дифрактограмма шлама

Таблица 1. Рентгеноструктурный анализ

№	Element	Mass, %
1	Si	30,62
2	O	18,6
3	Al	13,47
4	Fe	12,42
5	Ca	6,91
6	K	6,79
7	C	5,66
8	Mg	1,97
9	Cl	1,86
10	Ti	0,88
11	Na	0,78
12	S	0,03

Шлам, исследованный в интервале 1723-2166 м, относится к концу раннего катагенеза и началу среднего катагенеза, следовательно, неустойчивые глинистые породы представлены глинитами и аргиллитами, которые обладают высокой механической прочностью.

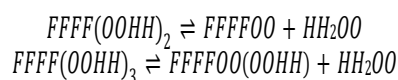
РСА показал, что в шламе присутствует повышенное количество щелочных и щелочноземельных металлов, что приводит к увеличению рН.

Кроме того, при подборе бурового раствора следует учитывать явление гидролиза солей по аниону с увеличением характера щелочности среды.

Например, гидролиз по катиону Al^{3+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} приведет к уменьшению уровня pH (подкисление среды):



Кроме того, $Fe(OH)_3$ склонен к дегидратации, что приведет к образованию дополнительной воды:



Соли Mg^{2+} и Ca^{2+} гидролизуются на 10 и 90% уже без влияния температуры, что повышает щелочность среды.

Гидролиз аниону приведет к увеличению уровня pH (подщелачивание среды):



Оптимальной для приготовления бурового раствора являются хлоркалийевые основы, как реагент с оптимальным значением pH и не подвергающийся побочному процессу гидролиза с изменением характера щелочности бурового раствора.

При подборе бурового раствора по уровню pH рекомендуется учитывать явление гидролиза по катионам и анионам. Так как одним из важных показателей для бурового раствора является поддержание определенного значения pH.

В заключение, предлагается при подборе бурового раствора учитывать закономерность формирования свойств глинистых пород в процессе литогенеза с учетом явления гидролиза.

Литература

1. *Ножкина О.В., Нечаева О.А., Леяков А.Д.* Особенности вскрытия кошайских отложений на месторождениях Западной Сибири // Ашировские чтения. – 2020. – Т. 1, № 1(12). – С. 221-226
2. *Осипов В.И., Соколов В.Н., Еремеев В.В.* Глинистые покрышки нефтяных и газовых месторождений. - М.: Наука, 2001. - 238 с
3. *Мосин В.А.* Устойчивость глинистых пород при бурении нефтяных и газовых скважин. М.: Недра, 2017. - 422 с
4. *Гольдберг В.М., Скворцов Н.П.* Проницаемость и фильтрация в глинах. М.: Недра, 1986 - 160 с.

РАЗРАБОТКА АЛГОРИТМА ПО ЛИКВИДАЦИИ ПОГЛОЩЕНИЯ БУРОВОГО РАСТВОРА С ПРИМЕНЕНИЕМ ДВУХКОМПОНЕНТНОГО КОЛЬМАТАЦИОННОГО СОСТАВА

Цаплин Д.В., Нечаева О.А.

Россия, Самарская область, Самара, Молодогвардейская улица, 244,
«Самарский государственный технический университет», tsaplin.daniil@gmail.com

В процессе строительства скважин возникают различного рода осложнения и аварии, которые приводят к увеличению стоимости бурения. Одним из таких осложнений является потеря циркуляции бурового раствора, связанная с его поглощением в проницаемые породы. Существуют различные способы по борьбе с поглощениями, но единого решения нет. Данная работа направлена на разработку метода ликвидации поглощения промывочной жидкости частичной и средней интенсивности с применением двухкомпонентного кольматационного состава с последовательной доставкой двух пачек по бурильным трубам, их предварительного перемешивания и дальнейшей прокачки в интервал поглощения.

В процессе сооружения скважины возникают различного рода осложнения и аварии, приводящие к увеличению сроков бурения и удорожанию строительства объекта. Одним из наиболее часто встречающихся осложнений является поглощение бурового раствора. Поглощение промывочной жидкости объясняется превышением гидравлического давления над пластовым, а также геологической характеристикой рассматриваемой среды.

В настоящее время ассортимент решений по борьбе с поглощениями огромен, но универсального подхода не существует. Решающим фактором при выборе методики ликвидации поглощения является характер данного осложнения. По различной степени интенсивности поглощения промывочной жидкости можно судить о применяемой технологии для ликвидации осложнения. Анализ современного состояния исследований в данной области показывает, что на сегодняшний день порядка 80% поглощений бурового раствора интенсивностью до 15 м³/ч ликвидируются с помощью кольматационных материалов. Неправильный выбор способа ликвидации частичного поглощения или его игнорирование может привести к полному поглощению, что значительно усложнит процесс проводки скважины. Поэтому разработка алгоритма по изоляции поглощающего горизонта – одна из приоритетных задач проектной работы.

Разработка рецептуры состава:

На первом этапе исследования подбирались реагенты и их процентное содержание для изолирующей смеси. За основу состава были выбраны тетраборат натрия и силикат натрия. Без добавления затвердителя, которым в данной композиции является полиакриламид, структурообразования не наблюдалось. На рисунке 1 представлен вид состава после перемешивания тетрабората натрия и силиката натрия. Через 20 минут ожидания в покое состав обрел гелеобразный вид, но признаки затвердевания не выявились.



Рис. 1. Состав без добавления затвердителя

Далее научным интересом стал вопрос о динамике затвердевания состава после добавления полиакриламида. По итогу тщательного перемешивания смеси из тетрабората натрия и силиката натрия в течении 20 минут на ротационном вискозиметре OFITE 800 в исходную рецептуру был добавлен полиакриламид. Динамика структурообразования состава начала заметно возрастать. В результате после 30 минут перемешивания состав стал труднопрокачиваемым. Данные о измерениях можно наглядно увидеть в таблице 1.

Таблица 1. Результаты измерений на ротационном вискозиметре OFITE 800

Скорость вращения / Время	Начальный момент	5 мин	10 мин	15 мин	20 мин	30 мин	40 мин	50 мин
600 об/мин	53	53	54	57	60	110	167	210
300 об/мин	25	27	27	29	30	55	79	131
200 об/мин	17	17	17	17	18	36	50	110
100 об/мин	7	10	10	10	10	20	25	50

На рисунке 2 представлен график, в котором чётко наблюдается момент добавления полиакриламида. При различных скоростях вращения ротора визкозиметра значение напряжения сдвига возрастает через 30 минут перемешивания в несколько раз.

Динамика структурообразования

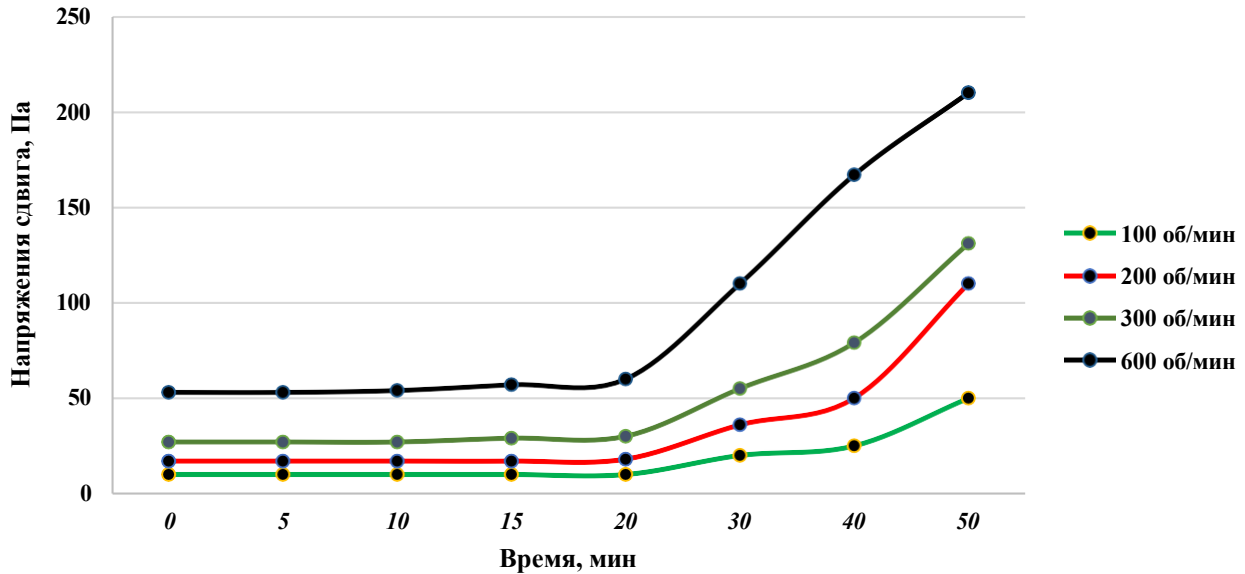


Рис. 2. Динамика структурообразования состава

После оставления кольматационного состава в покое на 30 минут у исследуемого материала появились признаки затвердевания. По своей структуре и форме состав способен изолировать проницаемые горизонты, что не будет приводить к поглощению бурового раствора. На рисунке 3 показан кольматационный состав после полного затвердевания через 6 часов.



Рис. Затвердевший кольматационный состав

Расчёт кольматантов в ПО «Бурсофтпроект»:

В исследуемый кольматационный состав для улучшения закупоривающей способности необходимо добавить смесь кольматантов. В результате этого будет осуществляться следующая последовательность: первый компонент состава, смесь кольматантов, проникает в поровое пространство, перекрывает его, а второй компонент кольматационного состава дополнительно изолирует поглощающий горизонт, не позволяя проникать промывочной жидкости в пласт. ПО «Бурсофтпроект» выполняет автоматический подбор оптимальной смеси по теории «идеальной упаковки», разработанной Кауффером. Ниже представлен отчет по выбору кольматантов [10].

Таблица 2. Исходные данные для расчёта по теории Кауффера

Тип раствора	Интервал по стволу, м	Интервал по вертикали, м	Плотность состава, кг/м ³	Проницаемость пласта, мД	Средний диаметр пор пласта, мкм	Суммарное содержание кольматантов в растворе, кг/м ³
Кольматационный состав	2454 - 2482	2260 - 2278	1200.000	300	17.3	48

Таблица 3. Отчёт по выбору кольматантов, исходя из теории Кауффера

Наименование компонента	Содержание в смеси, %	Плотность, г/см ³	Содержание в буровом растворе, кг/м ³
МИКАРБ-96	32	2.7	15.4
КМ-100	68	2.6	32.6

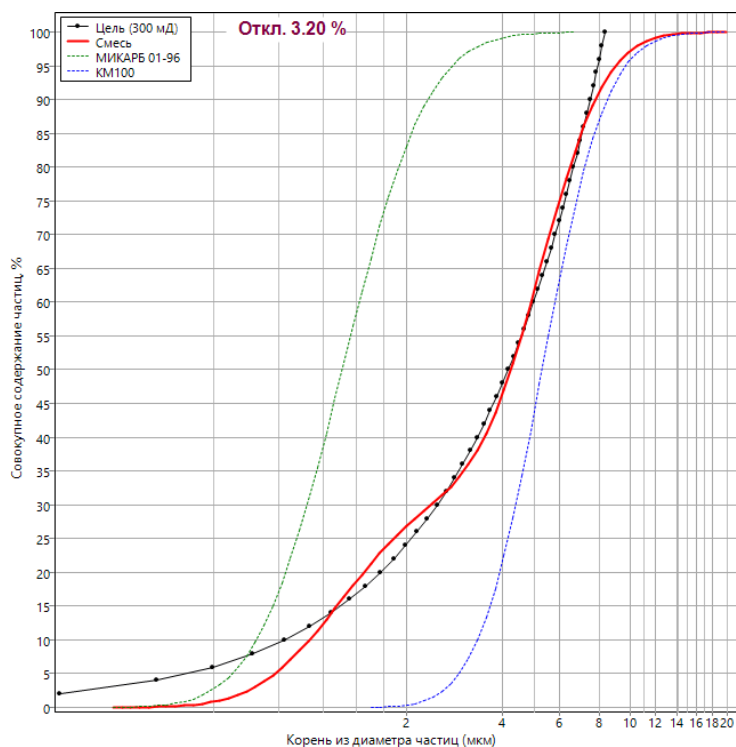


Рис. 4 Расчёт по теории Кауффера

В данном случае в качестве кольматантов вступают мраморная стружка МИКАРБ-96 и микрокальцит КМ100. Отклонение от «идеальной упаковки» составляет 3.20%, что достаточно неплохо.

Расчёт кольматантов в ПО «MarCS»:

Расчёт по теории «идеальной упаковки» подразумевает минимальный набор исходных данных для определения необходимой концентрации кольматантов в смеси. Для оценки точности подбора концентрации выбранных кольматантов был проведён дополнительный проверочный комплекс расчётов в ПО «MarCS», который включает в себя подбор гранулометрического состава кольматантов по теории Абрамса и Викерса [9].

Расчёт по теории Абрамса:

Необходимо задать: проницаемость и пористость пласта. Усредненный размер пор пласта в такой схеме рассчитывается как средний эквивалентный гидравлический диаметр пор. Предполагается, что пласт представляет собой упаковку шаров одинакового размера. Ниже представлен отчёт по выбору концентрации кольматантов по схеме Абрамса:

Таблица 4 - Исходные данные для расчёта по теории Абрамса

Проницаемость	мД	300.00
Пористость	д.ед.	0.23
Потребность мрамора	т	0.14

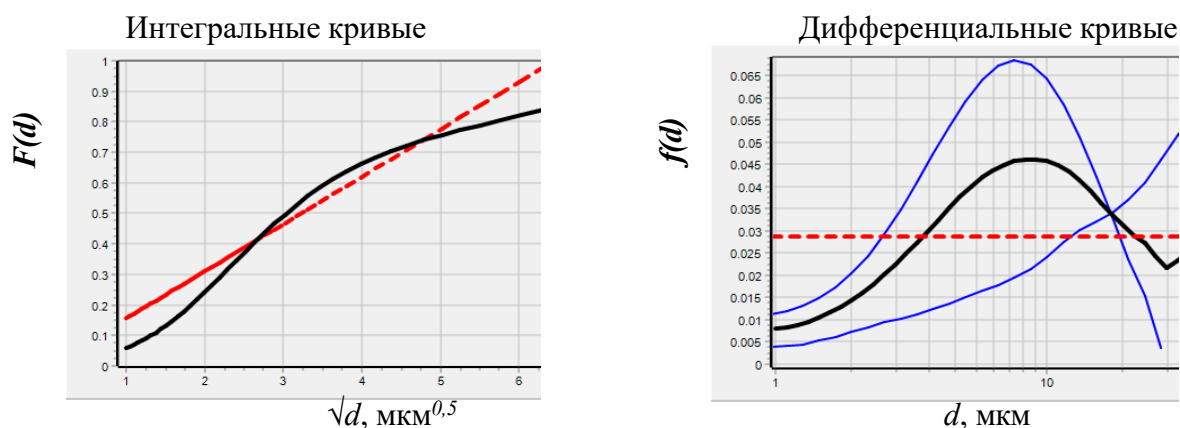


Рис. Расчёт по теории Абрамса

Обозначение кривых: — модель; - - - расчет.

Результат расчета:

Коэффициент множественной регрессии: $R^2 = 0.921$

Среднеквадратичное отклонение: $\sigma = 1.225$

Количество вводимого кольматанта: 0.14 т

Таблица 5. Отчёт по выбору кольматантов, исходя из теории Абрамса

Марка мрамора	Мода, мкм	Доля, д.е.	Масса, т
КМ-100	52.48	0.46	0.06
МИКРАБ-96	7.59	0.54	0.08

Таким образом, исходя из расчётов по теории Абрамса, для качественной кольматации поровых каналов необходимо 46% микрокальцита КМ-100 и 54 % мраморной стружки МИКРАБ-96.

Расчёт по теории Викерса:

Необходимо задать: квантиль распределения пор пласта d_{10} , d_{50} и d_{90} . Квантиль d_{50} также называют медианой распределения пор по размерам. При отсутствии подробного распределения пор по размерам минимальный наблюдаемый размер пор можно записать в поле d_{10} , средний размер пор можно записать в поле d_{50} , а максимальный наблюдаемый размер пор в поле d_{90} .

Критерий оптимизации смеси в данной расчетной схеме – это минимум суммы модулей отклонений E . Отклонения считаются по пяти указанным выше точкам как разница значений функции распределения смеси и значения в модельной точке.

Ниже представлен отчёт по выбору концентрации кольматантов по схеме Викерса:

Таблица 6. Исходные данные для расчёта по теории Викерса

Квантиль d_{10}	мкм	7.00
Квантиль d_{50}	мкм	17.30
Квантиль d_{90}	мкм	70.00
Потребность мрамора	т	0.14

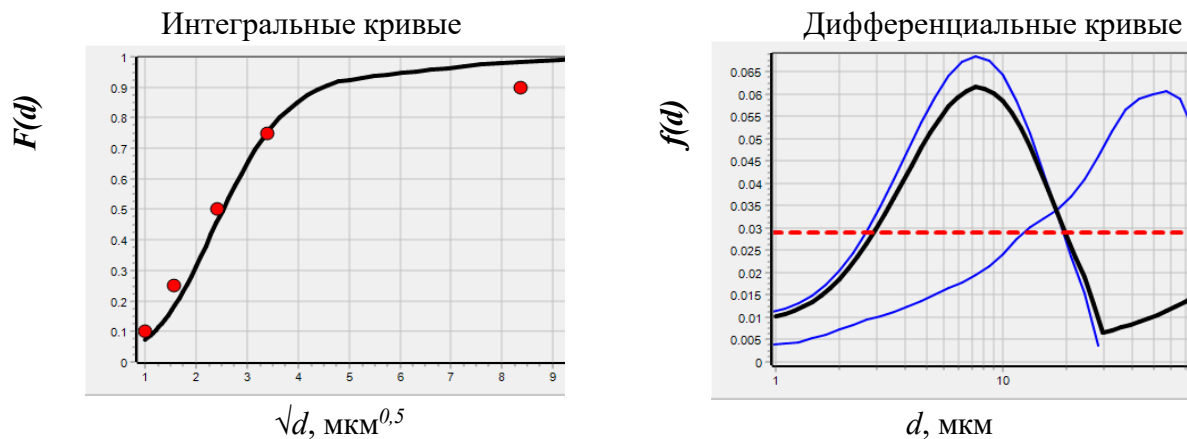


Рис. 6 Расчёт по теории Викерса

Обозначение кривых: ● — модель ; — расчет.

Результат расчета:

Сумма модулей отклонений: $E = 0.297$

Количество вводимого кольматанта 0.14 т

Таблица 7. Отчёт по выбору кольматантов, исходя из теории Викерса

Марка мрамора	Мода, мкм	Доля, д.е.	Масса, т
КМ-100	52.48	0.14	0.02
МИКРАБ-96	7.59	0.86	0.12

Таким образом, исходя из расчётов по теории Викерса, для качественной кольматации поровых каналов необходимо 86% микрокальцита КМ-100 и 14 % мраморной стружки МИКРАБ-96 в исходной смеси кольматантов.

Поводя итог можно сделать вывод о том, что обладая различным набором данных о проницаемом пласте можно использовать три методики подбора концентрации кольматантов в двух программных продуктах (ПО «Бурсофтпроект» и ПО «MarCS»): Кауффера, Абрамса и Викерса. Разумеется, более правильный расчёт осуществлется при более полном наборе данных о характеристике пор пласта.

Разработка способа прокачки двухкомпонентного состава:

Рассмотрим технологическую схему доставки двухкомпонентного кольматационного состава в изолируемый интервал [4]. На бурильных трубах устанавливают пакер и втулку. В скважину, заполненную раствором глушения, производят спуск бурильных труб в интервал на 30м выше кровли поглощающего горизонта. Затем насосом цементировочного агрегата последовательно закачивают по бурильным трубам буферную жидкость, первый компонент, буферную жидкость, второй компонент до момента полного выхода первого компонента в кольцевое пространство. Производят посадку пакера.

Далее этим цементировочным агрегатом продолжают продавку второго компонента по бурильным трубам, одновременно вторым цементировочным агрегатом плавно повышают давление в кольцевом пространстве, при этом пачка с первым компонентом попадает в поток второго компонента через втулку. Продавку кольматационного состава осуществляют с помощью двух цементировочных агрегатов тремя порциями. После выхода последней

порции кольматационного состава из бурильных труб параллельную продавку прекращают. Лишь после этого продавливают кольматационный состав продавочной жидкостью по бурильным трубам с учетом оставления в скважине 20м моста из кольматационной смеси. Оставляют скважину на реагирование в течение 6ч.

Таким образом, предлагаемый способ позволяет повысить эффективность ремонтно-изоляционных работ за счет увеличения глубины охвата, образования однородной, плотной изолирующей массы, а также за счет равномерного распределения и перемешивания закачиваемых компонентов.

На рисунке 7 представлена технологическая схема прокачки двухкомпонентного кольматационного состава в поглощающий горизонт.

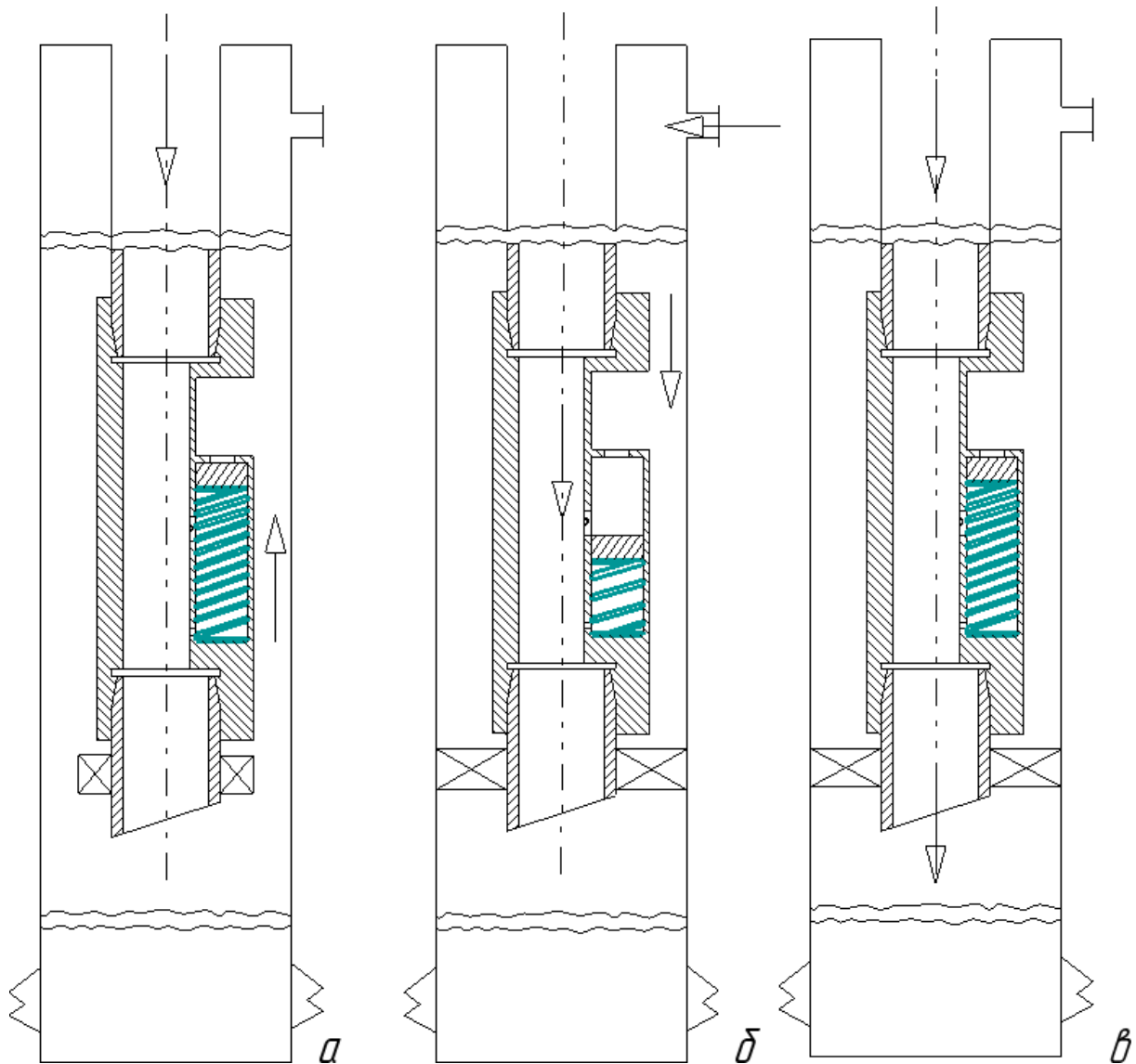


Рис. 7. Способ доставки двухкомпонентного кольматационного состава в поглощающий горизонт: а – момент полного выхода первого компонента в кольцевое пространство; б – параллельная прокачка двух компонентов с их последовательным смешиванием; в – продавка получаемого кольматационного состава в изолируемый пласт продавочной жидкостью.

Таким образом, для ликвидации поглощения бурового раствора разработан способ ликвидации поглощения бурового раствора с применением двухкомпонентного кольматационного состава, способным перекрывать поглощения малой и средней интенсивности.

Для этого были рассмотрены взаимодействия различных компонентов при варьируемой концентрации, то есть осуществлялся опытный подбор необходимых реагентов состава.

После этого были проведены исследования на приборах OFITE 800 и PPA, результаты которых подтвердили технологическую эффективность кольматационного состава.

Был выполнен комплекс расчётов, необходимых для осуществления прокачки кольматационного состава в изолируемый пласт. В том числе представлена методика расчётов кольматантов в ПО «Бурсофтпроект» и в ПО «MarCS».

Кроме того, рассмотрен вопрос о прокачке состава в зону поглощения бурового раствора. Для этого была проработана технологическая схема закачки и необходимые условия для её выполнения.

Литература

1. Булатов А.М., Проселков Ю.М., Рябченко В.М. Поглощение промывочной жидкости. - М: Недра, 2009г.
2. Живаева В.В., Нечаева О.А., Жижина С.О., Харитонов А.Д. Разработка технологических жидкостей для изоляции зон поглощений бурового раствора// Нефть. Газ. Новации. 2014.№ 9 (188).
3. Живаева В.В., Липатов А.В., Нечаева О.А. Разработка вязкоупругих составов для ликвидации поглощений бурового раствора//Сборник материалов XXI Международной научно-практической конференции, 2017.
4. Кадыров Р. Р., Андреев В. А., Сахапова А. К., Зиятдинов Р. З. - Патент на изобретение №: 2506409 «Способ изоляции поглощающих пластов», Открытое акционерное общество "Татнефть" имени В.Д. Шашина, 2012г.
5. Каляянова О.А. Временная инструкция по ликвидации поглощений при бурении глубоких скважин в Восточной Сибири и Якутии//ВостСибНИИГГиМС, Иркутск, 1983. – С. 3-11.
6. Нечаева О.А., Живаева В.В. Изучение параметров гель-раствора для бурения солесодержащих и неустойчивых горных пород// «Бурение и нефть», № 10, Москва, 2009
7. ОАО "СибНИИИП". Проект № 83т на строительство горизонтальной скважины Красноленинского нефтегазоконденсатного месторождения.
8. Патлай А. В., Кадыров Р. Р., Жиркеев А. С., Сахапова А. К., Зиятдинов Р. З., Абусалимов Э. М. - Патент на изобретение №: 2566356 «Способ закачки двухкомпонентного состава в пласт», Открытое акционерное общество "Татнефть" имени В.Д. Шашина, 2014г.
9. Программа для ЭВМ MarCS Engineer. Руководство пользователя. – М.: ООО НИИЦ «Недра-тест», 2018. – 34 с.
10. Расчёт кольматантов в ПК «Инженерные расчеты строительства скважин».
11. Цаплин Д. В., Нечаева О. А. Разработка кольматирующего материала для ликвидации поглощений бурового раствора // Нефть. Газ. Новации. 2020. 67-68 с.

ОПЫТ ПРОИЗВОДСТВА ЭМУЛЬГАТОРА ДЛЯ РАСТВОРОВ НА УГЛЕВОДОРОДНОЙ ОСНОВЕ И СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ С ЗАРУБЕЖНЫМИ АНАЛОГАМИ

Шульга А.А., Бенцианов О.И.

ООО «Кемпартнерс», г. Москва, Вн.тер.г. муниципальный округ пр-т Вернадского, д. 41, стр. 1, эт./помещ. 7/1, каб. 718

E-mail: aleksandra.shulga@propartners.ru

В настоящее время при бурении скважин наиболее востребованными являются обратные (инвертные, гидрофобные) эмульсии. Комплекс уникальных свойств обеспечивает инвертным эмульсиям ряд неоспоримых преимуществ по сравнению с растворами на водной основе: минимальное влияние на коллекторские свойства продуктивных пластов; инертность к разбуhrиваемой горной породе и термостабильность [1]. Актуальны при бурении в сложных геолого-технических условиях набухающих глин и глинистых сланцев и высоких пластовых температурах и давлении. Кроме того, они легко утяжеляются в широком диапазоне плотностей, устойчивы к загрязнениям и легко очищаются от шлама, в результате чего возможно их многократное применение [2,3]. Чтобы придать обратной эмульсии относительную устойчивость, используют специальные вещества – эмульгаторы. Действие эмульгаторов основано на способности поверхностно-активных веществ снижать межфазное поверхностное натяжение в двухкомпонентной гетерогенной системе (вода и углеводород) и образовывать агрегативно устойчивые эмульсии [4,5].

В последнее время в России большинство нефтесервисных компаний всё больший интерес проявляют к эмульгаторам отечественных производителей и импортозамещению в целом из-за нестабильности курса, задержки поставок и ухода зарубежных компаний с рынка. В связи с этим в данной работе представлен синтез эмульгатора для обратных эмульсий более чем на 90% состоящий из российского сырья, результаты лабораторных испытаний, пилотный эмульгатор, полученный в промышленном реакторе, а также приведен сравнительный анализ с зарубежными аналогами.

Подбор легкого таллового масла для синтеза эмульгатора

Основным компонентом будущего эмульгатора является легкое талловое масло (ЛТМ) – начальная фракция разгонки сырого таллового масла (нейтральные летучие вещества и летучие жирные кислоты, главным образом – пальмитиновая). Данное сырье получают путем дистилляции и ректификации сульфатного мыла, которое в свою очередь образуется в процессе сульфатной варки целлюлозы (древесины различных пород). В зависимости от исходной породы древесины, процесса варки, полноты выделения и очистки сульфатного мыла, а также дальнейшей его переработки, получают талловое масло с различным химическим составом жирных кислот (длинноцепные монокарбоновые кислоты, такие как олеиновая, линолевая, миристиновая, линоленовая, стеариновая и пальмитиновая кислота), которые напрямую влияют на итоговый эмульгатор [6].

В данной работе были проанализированы 4 завода производителя ЛТМ. Поскольку количество свободных жирных кислот в масле играет ключевую роль, то в каждом образце определяли К.Ч. согласно ГОСТ 31933-2012. Помимо этого, исходный состав ЛТМ влияет на конечные физико-химические характеристики эмульгатора и, соответственно, буровой раствор в целом, поэтому не все образцы подходили для синтеза продукта (табл. 1).

Таблица 1. Сравнительные результаты нескольких образцов ЛТМ различных производителей

Производитель ЛТМ	К.Ч., мгКОН/г по ПК производителя	К.Ч., мгКОН/г Фактическое по ГОСТ 31933-2012	Примечание
№1	165,3	152,4	Высокие показатели фильтрации в конечном продукте
№2	165,4	155,2	Хорошие показатели фильтрации и ЭС, сложности поставки сырья
№3	148,6	128,2	Низкая эмульгирующая способность
№4	155,1	137,2	Оптимальные показатели фильтрации и ЭС, а также доступность сырья

Лабораторный синтез эмульгатора обратных эмульсий

Способ получения эмульгатора для буровых растворов на углеводородной основе реализуют следующим образом (рис.1).

На первой стадии в трехгорлую круглодонную колбу объемом 500 мл, снабженную механическим перемешивающим устройством, нисходящим холодильником и термометром, помещают расчетное количество легкого таллового масла (ЛТМ) и соответствующего диэтилентриамина (ДЭТА). Полученную смесь нагревают при температуре от 25 °С до 170°С во временном интервале от 30 минут до 6 часов с получением конечного **полупродукта**. Выделившуюся в ходе реакции воду собирают в насадку Дина-Старка. Полноту протекания реакции определяют по изменению К.Ч.

На второй стадии в реакционную смесь добавляют при перемешивании малеиновый ангидрит в 1-, 1,5- или 2-кратном соотношении по отношению к массе ДЭТА. Нисходящий холодильник заменяется обратным, и смесь продолжают перемешивать в интервале от 30 минут до 4 часов при 25 – 140 °С. При взаимодействии полупродукта с МА по реакции Дильса-Альдера образуется итоговый **эмульгатор ChemEmul A** содержащий полиамид с концевой карбоновой кислотой.

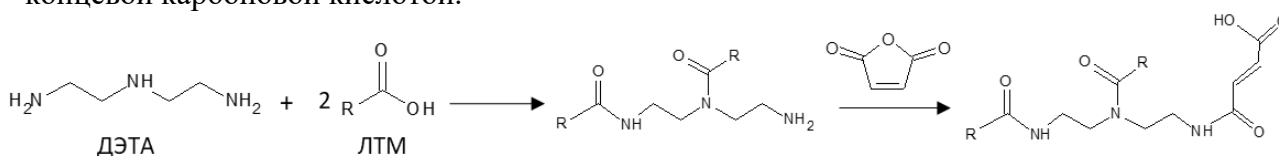


Рис. 1. Двухстадийная схема синтеза эмульгатора обратных эмульсий.

Ключевым моментом синтеза будущего эмульгатора стал подбор массовых соотношений ЛТМ, ДЭТА и малеинового ангидрида, а также температурный режим и временной интервал протекания реакции.

На основании проанализированных и воспроизведенных патентных данных [7-9] было подобрано несколько вариантов массовых соотношений ЛТМ к ДЭТА (табл. 2). При уменьшении количества ЛТМ и увеличении ДЭТА в системе товарная форма полупродукта становится слишком густой, либо вовсе затвердевает при комнатной температуре. Что может быть связано с образованием смеси продуктов реакции конденсации между жирной кислотой и полиамином. И, наоборот, при большом избытке ЛТМ (20:1) останутся незадействованные карбоксильные группы жирной кислоты, что приведет к большому расходу масла и к снижению эффективности будущего эмульгатора. Оптимальным соотношением ЛТМ:ДЭТА в частном случае является 13:1.

Таблица 2. Массовые соотношения ЛТМ:ДЭТА

Полупродукт	Массовое соотношение ЛТМ:ДЭТА	Товарная форма
1	6:1	твердая
2	9:1	пастообразная
3	13:1	текучая
4	17:1	текучая
5	20:1	текучая

Основным показателем завершения реакции на 1 стадии является значение кислотного числа (К.Ч.), которое определяется на протяжении всего времени синтеза.

Как видно из графика (рис. 2) зависимости К.Ч. от времени синтеза при различных температурах, 1 часа недостаточно для полного протекания реакции, за 2 часа К.Ч. снижается до 34 при температурах 140 – 170 °С, а дальнейшее перемешивание до 4 часов ведет к сильному осмолению и отверждению продукта. Так же одним из косвенных признаков окончания реакции может свидетельствовать завершение отгонки воды, которая отгоняется до 2 часов при температуре 140 °С.

По результатам установлено, что чем выше температура синтеза, тем более высокой стабилизирующей способностью обладают полученные продукты и тем меньше необходимое для этого время синтеза, но также более высокая температура может негативно сказаться на конечной товарной форме и качестве готового продукта, при температурах 160- 170 °С.

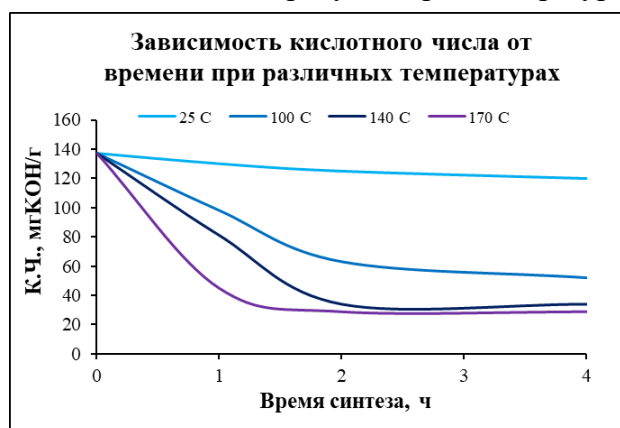


Рис. 2. Зависимость К.Ч. от времени при различных температурах

На 2 стадии синтеза было подобрано оптимальное количество малеинового ангидрида (МА) по отношению к ДЭТА. Как видно из графика (рис. 3) отношение 1:1 недостаточно для полного присоединения МА к свободным аминным группам. Увеличение концентрации МА относительно ДЭТА более чем в 2 раза не целесообразно и приводит к отверждению конечной смеси. Оптимальное соотношение МА к ДЭТА является 1:1,5.

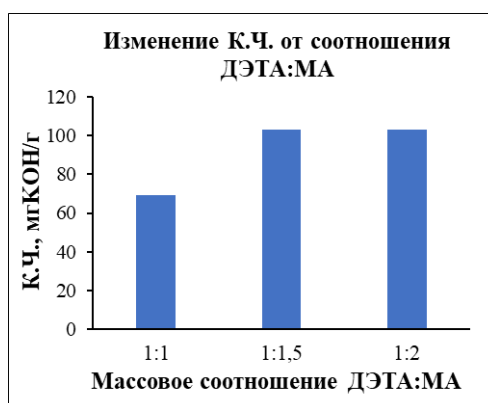


Рис. 3. Зависимость изменения К.Ч. от соотношения ДЭТА:МА

Таким образом подобрана оптимальная рецептура для синтеза эмульгатора обратных

эмульсий в рамках лабораторных исследований: на 1 стадии реакционная смесь из ЛТМ и ДЭТА в массовом соотношении 13:1 перемешивается 2 часа при температуре 140 °С с отгонкой воды. Затем добавляют малеиновый ангидрид в 1,5-кратном избытке относительно массы ДЭТА и продолжают перемешивание ещё 1,5 часа при 140 °С. Степень протекания реакций на обеих стадиях проверяют по К.Ч.

Анализ полученных веществ

Параметры полученной обратной эмульсии определяются в соответствии с ISO 10414-2 «Промышленность нефтяная и газовая. Промысловые испытания буровых растворов. Часть 2: Буровые растворы на углеводородной основе».

Измерение плотности проводится пикнометрическим методом либо на рычажных весах.

Реологические параметры определяются при 49 °С на ротационном вискозиметре OFITE900, согласно инструкции к прибору.

Показатель электростабильности определяется при температуре 49 °С, на анализаторе стабильности эмульсий OFITE131-50, согласно инструкции к прибору.

Показатель статической фильтрации определяли на фильтр-прессе НР/НТ при температуре 90°С и перепаде давления 500 psi с использованием фильтровальной бумаги согласно ISO 10414-2.

Методика получения обратных эмульсий

Исследования проводились на модельных буровых растворах, содержащих в качестве углеводородной фазы, либо минеральное масло КЗМ-34 компании ООО «Камский завод масел» плотностью 0,832 г/см³ при температуре 20 °С, кинематической вязкостью не более 4 мм²/с при температуре 40 °С, температурой вспышки в открытом тигле не менее 90 °С, либо синтетическое масло Rosneft Drilltec В2 с кинематической вязкостью не более 3 мм²/с при температуре 40 °С, температурой вспышки в открытом тигле не менее 80 °С. В качестве водной фазы использовались растворы CaCl₂ с плотностями 1,25 г/см³ и 1,32 г/см³. В состав растворов также входил органобентонит, выполняющий функции структурообразователя, гидроксид кальция, карбонат кальция и баритовый концентрат в качестве утяжелителя (табл. 3).

Таблица 3. Рецептuru модельной обратной эмульсии

№	Наименование реагента	Концентрация, г, см ³	Скорость и время перемешивания
1	Базовое масло	210	-
2	Органобентонит	4,5	20 мин / 12000 об/мин
3	Эмульгатор СЕМ EMUL А	7,5	5 мин / 12000 об/мин
4	Гидроксид кальция	4	10 мин / 12000 об/мин
5	Раствор хлорида кальция (ρ=1,320±0,001 г/см ³)	90	20 мин ввод + 10 мин перемешивание / 12000 об/мин
6	Мрамор молотый фракция 5-50 мкм	110	10 мин / 12000 об/мин
7	Барит КБ-3	170	15 мин / 12000 об/мин
ВНО 70:30, ρ=1,55±0,02 г/см³			

Результаты испытаний лабораторных и промышленных образцов

В данной работе определяли основные технологические параметры бурового раствора: электростабильность (ЭС), реологические параметры (пластическая вязкость (PV), динамическая вязкость (YP), СНС_{10 сек} и СНС_{10 мин}) и фильтрацию НТ/НР. Замер параметров проводился до термообработки (ТО) и после термообработки в динамической вальцовой печи при 120 °С, 16 часов. В таблице 4 представлены результаты трёх параллельных лабораторных и промышленных синтезов эмульгатора *ChemEmul А* на двух УВ основах – КЗМ-34 и Rosneft Drilltec В2.

Как видно из полученных данных, лабораторные эмульгаторы, синтезированные по ранее описанной методике, на минеральной основе КЗМ имеют оптимальные показатели фильтрации – 2,0 мл – 3,2 мл до ТО и 3,2 мл – 3,6 мл после ТО, и электростабильности – 575 В – 630 В до ТО и 1046 В – 1069 В после ТО в динамике при 120 °С. Ключевым моментом

является воспроизводимостью эмульгатора в рамках лабораторного синтеза, что можно судить по реологическим параметрам – пластической и динамической вязкости, СНС_{10 сек} и СНС_{10 мин}. Данные, полученные на синтетической основе Rosneft Drilltec B2, также показывают удовлетворительные результаты после термообработки в вальцовой печи при 120°C: фильтрация НТ/НР – 5,4 мл, ЭС – 539 В.

Результаты испытания первых промышленных образцов сильно расходились с испытаниями лабораторными образцов. После отладки режимов реактора и своевременного анализа К.Ч. на 1 стадии реакции параметры ЭС и фильтрации для промышленных образцов приблизились к лабораторным испытаниям и в дальнейшем превзошли их.

Таблица 4. Результаты испытаний лабораторных и промышленных образцов

Название реагента	Термообработка	Основа для РУО	Ф-я ПР/НТ, см ³ /30мин	ЭС, В	PV, сПз	УР, фнт/100фт ²	СНС 10сек, фнт/100фт ²	СНС 10мин, фнт/100фт ²
Лабораторный синтез №1 СHEM EMUL A	нет	КЗМ-34	3,0	575	35	19	11,5	16,5
	Динамика 120 °С 16 часов		3,6	879	37,5	35	18	19
Лабораторный синтез №2 СHEM EMUL A	нет	КЗМ-34	2,8	630	35	18,5	12,5	17
	Динамика 120 °С 16 часов		3,4	858	38	33,5	17,5	19,5
Лабораторный синтез №3 СHEM EMUL A	нет	КЗМ-34	3,2	611	37	21	13	17
	Динамика 120 °С 16 часов		3,6	879	39	35	18	19,5
Лабораторный синтез №3 СHEM EMUL A	нет	Rosneft Drilltec B2	5,2	324	18,5	6	4	6
	да в динамике 120 °С 16 часов		5,4	539	20	7	7	8,5
Промышленный синтез №1 СHEM EMUL A	нет	КЗМ-34	3,8	749	36	30	19	25
	Динамика 120 °С 16 часов		4,0	770	39	32	19	26
Промышленный синтез №2 СHEM EMUL A	нет	КЗМ-34	4,4	598	37	20	15	20
	Динамика 120 °С 16 часов		4,6	689	39	23	16	18
Промышленный синтез №3 СHEM EMUL A	нет	КЗМ-34	4,0	706	38,5	25,5	18	23
	Динамика 120 °С 16 часов		4,0	720	40	27	17	19
Промышленный синтез №3 СHEM EMUL A	нет	Rosneft Drilltec B2	4,2	618	19	6	6	8
	да в динамике 120 °С 16 часов		3,8	600	22,5	8	8	10

Сравнительный анализ с импортными эмульгаторами

Сравнение проводили 3 зарубежными аналогами- комплексными эмульгаторами, объединяющими в одной функции первичного и вторичного эмульгаторов и гидрофобизатора. Образец EMULAM PS ONE имеет высокие показатели электростабильности, но также имеет параметры фильтрации на 40% выше конечного продукта **ChemEmul A**.

Образец эмульгатора от GumPro, показывает хорошие параметры электростабильности, но по показателю фильтрации незначительно уступает образцу **ChemEmul A**, так же, как и образец от Baker Hughes.

Таблица 5. Сравнительный анализ промышленного образца *ChemEmul A* с тремя зарубежными эмульгаторами

Название реагента	Термообработка	Основа для РУО	Ф-я НР/НТ, см ³ /30мин	ЭС, В	PV, сПз	УР, фнт/100фт ²	СНС 10сек, фнт/100фт ²	СНС 10мин, фнт/100фт ²
Промышленный синтез №3 СHEM EMUL A	нет	КЗМ-34	4	706	38,5	25,5	18	23
	Динамика 120 °С 16 часов		4	720	40	27	17	19
ИТАЛИЯ производитель: Lamberti Emulam PS ONE	нет	КЗМ-34	4,8	847	42,6	67,6	41,8	41,9
	Динамика 120 °С 16 часов		6	1175	39,4	73,1	47,2	47,7
ИНДИЯ производитель: GumPro	нет	КЗМ-34	4,6	566	34	50	25,5	27
	Динамика 120 °С 16 часов		4,8	895	39	67	47	55
ВЕЛИКОБРИТАНИЯ производитель: Baker Hughes	нет	КЗМ-34	3,2	738	31,2	65,3	32,9	33
	Динамика 120 °С 16 часов		4,4	930	31,7	90,6	46,1	46,5

Подобрана оптимальная рецептура синтеза эмульгатора обратных эмульсий в лабораторных условиях: смесь ЛТМ:ДЭТА в массовом соотношении 13:1 перемешивают 2 часа при температуре 140 °С, после чего добавляют малеиновый ангидрид в 1,5-кратном избытке по отношению к ДЭТА и смесь продолжают перемешивать еще 1,5 часа при 140 °С с получением итогового эмульгатора *Chem Emul A*.

Осуществлен переход от лаборатории к производству с корректировкой соотношений и временных режимов синтеза. Налажен выходной контроль качества промежуточного и финального продукта на производственной площадке.

Эмульгатор *Chem Emul A* сопоставим по качеству с зарубежными аналогами. Обратные эмульсии на его основе имеют умеренные показатели фильтрации, высокую электростабильность на синтетических и минеральных основах с различной кинематической вязкостью.

Литература

1. Токунов В.И., Хейфец И.Б. Гидрофобно-эмульсионные буровые растворы. М.: Недра, 1983. 167 с
2. Булатов А.И., Макаренко П.П., Проселков Ю.М. Буровые промывочные и тампонажные растворы. М.: Недра, 1999. 424 с.
3. Орлов Г.А., Кендис М.Ш., Глуценко В.Н. Применение обратных эмульсий в нефтедобыче. М.: Недра, 1991. 224 с.
4. К.В. Илюшина, А.С. Шестаков, М.А. Кузьминова, А. В. Фалалеев. Обратные эмульсии, стабилизированные моноэтаноламидами жирных кислот подсолнечного масла // Конденсированные среды и межфазные границы, 2017. Том 19, № 4, С. 509–516
5. В.А. Яновский, А.Д. Фензель, М.О. Андропов, Р.С. Фахрисламова, А.С. Захаров, Р.А. Чуркин, К.М. Минаев. Влияние условий синтеза эмульгатора на свойства гидрофобно-эмульсионного бурового раствора // Журнал Нефтяное хозяйство, 2018
6. Г.С. Акимова, А.В. Курзин, О.С. Павлова, А.Н. Евдокимов. Химия и технология компонентов сульфатного мыла: учебное пособие. ГОУВПО СПбГТУРП. – 2008. С. 104
7. Пат. RU 2 535 977 С2 Полиамидный эмульгатор, основанный на полиаминах и жирной кислоте/карбоновой кислоте для использования в буровом растворе на масляной основе, патентообладатель АКЦО НОБЕЛЬ Н.В.
8. Пат. RU 2 762 504 С1 Способ получения эмульгатора инвертных эмульсий и эмульгатор инвертных эмульсий для буровых растворов, патентообладатель: Общество с ограниченной ответственностью Научно-производственное объединение «НИИПАВ» (ООО НПО «НИИПАВ»)

ЭФФЕКТИВНЫЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ЖИДКОСТИ И СОСТАВЫ ДЛЯ ЗАКАНЧИВАНИЯ И РЕМОНТА НЕФТЕГАЗОВЫХ СКВАЖИН

Ноздря В. И., Перепелятник И. Н., Мартынов Б. А. (ООО «НПК «Спецбурматериалы») 140180; г. Жуковский, ул. Гастелло, д. 1А тел./факс (495) 505-51-25, e-mail: npk@scsbm.ru

Заканчивание скважин требует комплексного подхода в выборе систем растворов для первичного вскрытия, перфорации, глушения, испытания и освоения. Данный подход гарантирует максимальное сохранение потенциальной продуктивности вскрытых отложений и высокий экономический эффект за счёт быстрого выхода эксплуатационных скважин на режим.

К современным системам заканчивания скважин предъявляется множество требований, основными из которых являются следующие:

- 1) безаварийная проводка стволов на этапе заканчивания;
- 2) качественная очистка ствола скважины от выбуренной породы;
- 3) минимизация потери промывочных жидкостей в процессе проведения технологических операций;
- 4) обеспечение беспрепятственного спуска и качественного крепления эксплуатационной колонны или хвостовика;
- 5) минимизация отрицательного воздействия на фильтрационно-ёмкостные свойства (ФЭС) пород-коллекторов;
- 6) качественный спуск внутрискважинного оборудования для освоения и эксплуатации скважин;
- 7) сокращение сроков вывода скважин на запланированный режим.

Нашей компанией на протяжении более 10 лет велась последовательная деятельность по разработке различных технологических жидкостей, отвечающих современным требованиям и стандартам для различных геолого-технических условий. Результатом этой работы явилась широкая линейка перспективных и уже широко внедрённых систем технологических жидкостей для бурения в сложных разрезах. Это системы для первичного вскрытия Полиэмульсан, Полибур-Турбо, Полиэконал Аква, Поли ТЩР и др. А также системы технологических жидкостей, применяемые для испытания, освоения и глушения скважин на стадиях заканчивания, такие как ПолиРДИ, Полидегидрат, Поли РИР НФ-АЦ, Поликарбоблок и др.

Основное достоинство разработанных составов – это полная совместимость с растворами для первичного вскрытия, а также обеспечение сохранения ФЭС пород-коллекторов, что подтверждается исследованиями на натуральных ядрах (таблица 1) и фактическим применением этих систем при заканчивании скважин на Ковыктинском, Чаяндинском и других месторождениях.

Таблица 1. Результаты тестирования на натуральных ядрах Чаяндинского НГКМ

Наименование раствора	Проницаемость ядра по керосину до закачки БР, 10^{-3} мкм^2	Макс. градиент давления начала фильтрации керосина после закачки БР с постоянным давлением/ПолиРДИ, атм/м	Коэфф. восп. первичной проницаемости после закачки БР с постоянным давлением ($k_{бр}$)/ Коэфф. восп. первичной проницаемости после ПолиРДИ ($k_{жз}$), %/ Коэфф. восп. вторичной проницаемости ($k_{вт}$), %
Полиэмульсан + ПолиРДИ	28,5	36,3/34,3	82,1 / 91,9
ПолибурТурбо + ПолиРДИ	52,33	18,77/18,21	76,8 / 98,3

Система ПолиРДИ предназначена для испытания и освоения нефтегазовых скважин в условиях АНПД, обладает низкой плотностью (не более 860 кг/м³), наилучшая совместимость с системами растворов на неводной основе и, в частности, с Полиэконал Флора, Полибур Турбо и Полиэмульсан. Её основные особенности:

- возможность применения в зимнее время, потеря текучести при температурах не выше минус 45°С;
- полное сохранение коллекторских свойств продуктивных пластов при испытании и освоении скважин;
- обладает противогидратными свойствами, т.е. предотвращает гидратообразование при испытании и освоении скважин.

Исследования по взаимодействию состава ПолиРДИ с основными растворами представлены в таблице 2.

Таблица 2. Исследование взаимодействия состава Поли РДИ с буровыми растворами Полиэмульсан и Полибур-Турбо с целью определения совместимости

Параметр	Полибур Турбо	Значение после смешения с ПолиРДИ			Полиэмульсан	Значения после смешения с ПолиРДИ		
		1:3	1:1	3:1		1:3	1:1	3:1
Пропорции	0:1	1:3	1:1	3:1	0:1	1:3	1:1	3:1
Плотность после фильтрации через сетку 1-1,5 мм, г/см ³	0,858	0,840	0,836	0,825	0,978	0,935	0,888	0,848
Фильтрация, см ³ /30 мин	4	6,5	11	20	-	-	-	-
Корка, мм	0,5	0,3	0,3	0,5	-	-	-	-
pV	18	11	6	3	33	13	8	4
ДНС	28,7	9,6	9,6	9,6	67	19,1	4,8	0
СНС 1/10	19,1	14,3/19,1	14,3	9,6/14,3	17,2/19,1	9,6	4,8	0
Электростабильность, В	1023	750	1062	1250	350	630	660	566

Применение состава ПолиРДИ на этапе заканчивания скважин на Ковыктинском месторождении позволило сохранить коллекторские свойства пластов-коллекторов и обеспечить технологичность процесса освоения за счёт предупреждения гидратообразований и без потери прокачиваемости в зимнее время года.

С целью предупреждения возникновения гидратообразований при испытании и освоении газовых скважин был разработан состав **Полидегидрат**, представляющий собой водно-спиртовую смесь с добавлением неорганических солей и ингибиторов набухания глин для предотвращения ухудшения ФЭС. Его основные особенности:

- состав Полидегидрат поставляется с различной плотностью (0,85 – 1,1 г/см³), концентрация Полидегидрат выбирается, исходя из термодинамических параметров скважинных условий;
- имеет температуру кристаллизации от минус 35 до минус 40°С в зависимости от требуемой плотности и степени снижения равновесной температуры гидратообразования;
- характеризуется отсутствием любых ограничений в эксплуатации, транспортировке и хранении, свойственных метанолу, защищает пластовый коллектор от ущерба при глушении, ингибирует набухаемость глин, снижает межфазное натяжение, что ускоряет выход скважин на режим, а также полностью совместим с фильтратом буровых растворов.

В таблице 3 представлены основные технические характеристики 2-х марок состава Полидегидрат, а на рисунке 1 показаны условия фазового равновесия при различных концентрациях.

Таблица 3. Основные технологические характеристики состава Полидегидрат

Параметры	Значения	
	Марка М	Марка Т
Плотность ρ , г/см ³	0,85-0,95	0,95-1,10
Кинематическая вязкость, мм ² /с	1-3	3-20
Скорость коррозии при 20°C, мм/год (сталь Ст.3), не более	0,07	0,12
Массовая доля нерастворимых веществ, % не более	0,01	0,03
Совместимость с фильтратом буровых растворов на неводной основе, %	100	100
Поверхностное натяжение, мН/м	6-8	10-40
Температура вспышки (не менее), С	+30	+50
Температура кристаллизации, С	- 40	- 35

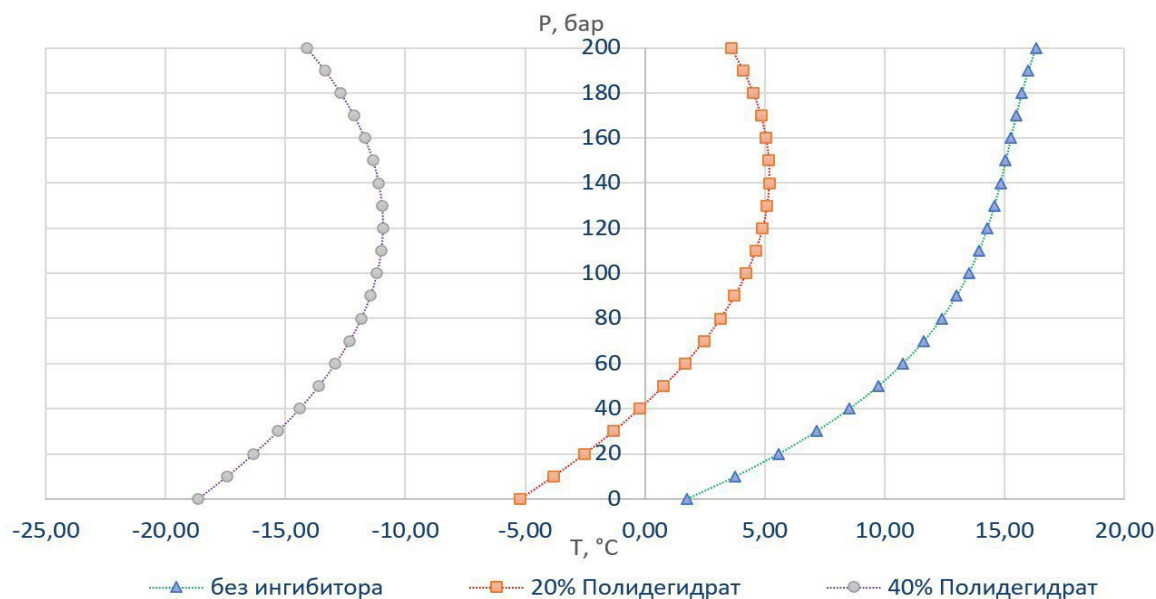


Рис. 1. Условия фазового равновесия гидратов P, T - условия фазовых равновесий гидратов модельной газовой смеси в исследуемых системах; точки – экспериментальные данные, линии – результаты расчета с помощью программ CSMHYD и CSMGem

Таблица 4. Сопоставление результатов фильтрационных исследований при моделировании процесса первичного вскрытия с использованием полимер-глинистого бурового раствора и жидкостей освоения на основе Полидегидрат и ВМР (30% об.)

№	Наименование раствора	Начальная проницаемость модели керна по керосину до закачки БР, 10 ⁻³ мкм ²	Макс.градиент давления начала фильтрации керосина после закачки БР с постоянным давлением/ЖЗ, Мпа/м	Кэфф.восст. первичной проницаемости после закачки БР с постоянным давлением ($k_{бр}$)/ Кэфф.восст.первичной проницаемости после жидкости заканчивания ($k_{жз}$), % Кэфф.восст. проницаемости ($k_{вт}$), %
1	Полимер-глинистый БР + Полидегидрат	463	1,45 / 0,36	13,1 / 52,9 / 365,7
2	Полимер-глинистый БР + ВМР (30 % об.)	863	0,515 / 0,216	19,8 / 47,4 / 217,6

К основным преимуществам состава можно отнести следующие:

- Применение состава Полидегидрат в качестве жидкости испытания, освоения позволяет предотвратить образование гидратов за счет снижения равновесной температуры на 7-25°С в зависимости от состава газа.
- Благодаря уникальным свойствам Полидегидрат позволяет исключить образование стойких водонефтяных эмульсий при взаимодействии с фильтратами ГЖ и пластовыми флюидами.
- Не требует дополнительных мер по очистке призабойной зоны, т.к. не содержит твердой фазы и обладает высокими ингибирующими свойствами. С целью оптимизации затрат при применении составов на основе Полидегидрат допускается использование смеси с минерализованными растворами солей К, Na, Mg.
- Обеспечивает оптимизацию финансовых затрат за счет возможности повторного использования на других скважинах.
- Все компоненты технологической жидкости Полидегидрат экологически безопасны.
- Состав обладает низкой температурой замерзания.

Одной из острых задач при ремонте скважин является щадящее глушение скважин с АНПД, склонных к поглощениям технологических жидкостей. Для решения такой задачи была разработана линейка блокирующих составов **Поликарбоблок** для временной изоляции продуктивных пластов.

Так, марка **Поликарбоблок В** представляет собой состав на водной основе для временного блокирования призабойной зоны продуктивных отложений при глушении в условиях АНПД, а также для контроля высокоинтенсивных поглощений технологических жидкостей при вскрытии пластов-коллекторов.

Краткие технологические характеристики:

- Многокомпонентный блокирующий состав для глушения скважин представляющий собой органоинеральный гель на водной основе.
- Отличается высокой блокирующей способностью в жестких условиях (Т=120°С).
- Позволяет сохранить коллекторские свойства пласта.
- Сокращает сроки вывода скважин на режим после ремонта.

Таблица 5. Технологические параметры состава Поликарбоблок В

Параметр	Значение
Плотность, г/см ³	1,10 – 1,16
Условная вязкость, с	500-600
Пластическая вязкость, мПа·с	20-60
Показатель фильтрации, Ф, см ³ /30 мин	2,5-3,0
Динамическое напряжение сдвига, дПа	115-350
СНС _{1/10} , дПа	60-145 / 70-160

К основным преимуществам состава Поликарбоблок В можно отнести следующее:

- Обладает уникальными блокирующими свойствами.
- Блокирующая способность подтверждена лабораторными испытаниями.
- Пластическая прочность 600-800 Па.
- Низкое значение фильтрации.
- Содержит минеральные и гидрогелевые наполнители.
- Область применения – карбонатные и терригенные коллектора.
- Легко разрушается при контакте с растворами HCl 10-12 %.

Технологические особенности применения и закачки состава Поликарбоблок В заключаются в одновременной подаче основной суспензии и активатора через тройник на

устье скважины по технологическим трубам в зону поглощения. При этом скорость подачи активатора выбирается из расчета обеспечения равномерного распределения по всему объёму основной суспензии, т.е. в 20 раз меньше, чем подача основного объёма суспензии. В качестве буферной жидкости допускается применение технической воды в объёме 0,5-1,0 м³. После закачки блокирующего состава и буферной жидкости производится продавка основной ТЖ в интервал зоны поглощения, исходя из фактического объёма технологических труб и обеспечения полной продавки блок-состава в зону поглощения. Производится выдержка блок-состава на реагирование в течение 30-40 минут, по окончании ТО скважину доливают и восстанавливают циркуляцию.

Марка **Поликарбоблок У** является быстросхватывающимся составом на неводной основе для временного блокирования призабойной зоны скважин в пластах-коллекторах и для контроля интенсивности поглощений промывочных жидкостей при первичном вскрытии и глушении скважин. Отличается простотой приготовления и применения в сложных геолого-технических условиях $K_a < 0,5$ и $T > 120^\circ\text{C}$. Ускоренная блокирующая способность при условии высокой обводненности ПЗП. Полное сохранение коллекторских свойств пласта-коллектора. Сокращает сроки вывода скважин на режим после ремонта.

Таблица 5. Технологические параметры состава Поликарбоблок У

Параметр	Значение
Плотность, г/см ³	1,40 – 1,60
Растекаемость, см	20
Пластическая вязкость, мПа·с	20-60
Динамическое напряжение сдвига, дПа	115-350
СНС _{1/10} , дПа	60-145 / 70-160
Пластическая прочность, кПа	10-22

Технология применения и закачки Поликарбоблок У:

– Особенность применения состава Поликарбоблок У состоит в необходимости контактирования закачиваемой суспензии с водными растворами или пластовой водой в зоне поглощения.

– При взаимодействии блок-состава с водной средой активатор компонента 2 растворяется и происходит мгновенная реакция загустевания и образования тампонирующей массы с высокой пластической прочностью.

– В качестве буферной жидкости допускается применение инертной жидкости (жидкости затворения) с регуляторами реологии в объёме 0,5-1,0 м³.

– После закачки блокирующего состава и буферной жидкости производится продавка основной ТЖ в интервал зоны поглощения, исходя из фактического объёма технологических труб и обеспечения полной продавки блок-состава в зону поглощения.

– Производится выдержка блок-состава на реагирование в течение 1-2 часов, по окончании ТО скважину доливают и восстанавливают циркуляцию.

Состав **Поли РИР НФ-АЦ** для деструкции вторичных эмульсий и растворения гидрофобных оболочек:

– Состав Поли РИР НФ-АЦ предназначен для обработки призабойной зоны скважин с целью деструкции вторичных эмульсий, растворения смолисто-асфальтовых отложений.

– Обладает высокой проникающей способностью и отмывающим действием в порах и капиллярных каналах.

– При проведении промывок фильтровой части хвостовиков растворяет и смывает сгустки, образующиеся корки из песчаника и смолянистых отложений в процессе освоения эксплуатационных скважин.

– При смешивании с остатками буровых растворов на неводной основе ведет себя как растворитель, тем самым понижает вязкость ГЖ и способствует эффективному удалению из ПЗП при испытании и освоении.

Таблица 6. Технологические характеристики состава Поли РИР НФ-АЦ

ρ , кг/м ³	T, с (ув)	Φ , см ³ /30 мин	ν , мм ² /с ²	T _{всп} С	T _{зам} С	T _{св} С
826	12	500	2,1	35	-45	250

Взаимодействие состава Поли РИР НФ-АЦ с буровым раствором Полиэко-нол Флора, утяжеленным до плотности 1,07 г/см³, и добавлением 10 % глинопорошка ПБМБ для имитации загрязнения выбуренной породой представлено в таблице 7.

Таблица 7. Совместимость технологических жидкостей при t 20°C

Состав	Реологические показатели при t 20°C				
	600/300	6/3	СНС 1мин/10 мин, дПа	PV, сПз	ДНС, дПа
Исходный Полиэконол Флора	110/67	12/11	67/76	43	114,7
75 % Полиэконол Флора + 25 % ПолиРИР НФ-АЦ	37/22	1/1	14/19	15	33,5
50 % Полиэконол Флора + 50 % ПолиРИР НФ-АЦ	14/8	1/1	0/0	6	9,56
25 % Полиэконол Флора + 75 % ПолиРИР НФ-АЦ	10/6	1/1	0/0	4	9,56

Результаты исследований и внедрения технологических жидкостей заканчивания с использованием комплексного подхода позволили повысить технико-экономические показатели процесса строительства эксплуатационных скважин на мразличных месторождениях, за счёт сокращения сроков освоения и выхода на режим работы добывающих скважин.

В целом, наша компания продолжает работу по исследованиям, разработке материалов и реагентов и апробации новых технологических решений для строительства и ремонта нефтегазовых скважин.

ОПТИМИЗАЦИЯ ТЕХНОЛОГИИ ПРИМЕНЕНИЯ СОСТАВА «ПОЛИСКРЕП» ДЛЯ ХИМИЧЕСКОГО УКРЕПЛЕНИЯ СЛАБО КОНСОЛИДИРОВАННОГО КОЛЛЕКТОРА И ОПЫТ ЕЕ ПРИМЕНЕНИЯ НА ГАЗОВЫХ И НЕФТЯНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЯХ

*Ефимов Н.Н., к.т.н., Ноздря В.И., к.г.м.н., Каранетов Р.В., к.т.н., Кочубей К.Н.¹,
Ермолаев А.И.², д.т.н., профессор, Кильмаматов А.А.³*

1- ООО «НПК Спецбурматериалы», 140180, г. Жуковский, ул. Гастелло, 1а, 2- РГУ нефти и газа имени И.М.Губкина, 119991, г. Москва, Ленинский пр-кт, 65, 3- НТЦ «НИС Нафтагас», 2100 г. Нови Сад, ул. Народного фронта, 12 Сербия, e-mail: efimov@scsbm.ru

Эксплуатация нефтяных и газовых скважин со слабо сцементированными коллекторами сопряжена с осложнениями, связанными с разрушением призабойной зоны пласта и выносом песка. Рассмотрен вариант оптимизированного химического способа укрепления призабойной зоны пласта с использованием состава «Полискреп». Приведены результаты лабораторного тестирования и промысловых испытаний оптимизированной технологии обработки песконесущих скважин.

Разработка нефтяных и газовых месторождений нередко связана с необходимостью эксплуатации продуктивных слабо консолидированных коллекторов. Проблема эксплуатации таких коллекторов заключается в неизбежном возникновении выноса дезинтегрированных частиц породы коллектора из разрушаемой призабойной зоны пласта в процессе работы скважин. Вынос твердых частиц во внутрискважинное пространство и далее к поверхности приводит к негативным последствиям, снижающим эксплуатационную надежность и добычные возможности скважинного фонда и требует реализации мероприятий по борьбе с пескопроявлениями.

Применяющийся комплекс мероприятий по ограничению выноса песка условно можно разделить на:

- **технологические**, заключающиеся в ограничении депрессии на продуктивный пласт, с целью снижения критического градиента давления ниже предельных значений напряжений разрушения пород коллектора по данным геомеханических исследований [1-3];

- **механические**, заключающиеся в размещении в призабойной зоне различных фильтровых конструкций (гравийных набивных, проволочных, щелевых, многослойных и пр.);

- **физико-химические**, заключающиеся в закачке специальных проницаемых тампонажных смесей (полимернопокрытый проппант, коксование нефти в пластовых условиях) [5];

- **химические**, заключающиеся в укреплении призабойной зоны коллектора обработкой пласта скрепляющими химическими составами (смолы различного вида, полимеры или водные растворы солей) [4].

Выбор в пользу того или иного способа ограничения выноса песка должен осуществляться на стадии проектирования разработки месторождения и базироваться на изучении геологического строения залежи, литологических, гранулометрических и геомеханических свойств породы коллектора, конструкции скважины и способа эксплуатации. Наиболее широкое распространение в борьбе с выносом песка получили механические способы с технологией с установкой фильтровых конструкций на стадии заканчивания скважин.

Как показывает практика, механические способы далеко не всегда позволяют эффективно решить задачу изоляции пескопроявлений в силу сложности конструкций некоторых скважин и/или значительной фракционной неоднородности пород коллектора, что осложняет корректный выбор характеристик фильтрующей оснастки. Кроме этого, эксплуатация скважин, оснащенных фильтровыми компоновками на этапе заканчивания, часто характеризуется снижением продуктивности за счет нарастающего скин-фактора из-за загрязнения фильтрующей оснастки в процессе эксплуатации.

Если же проектом не предусмотрено применение фильтров при эксплуатации нефтяных скважин, то по мере снижения пластового давления и роста обводненности продукции устойчивость пород слабо консолидированного коллектора снижается, что приводит к увеличению доли твердых частиц в потоке скважинной продукции [1-3,5].

В таких случаях возрастает привлекательность применения других (не механических) способов сохранения призабойной зоны пласта от разрушений. В качестве альтернативы, наиболее широкое применение получили химические методы укрепления призабойной зоны пласта (ПЗП). К преимуществам таких методов можно отнести отсутствие необходимости реконструкции ПЗП при обработке, а также значительно меньшие затраты в сравнении с оснащением (дооснащением) фильтровыми компоновками.

Типовой подход к реализации химического способа укрепления ПЗП заключается в закачке скрепляющего состава с последующей продавкой углеводородной жидкостью. Очевидным недостатком такого подхода является значительное снижение проницаемости, обусловленное изменением геометрии (уменьшением условного проходного диаметра) фильтрующих каналов вследствие адсорбции скрепляющего состава на поверхности зерен обрабатываемой породы. В большей мере это сказывается при обработке неоднородных терригенных коллекторов, характеризующихся высокой анизотропией проницаемости [7-10].

В данной статье приведены результаты апробирования в промысловых условиях разработанной авторами усовершенствованной технологии, относящейся к химическим способам укрепления призабойной зоны слабо консолидированных терригенных коллекторов. Предлагаемая технология позволяет расширить область своего эффективного применения за счет минимизации негативного воздействия на фильтрационно-емкостные свойства пласта из-за снижения естественной проницаемости.

В ООО НПК «Спецбурматериалы» проведен комплексный анализ основной номенклатуры базовых материалов, применяемых для химического укрепления ПЗП, включая, формальдегидные, полиуретановые, эпоксидные и кремнийорганические смолы, с целью сравнительной оценки их эффективности. По результатам лабораторных исследований установлено, что наиболее эффективным материалом, отвечающим условиям повышения эффективности применения химического способа укрепления ПЗП являются растворы кремнийорганических смол в органическом растворителе. Это обуславливается высокой стабильностью, термостойкостью, низкой вязкостью данных составов. Кроме этого, поверхность терригенных пород, обработанная кремнийорганическими смолами, меняет характер смачиваемости, приобретая гидрофобность [6]. На основе проведенных исследований разработана рецептура нового состава для укрепления ПЗП нефтяных и газовых скважин, получившего название «Полискреп».

Разрушение призабойной зоны скважин, эксплуатирующих слабо консолидированный коллектор, приводит к образованию каверн за обсадной колонной, что усложняет технологию применения химического способа укрепления ПЗП. В таких случаях перед проведением обработки необходимо произвести заполнение каверны классифицированным песком фракции $D_{50}=5-6 d_{50}$ грануляции пластового песка. Т.е. каверна заполняется песком в 5-6 раз крупнее пластового, что снижает гидравлическое сопротивление в заполненной каверне и крупный песок, выполняет роль дополнительного искусственного фильтра, после обработки Полискрепом.

Еще одной проблемой совершенствования технологии укрепления ПЗП с использованием смол является давление закачки, а именно обеспечение продавки скрепляющего состава в обрабатываемый пласт на заданную глубину, не превышая давления гидроразрыва. Зачастую, особенно для неглубоких скважин (до 1500 м), разница между пластовым и давлением гидроразрыва пород имеет небольшое значение, что создает риски при выполнении обработки.

Для решения данной проблемы предлагается в процессе обработки применять продувку инертным газом. В качестве инертного газа предусматривается использование азота, так как азотно-компрессорные установки серийно выпускаются и широко применяются российскими нефтегазодобывающими и сервисными компаниями [11,12].

Кроме этого, к преимуществам использования азота при проведении скважинных операций можно отнести не токсичность, отсутствие коррозионного влияния на элементы конструкции скважин и внутрискважинное оборудование, пожаровзрывобезопасность, а также сравнительно низкую растворимость и химическую инертность по отношению к пластовой воде и углеводородам.

Технология продувки газом призабойной зоны рекомендуется при гидрофобизации продуктивного горизонта на газовых скважинах [13].

В целом, усовершенствование технологии химического способа предотвращения разрушения ПЗП проводилась по следующим направлениям.

1. Снижение рисков гидроразрыва пласта и ухудшения проницаемости.

Поскольку пластовое давление на момент проведения обработки практически всегда можно считать условно постоянным, то цель оптимизации процесса обработки сводится к минимизации фильтрационных сопротивлений при продавке скрепляющего состава в ПЗП. Одним из факторов определяющим величину этих сопротивлений является водонасыщенность. В работе [14] авторами исследовался процесс продувки инертным газом пористой среды с высоким значением водонасыщенности. Отмечено, что при прокачке азота снижается как водонасыщенность, так и необходимое давление закачки.

Авторами были проведены фильтрационные эксперименты по закачке смолы в водонасыщенные насыпные модели. При этом одна из них подвергалась предварительной продувке азотом в количестве 20 поровых объемов образца. Результаты эксперимента на качественном уровне подтвердили ожидания (рис. 1). Как следует из рисунка 1, перепад давления при закачке смолы после предварительной продувки азотом снижается на 55- 65%.

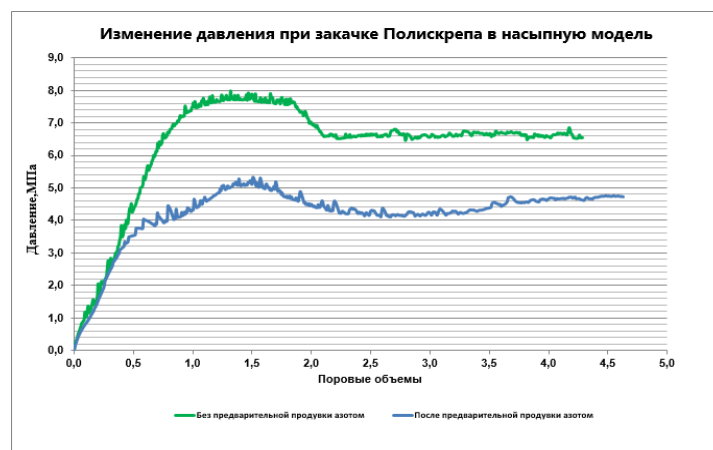


Рис. 1. Изменение давления при закачке смол в насыпные модели без (1) и с (2) предварительной продувкой азотом

Практическая реализация описанного подхода на скважинах подтвердила результаты экспериментов, причем давление закачки азота не достигало предельно установленного значения давления (90% от давления гидроразрыва), а стабилизация происходила на уровне среднего давления в зоне дренирования.

2. Повышение эффективности обработки пласта с неравномерной проницаемостью.

Снижение вязкости реагента (рисунок 2) позволяет произвести закачку расчетного объема скрепляющего состава при меньшем перепаде давления. В связи с этим был экспериментально определен эффект насыщения азотом раствора высоковязких смол в серии лабораторных испытаний с использованием капиллярного вискозиметра.

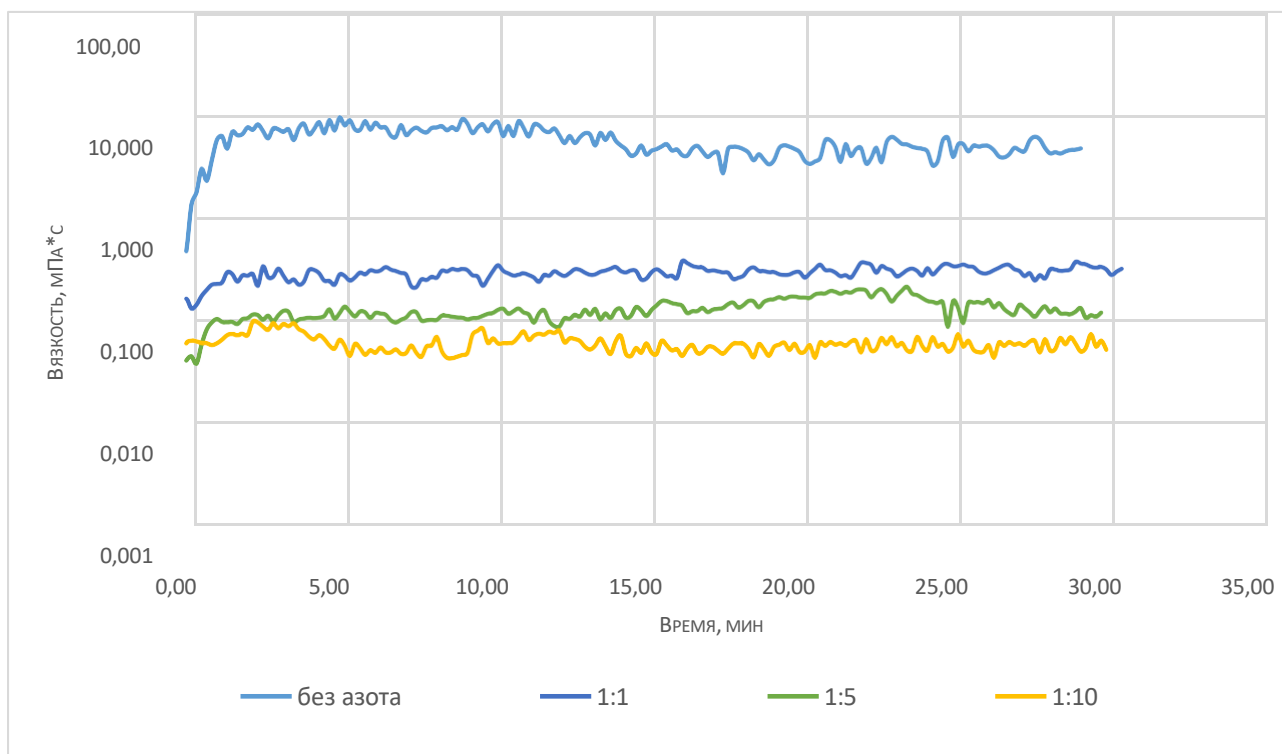


Рис. 2. Изменение динамической вязкости раствора кремнийорганической смолы при насыщении азотом

Согласно полученным результатам, отмечена значительная (в 100 раз) разница между вязкостью дегазированной и газонасыщенной смолы. На практике применение полученного эффекта реализовано параллельной закачкой скрепляющего состава и азота. После закачки расчетного объема реагентов, полученная газонасыщенная смесь продавливалась в пласт азотом. За счет снижения вязкости смолы при закачке ее в аэрозольном состоянии идет более равномерная пропитка ПЗП при неоднородной грануляции пласта-коллектора, что приводит к повышению прочности обработанной зоны. За счет непрерывной продувки азотом после закачки аэрозоля в пласте формируются каналы в период полимеризации смолы, что способствует снижению негативного влияния скрепляющего материала на проницаемость.

3. Обеспечение консолидации зерен коллектора с сохранением проницаемости.

Для практического решения данной задачи, как отмечено выше, обработанная скрепляющим составом модель продувалась азотом, способствуя испарению растворителя и, препятствуя оседанию реагента в порах, до наступления гелеобразования. Обработанная насыпная модель непрерывно продувалась азотом до достижения полной полимеризации.

По результатам эксперимента была проведена оценка изменения проницаемости насыпной модели по воде и керосину (табл. 1), а также выполнены геомеханические исследование и микрофотографирование шлифа полученной матрицы (рисунок 3).

Таблица 1. Изменение проницаемости насыпной модели до и после обработки смолой в сочетании с продувкой азотом при затвердевании

Проницаемость, мД	До обработки	После обработки	Δ , %
по керосину	3315.9	2873.8	-13.3
по воде	4538.0	2896.4	-36.2

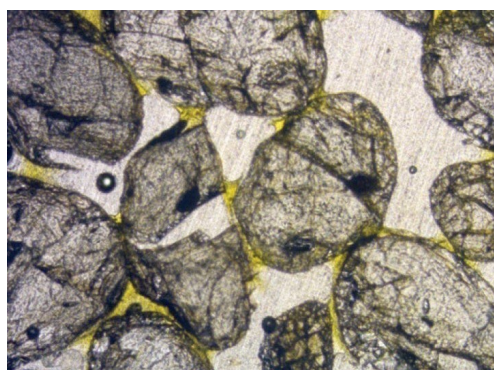


Рис.3. Микрофотография шлифа полученной матрицы насыпной модели ($\times 100$)

Полученные результаты геомеханических испытаний, кратко, заключаются в следующем. Сцепление S_0 для обработанных образцов составило 4,4 МПа, что в 4 раза выше значения сцепления S_0 для необработанных образцов, соответствующего значению 1,1 МПа. Сцепление характеризует наличие и прочность структурных связей, т.е. величина сцепления количественно коррелирует с пределом прочности на срез без учета нормальных напряжений. Минимальная прочность на одноосное сжатие после обработки скрепляющим составом при 20°C достигает $8 \div 10$ МПа.

За период апробации усовершенствованной в ООО НПК «Спецбурматериалы» технологии химического укрепления ПЗП с применением скрепляющего состава на основе раствора кремнийорганических смол - «Полискреп» на месторождениях ПАО «Газпром» с 2016 по 2022 год было проведено более 30 скважин-операций. При этом, технологический эффект в сокращении выноса песка составил от 90% до 100%, при сохранении дебита по газу на уровне доремонтных значений. В таблице 2 приведены данные по газодинамическим исследованиям, проведенным в скважине № x12 Юбилейного месторождения до и после обработки составом «Полискреп», а также по истечении 15 месяцев эксплуатации.

Таблица 2. Результаты газодинамических исследований по скважине № x12 Юбилейного месторождения

До ремонта			
Q реж, тыс. м ³ /сут	Водный фактор на режиме, мм ³ /м ³	Удельное содержание песка на режиме, мм ³ /м ³	Диаметр шайбы, мм
177,54	0,00	0,00	25,40
212,50	146,80	0,00	28,58
245,66	2833,20	10,55	31,75
278,15	4044,60	6,79	34,93
321,02	3504,40	9,81	41,28
После ремонта			
183,19	235,80	0,00	25,4
218,76	213,90	0,00	28,58
249,18	534,60	0,00	31,75
275,19	1609,00	0,00	34,93
321,47	1511,80	0,00	41,28
Через 15 месяцев эксплуатации			
166,00	0,00	0,00	25,40
199,00	22,6	0,00	28,58
231,00	60,4	0,00	31,75
260,00	303,2	0,00	34,93
309,00	617,3	0,00	41,28

С 2015 года технология укрепления ПЗП с применением состава «Полискреп» проходила испытания в АО «НИС-Нафтогас» республики Сербия. Было отмечено, что положительного результата достигали операции по обработке нефтяных и газовых скважин, приуроченных к песчаным пластам с грануляцией $d_{50} \geq 0,1$ мм, а на скважинах с грануляцией $d_{50} < 0,1$ мм положительные результаты не были достигнуты, при этом успешность составила 40% (2 из 5 скважин). Для обработки скважин с меньшей грануляцией, в 2021 году, технология была усовершенствована. За счет увеличения продолжительности предварительной продувки пласта азотом, совместной параллельной закачкой скрепляющего состава и азота, а также увеличением времени завершающей продувки пласта до 12 часов. В результате в 7 скважинах был достигнут 100% эффект от проведения обработки.

Опыт применения состава «Полискреп» для укрепления ПЗП в нефтяных скважинах показал хорошие результаты, в скважинах с обводненностью до 95%, с предварительной упаковкой каверны кварцевым песком перед обработкой.

Ограничениями применения технологии укрепления ПЗП составом «Полискреп», на наш взгляд, могут быть скважины с низкой проницаемостью (менее 20 мкм), высокой глинистостью (более 50%) и обводненностью (более 95%), что выражается в необходимости длительной подготовки (продувке азотом) и сложности подбора концентраций растворов смолы, обеспечивающих одновременно прочность и сохранение проницаемости.

Выводы

Для повышения качества ремонта осложненных пескопроявлениями посредством химического способа укрепления ПЗП скважин предложен ряд технических решений:

- предварительная продувка ПЗП азотом обеспечивает уменьшение водонасыщенности, снижение давления закачки и обеспечивает равномерное распределение скрепляющего состава в слабо консолидированном терригенном коллекторе;
- подача скрепляющего состава в ПЗП, предварительно насыщенную азотом, позволяет значительно снизить фильтрационные сопротивления, что обеспечивает равномерную пропитку как в высокопроницаемых участках, так и зон с меньшей проницаемостью;
- непрерывная закачка азота в призабойную зону скважины после обработки, в период полимеризации смолы, позволяет эффективно скреплять зерна в зоне контакта, сохраняя при этом проницаемость межзерновых каналов.

Применение азота позволило заметно повысить эффективность технологических операций по укреплению призабойной зоны пласта с применением растворов кремнийорганических смол в неоднородных по грануляции терригенных слабо консолидированных коллекторах.

Литература

1. П.А. Аксенова, В.П. Овчинников, А.Е. Анашкина. Технология и технические средства заканчивания скважин с неустойчивыми коллекторами; монография - Тюмень, ТНУ, 2018-134 с.
2. Пятахин М.В. Геомеханические проблемы при эксплуатации скважин. Москва, изд-во Газпром ВНИИГАЗ, 2011,-266 с.
3. Ефимов С.И. Совершенствование методов обоснования и расчета предельно допустимых депрессий и дебитов при эксплуатации газовых скважин. Дисс. на соискание ученой степени к.т.н. Москва, РГУ нефти и газа имени И.М. Губкина, 2021-123 с.
4. Д.А. Каушанский и др. Изучение прочностных и фильтрационных свойств образцов кернов, структурированных уретановым предполимером / Нефтяное хозяйство.-2016.-№3, с.105-107.
5. Перейма А.А., Кукулинская Е.Ю. Анализ причин разрушения призабойной зоны пласта в нефтегазовых скважинах и методы его предотвращения. //Строительство нефтяных и газовых скважин на суше и на море. - 2014. №5, с.33-37.
6. Н.Н. Ефимов и др. Укрепление призабойной зоны пласта газовых скважин для предотвращения выноса песка с применением кремнийорганического состава «Полискреп»././ Бурение и нефть,-2018,№3, с.32-34.

7. *А.А. Кильмаматов, М.А. Кузнецов, Я.М. Пантич, Д.А. Попич, М.М. Трипкович, К.Й. Деменеску, Н.П. Шумар, М.А. Пилипенко, Р.Р. Ягфаров, Н.Н. Ефимов.* Химическая альтернатива технологии gravel-pack для слабосцементированных коллекторов //Газовая промышленность, №1, 2020.
8. *Кильмаматов А.А., Пантич Я.М., Шумар Н.П., Деменеску К.Й., Ефимов Н.Н., Ноздря В.И.* Разработка нового подхода к лабораторным и промышленным испытаниям технологий контроля выноса песка на примере месторождений компании НИС а.д., Сербия// Нефтепромысловое дело, №9, 2020.
9. *Кильмаматов А.А., Шумар Н.П., Трипкович М.М., Деменеску К.Й., Ефимов Н.Н., Ноздря В.И.* Комплексный подход к испытаниям технологий контроля пескопроявления на примере объектов добычи компании АО "НТЦ НИС–Нафтагас" (Сербия)// Нефтепромысловое дело, №6, 2021.
10. *Кильмаматов А.А., Трипкович М.М., Ефимов Н.Н., Ноздря В.И., Ермолаев А.И.* Совершенствование физико-химических технологий укрепления прискважинных зон на месторождениях нефти и газа Сербии // Нефтепромысловое дело. 2021. № 12. С. 54-62. doi: 10.33285/0207-2351-2021-12(636)-54-62.
11. *Ермаков П.П., Еремин Н.А.* Нагнетание азота в пористые среды для увеличения нефтеотдачи //Геология, геофизика и разработка нефтяных месторождений, №11, 1996.
12. *Игнатьев Н.А., Синцов И.А.* Опыт и перспективы закачки азота в нефтегазовой промышленности // Фундаментальные исследования. – 2015. – № 11(4). – С. 678–682.
13. *Казарян В.П. и др.* Патент РФ № 2554656. Способ обработки призабойной зоны продуктивного пласта-коллектора газовой скважины. Опубликовано 27.06.2015 г.
14. *Орлов Д.М., Рыжов А.Е., Перунова Т.А.* Методика определения относительных фазовых проницаемостей по данным нестационарной фильтрации путем совместного физического и компьютерного моделирования // Прикладная механика и техническая физика. – 2013. – Т. 54, № 5. – С. 119–128.

ОПЫТ ВОДОИЗОЛЯЦИОННЫХ РАБОТ В СКВАЖИНАХ БОВАНЕНКОВСКОГО НГКМ С ПРИМЕНЕНИЕМ СОСТАВОВ НА ОСНОВЕ «УЛЬТРАЦЕМЕНТА-5» И «ПОЛИГЕЛЬ АСМ-КЗ»

Кочубей К.Н., ООО» НПК «Спецбурматериалы»

Значение месторождений полуострова Ямал, как ресурсной базы ПАО «Газпром» в текущей и ближайшей перспективе сложно переоценить. На сегодняшний день наиболее освоённым является Бованенковское НГКМ, где полностью закончено строительство скважин на апт-альбские отложения и ханты- мансийскую свиту, обустроено три газовых промысла и ведётся добыча газа. Месторождение является крупнейшим на полуострове Ямал по разведанным запасам газа.

Особую актуальность приобретает возможность обеспечивать бесперебойную добычу газа, в том числе наличие технологий капитального ремонта скважин.

Последний газовый промысел на Бованенковском НГКМ был введен в эксплуатацию в 2018 году. Установка обеспечивает сбор и подготовку газа из 68 скважин.

После запуска УКПГ было зафиксировано интенсивное поступление жидкости на входные сепараторы (более 250 м³/сут.), что более чем в 2 раза превышает производственные возможности комплекса очистных сооружений (КОС). По результатам гидрохимического анализа вода диагностировалась как пластовая (более 50 %).

Таким образом, поступление пластовой воды значительно ограничивало возможности УКПГ по объёмам добываемого газа.

В связи с невозможностью обеспечить очистку воды до нормативных показателей возникла необходимость в техническом перевооружении комплекса очистных сооружений (КОС) и увеличении фонда поглощающих скважин. Альтернативой данным решениям являлось выполнение водоизоляционных работ (ВИР) на газовых эксплуатационных скважинах с продукцией которых выносятся пластовая вода.

С целью определения причин обводнения продукции на фонде скважин были выполнены газодинамические исследования (ГДИ), определен источник поступления пластовой воды и установлено, что основной вклад в объём добываемой жидкости вносила продукция одного из кустов газовых скважин.

Поскольку перфорация эксплуатационной колонны в скважинах кустовой площадки проводилась только в газонасыщенной части разреза (с высоким удельным электрическим сопротивлением), выделенной по результатам геофизических исследований (ГИС), наиболее вероятной причиной поступления пластовой воды из скважин – возможное наличие заколонного перетока из водонасыщенных коллекторов.

Необходимо отметить, что по различным причинам, напрямую заколонный переток, а тем более его интенсивность определены не были.

При разработке мероприятий по изоляции водопритока использование, имеющегося опыта подобных работ в скважинах месторождений Надым-Пур- Тазовского региона, было крайне ограничено, поскольку механизм поступления воды принципиально отличался. Если в сеноманских скважинах Медвежьего месторождения обводнение продукции было связано с подъёмом ГВК, то на Бованенковском месторождении причиной поступления пластовой воды являлся заколонный переток из нижерасположенных водонасыщенных коллекторов.

В общем случае, с учётом имеющейся информации и опыта работ по изоляции заколонных перетоков, было принято решение о выполнении изоляционных работ путём формирования непроницаемой водоизолирующей перемычки между водо- и газонасыщенными коллекторами и установкой моста под давлением. Для создания гидравлической связи с заколонным пространством планировалось использовать нижнюю часть имеющегося перфорированного интервала либо выполнить дополнительную перфорацию эксплуатационной колонны.

С целью обеспечения возможности превышения давления опрессовки эксплуатационной колонны при продажке тампонажного раствора в пласт и оставления его на время ОЗЦ под давлением предполагалось использование мостовой заливочной пробки с установкой её между изолируемым и газонасыщенным участками ствола.

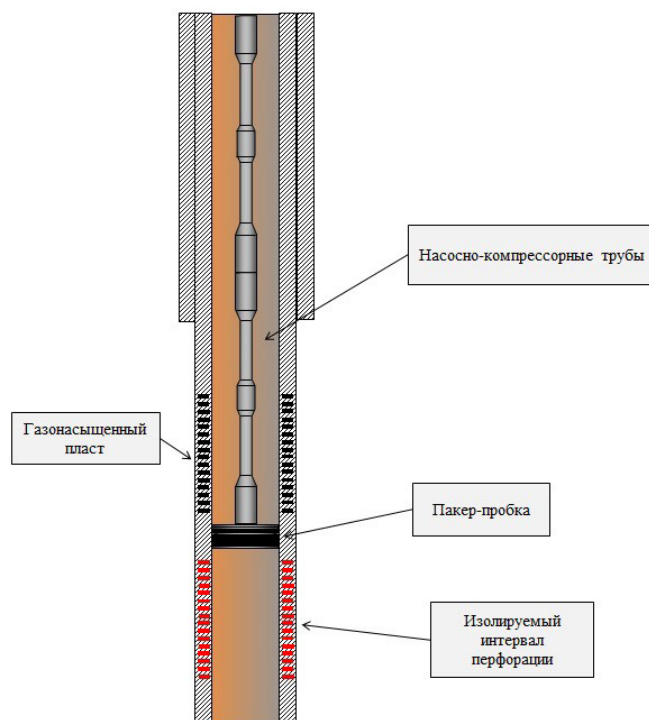


Рис. 1. Схема установки оборудования при выполнении ВИР в скважине

В процессе выполнения ремонтных работ потребовалось внести значительные изменения в первоначальный план.

После установки заливочной пробки, в процессе работ по определению приёмистости изолируемого интервала наблюдался значительный переток жидкости по затрубному пространству.

Наличие интенсивного перетока промывочной жидкости было интерпретировано как негерметичность пробки, вследствие нештатного срабатывания оборудования. Пробка была расфрезерована и выполнены повторные работы по определению приёмистости изолируемого интервала путем установки ремонтного пакера с привязкой его положения к разрезу по ГК. Однако переток жидкости по затрубному пространству сохранился. Таким образом было установлено, что циркуляция промывочной жидкости связана с перетоком по заколонному пространству, вследствие неудовлетворительного состояния цементного кольца. В дальнейшем, работы, выполненные на других скважинах куста, полностью подтвердили наличие каналов в заколонном пространстве.

Выполненные работы позволили установить, что имеющаяся интенсивность перетока позволяет выполнить ремонтные работы закачкой тампонажного раствора в кольцевое пространство, в тоже время, установка цементного моста под давлением в условиях наличия гидравлической связи между подпакерным и надпакерным пространствами сопряжена с наличием ограничений по величине давления продажки и опасностью прихвата колонны заливочных труб при её установке в интервале нарушения целостности эксплуатационной колонны.

С целью снижения вероятности прихвата при установке цементного моста был снижен до 2-3 м³ объём закачиваемого цементного раствора, а в процессе его продажки в пласт для предотвращения подъёма цемента по затрубному пространству выполнялась закачка промывочной жидкости.

Использованные технологические решения не позволяли в достаточной мере контролировать процесс закачки, поскольку продажка выполнялась двумя агрегатами по разным

пространствам, что не гарантировало заполнение заколонного пространства цементным раствором и не исключало закачку избыточного количества продажной жидкости.

С учётом опыта выполненных ремонтов, в технологию изоляции водопритока был внесён ряд изменений.

С целью исключения последствий возможного прихвата колонны заливочных труб, её часть, расположенную в интервале перфорации эксплуатационной колонны, сформировали из стеклопластиковых труб.



Рис. 2. Общий вид стеклопластиковых НКТ-73

Данное решение позволило отказаться от ограничений по объёму закачиваемого тампонажного раствора и закачки промывочной жидкости по затрубному пространству при продажке изоляционных материалов в пласт. Дополнительно, выполнили замену инструмента установки пробки на цементировочный шток, что снижало гидродинамические сопротивления при последующем удалении излишков цементного раствора обратной циркуляцией.

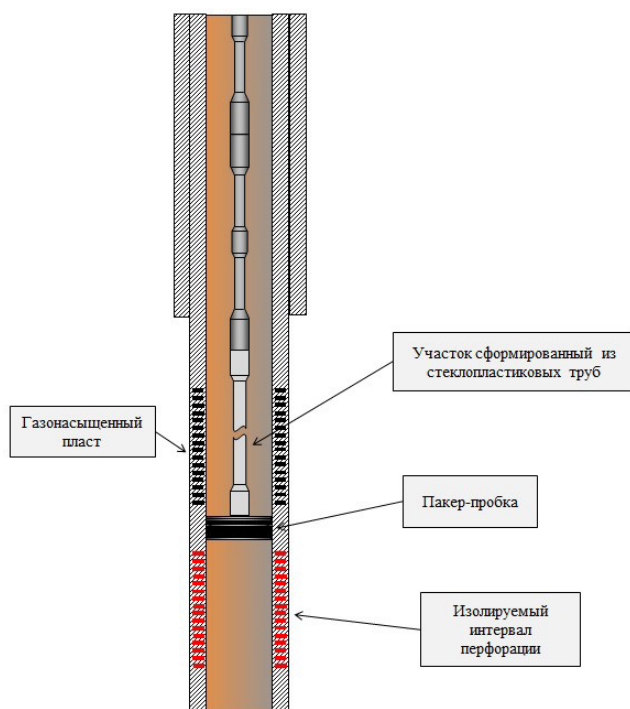


Рис. 3. Схема установки оборудования при РИР с применением стеклопластиковых НКТ.

При выполнении водоизоляционных работ с применением стандартного портландцемента в ряде скважин был получен прихват колонны заливочных труб. После создания осевой нагрузки 7-10 тн сверх собственного веса инструмента происходил обрыв колонны в интервале установки стеклопластиковых НКТ. Оставленные в скважине трубы удалялись путём разбуривания с применением трёхшарошечного долота с фрезерованным вооружением, применяемым для разбуривания цементных мостов. Таким образом, последствия потенциально возможной аварии сводились к необходимости разбуривания дополнительных 30- 50 м цементного моста.

В дальнейшем вместо традиционного портландцемента был применён микроцементный раствор на основе «Ультрацемент-5», а также использован низковязкий изолирующий состав обладающий высокой проникающей способностью на основе материала «Полигель АСМ-КЗ», который представляет собой нанодисперсное кремнийорганическое соединение, повышенной кислотостойкости.

Основными преимуществами его является:

- низкая вязкость раствора, близкая к вязкости воды;
- высокая проникающая способность в пористую среду за счёт наноразмеров геля;
- повышенная, по сравнению с полиакриламидным гелем, изолирующая способность и прочность геля;
- легкость управления временем гелирования от 20 минут до нескольких суток;
- устойчив к действию кислот;
- экологически безопасен.
- полученный в пласте изоляционный материал обладает высокой прочностью и долговечностью, способен без разрушения нести высокую депрессионную нагрузку, до 20,0 МПа на п/м;
- проницаемость кернов после проведения фильтрационных испытаний снизилась с 450 мД до 0,02-0,03 мД.

Состав формирует очень прочный гель. Сдвиговая прочность у «Полигеля АСМ-КЗ» выше, чем у большинства представленных на рынке аналогов, в том числе и импортных.

Применение выше указанных материалов позволило снизить репрессию на пласт в процессе закачки за счёт снижения вязкости изоляционных составов, а также плотности тампонажного раствора. Кроме того, применение микроцемента в сочетании с комплексом реагентов (Полицем Газблок, Полицем Пласт-1, Полицем Дефом), снижающих водоотдачу, исключают воздухововлечение и регулирующих сроки схватывания, а также подвижность смеси, позволило отказаться от использования тампонажного раствора с комплексной добавкой

«ПВС – С-3», разработанной для условий сеноманских скважин и мало эффективной при значительных перепадах давления. В процессе работ с применением микроцемента «Ультрацемента-5» прихватов колонны не зафиксировано.

Для создания качественной крепи за эксплуатационной колонной в процессе продавки цементного раствора в пласт, при закачке последних 1,0-1,5 м³ продавочной жидкости открывали задвижку на затрубном пространстве, в результате чего тампонажный раствор из подпакерной зоны под действием наведённого давления и вследствие подачи цементировочного агрегата поднимался вверх по заколонному пространству. При этом скорость восходящего потока была максимально возможной, что положительно сказывалось на полноте заполнения кольцевого пространства тампонажным раствором.

Всего, на конец 2022 года, с применением материалов «Полигель АСМ-КЗ» и «Ультратрацемент-5» было отремонтировано более 30 скважин. Сравнительные показатели работы скважин до и после ремонта приведены на диаграмме, представленной на рисунке 5.

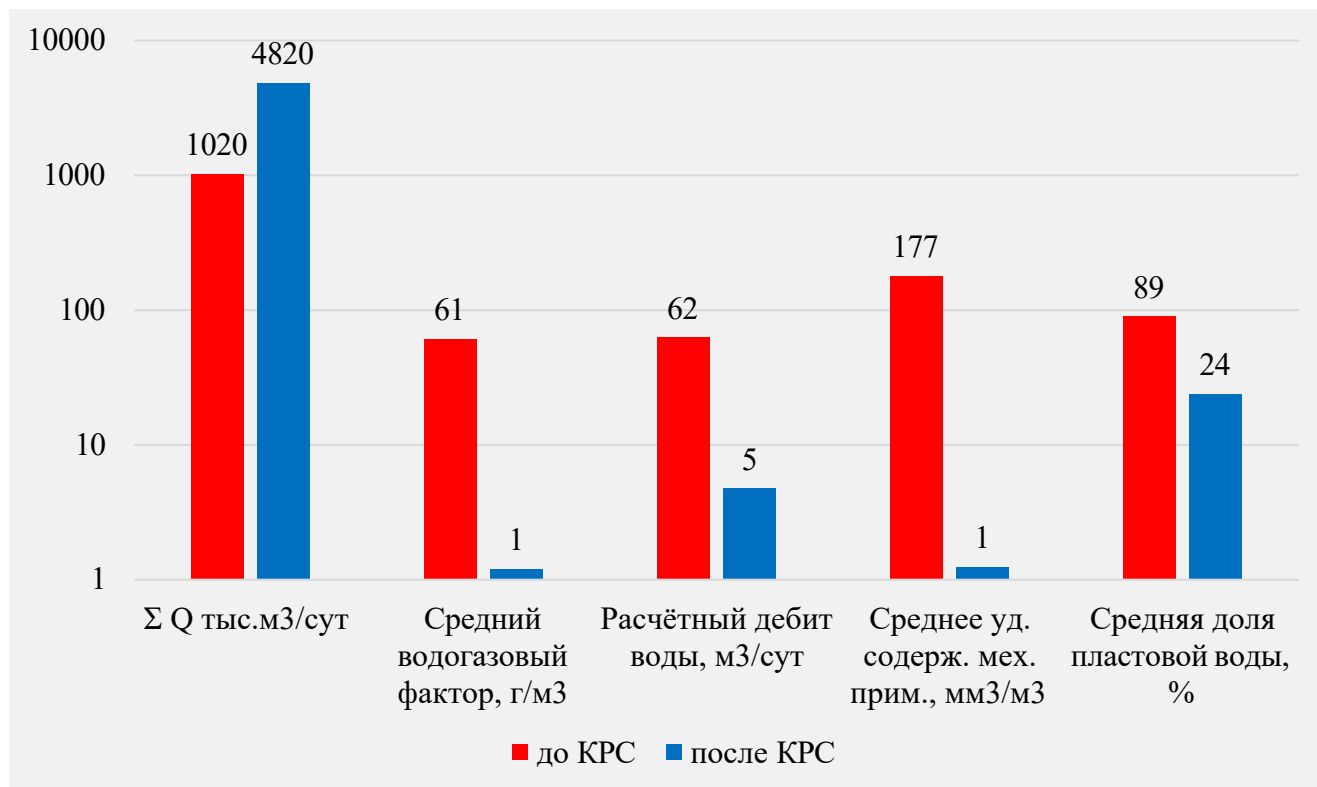


Рис. 5. Сводная таблица показателей до и после КРС

Анализ данных приведённых на диаграмме показывает, что комплекс выполненных работ позволил, при более чем четырёхкратном приросте дебита, значительно снизить дебит жидкости и долю в ней пластовой воды. Кроме того, снижение обводнённости продукции положительно сказалось на содержании механических примесей.

Таким образом, практически полностью сняты ограничения режима работы скважин по содержанию воды и механических примесей, на сегодняшний день ограничения связаны в основном с допустимой депрессией на продуктивный пласт.

Использованные технологические решения позволили в сжатые сроки и без крупных дополнительных вложений обеспечить возможность эксплуатации скважин с максимальным сохранением их добычной способности и обеспечить бесперебойную добычу газа, без ограничений, связанных с поступлением воды.

ЖИДКОСТЬ ОСВОЕНИЯ ПОЛИРДИ ПРИ ЗАКАНЧИВАНИИ СКВАЖИН КОВЫКТИНСКОГО ГКМ

Ноздря В.И., к.г.-м.н., Яровенко О.И., Смирнов М.Е., Головашкин А.В.

АО «НПО «Полицелл»

✚ Заканчивание скважин - процесс подготовки скважины к эксплуатации, который состоит из ряда операций, необходимых для начала первоначальной добычи. Существует много разных типов заканчивания, большинство видов – просто вариации нескольких базисных схем:

- заканчивание скважин с открытым забоем;
- заканчивание скважин с забоем закрытого типа;
- заканчивание скважин с забоем смешанного типа.

Освоение скважины — это комплекс геолого-технологических мероприятий, направленных на вызов притока из продуктивного пласта и обеспечивающих сохранение максимальной продуктивности коллектора.

После бурения, вскрытия пласта и перфорации обсадной колонны призабойная зона скважины, особенно поверхность вскрытой части пласта, бывает загрязнена глинистой взвесью или глинистой коркой. Поэтому и в результате некоторых других физико- химических процессов образуется зона с пониженной проницаемостью, иногда сниженной до нуля.

Целью освоения скважины является восстановление проницаемости пород призабойной зоны, достижение притока, соответствующего добычным возможностям или нормальной приемистости нагнетательных скважин. Сущность освоения заключается в создании депрессии (перепада между пластовым и забойным давлениями, с превышение пластового давления над забойным)

Различают следующие способы освоения скважин: замена скважинной жидкости на жидкость с меньшей плотностью, свабирование, компрессирование, освоение струйным насосом, тартание, освоение глубинными насосами, освоение при помощи ГНКТ.

✚ Технические решения по освоению скважин Ковыктинского ГКМ включают в себя 2 варианта: выход на проектные дебиты без проведения интенсификации притока при помощи ГРП и применение технологии многостадийного гидроразрыва пласта.

Согласно результатам опробования и исследования скважин Ковыктинского месторождения породы продуктивного Парфеновского горизонта имеют низкие фильтрационно-емкостные свойства.

Пласт П1: $K_{пср} = 7,90\%$, $K_{прср} = 5,6$ мДа Пласт П2: $K_{пср} = 10,02\%$, $K_{прср} = 16,27$ мДа

Поэтому при рассмотрении возможных вариантов заканчивания эксплуатационных скважин приоритетным является вариант открытого ствола с фильтрами по продуктивному горизонту.

Работы по заканчиваю (спуск хвостовика 114 мм) и освоению скважин Ковыктинского газоконденсатного месторождения с применением технологии ГРП включают в себя перевод скважины на промывочную жидкость ПолиРДИ.

✚ Жидкость освоения ПолиРДИ предназначена для освоения и заканчивания газоконденсатных и нефтяных скважин. Состав ПолиРДИ химически инертен к горным породам и совместим с пластовыми флюидами. Реагент способствует гидрофобизации поверхности коллектора и снижению капиллярных давлений в порах пласта за счет уменьшения межфазного натяжения на границе раздела фаз «жидкость глушения - пластовый флюид».

✚ Состав ПолиРДИ стабилен при высоких забойных температурах и сохраняет текучесть при низких отрицательных температурах, обладает противогидратными свойствами и обеспечивает восстановление первичной проницаемости продуктивных пластов. Технические характеристики «жидкости освоения ПолиРДИ» представлены в таблице 1.

Таблица 1

Наименование показателя	Нормируемые значения
Внешний вид	Жидкость от светло-желтого до темно-коричневого цвета
Плотность, кг/м ³ , не более	860
Температура потери текучести, °С, не выше	минус 45
Температура вспышки в открытом тигле, °С, не ниже	90

✚ С целью оценки возможности применения «жидкости освоения ПолиРДИ» при заканчивании и освоении скважин были проведены лабораторные испытания.

Основными задачами исследований являлись оценка влияния состава «ПолиРДИ» на фильтрационные характеристики образцов естественного керна, при моделировании процессов первичного вскрытия продуктивных пластов. В результате лабораторных исследований определен коэффициент восстановления начальной проницаемости образцов керна по керосину после моделирования процесса первичного вскрытия, а после обработки составом «ПолиРДИ» определили итоговую проницаемость керна по керосину.

Фильтрационные исследования проводились на образцах керна продуктивного Парфеновского горизонта Ковыктинского газоконденсатного месторождения при моделировании процесса фильтрации бурового раствора в призабойную зону скважины с использованием бурового раствора «Полибур-Турбо» и жидкости «ПолиРДИ».

Пластовыми условиями проведения лабораторных фильтрационных экспериментов являлись:

- репрессия при моделировании первичного вскрытия пласта – 3 МПа;
- скорость фильтрации (расход) – 5 см³/мин;
- пластовая температура – 55 °С;
- пластовое давление – 118 атм;
- вязкость керосина – 0,6 мПа·с.

Направление закачки и фильтрации рабочих жидкостей в исследуемых образцах керна соответствует реальному направлению движения пластовых флюидов и закачиваемых бурового раствора и состава «ПолиРДИ» добывающих скважинах: прямая фильтрация соответствует процессу притока флюида из пласта в скважину и, в дальнейшем, процессу «освоения» скважины; обратная фильтрация моделировала процесс первичного вскрытия скважины, заключающаяся в создании постоянного перепада давления.

✚ Лабораторные фильтрационные исследования проводились в 5 этапов:

1) определение проницаемости керна по керосину. Подготовленный образец естественного керна помещается в кернодержатель фильтрационной установки FDES-645, где создаются термобарические условия, приближенные к пластовым. После этого производится фильтрация керосина через керн. Направление фильтрации при этом – «прямое». Измеряется исходная фазовая проницаемость керна по керосину в режиме постоянного расхода (5 см³/мин) до стабилизации градиента давления при пластовой температуре исследуемого эксплуатационного объекта.

2) моделирование процесса фильтрации бурового раствора «Полибур-Турбо» в призабойную зону скважины при первичном вскрытии продуктивного горизонта. В режиме постоянного перепада давления (статическая репрессия – 3 МПа) производится фильтрация в керн в течение 90 мин. Направление фильтрации при этом – «обратное».

3) моделирование процесса работы добывающей скважины после её освоения (определение коэффициента восстановления начальной проницаемости образцов керна по керосину после II этапа). На третьем этапе производится замер измененной фазовой проницаемости керна по керосину в режиме постоянного расхода (5 см³/мин) до стабилизации градиента давления. Направление фильтрации при этом – «прямое».

4) на четвертом этапе торец керна промывается составом «ПолиРДИ», дизельным топливом, газовым конденсатом в течение 20 мин. с расходом 20 мл/мин.

5) моделирование процесса работы добывающей скважины после моделирования депрессии работающей добывающей скважины.

✚ Анализ результатов фильтрационных экспериментов по комплексному влиянию бурового раствора «Полибур-Турбо» и различных видов жидкостей испытания освоения: дизельное топливо, газовый конденсат и состав «ПолиРДИ» на фильтрационные ёмкостные свойства пород-коллекторов Ковыктинского газоконденсатного месторождения показал, что коэффициент восстановления первичной проницаемости после применения «Полибур-Турбо» составляет 74,5%, 75,9% и 87,3 % при исходной проницаемости образцов керна 52,3, 53,0 и 12,0 мДа соответственно. То есть, с уменьшением исходной проницаемости керна снижается влияние бурового раствора на коллекторские свойства керна.

Результаты применения различных составов в качестве жидкостей испытания и освоения после первичного воздействия бурового раствора «Полибур-Турбо» (таблица 2) показали различный механизм влияния на проницаемость керна. Так, для случая промывки торца керна без проникновения жидкости «ПолиРДИ» в керн наблюдается увеличение проницаемости с 74,5 до 76,8%, что в относительных единицах составляет $k_{вт}=103,1\%$. В случае повторного проникновения жидкости испытания в матрицу керна наблюдается повторная кольматация и снижение проницаемости за счёт проникновения частиц кольматационной корки от бурового раствора с торца керна при фильтрации жидкости освоения. Такой эффект наблюдается как при фильтрации дизельного топлива коэффициент восстановления вторичной проницаемости составил $k_{вт}=86,8\%$, а также при фильтрации газового конденсата, при этом, коэффициент восстановления вторичной проницаемости составил $k_{вт}=95,5\%$.

Таблица 2

№,п/п	Наименование раствора	Проницаемость керна по керосину до закачки БР, 10^{-3} мкм ²	Коэфф. восст. первичной проницаемости после закачки БР с постоянным давлением ($k_{бр}$)/ Коэфф. восст. первичной проницаемости после жидкости заканчивания ($k_{жз}$), %/ Коэфф. восст. вторичной проницаемости ($k_{вт}$), %	Макс. градиент давления начала фильтрации керосина после закачки БР с постоянным давлением/ ЖЗ, атм/м
1	«Полибур-Турбо»+ «ПолиРДИ»	52,33	74,5/76,8/103,1	18,77/18,21
2	«Полибур-Турбо»+ дизельное топливо	12,0	87,3/75,8/86,8	69,2/80,5
3	«Полибур-Турбо»+ газоконденсат	53,04	75,9/72,5/95,5	20,4/19,2

✚ С целью оценки влияния жидкости освоения ПолиРДИ на технологические жидкости провели испытания на совместимость. Тестирование на совместимость проводилось путем смешивания раствора «Поли РДИ» с различными жидкостями:

- исследование совместимости раствора на основе реагента «ПолиРДИ» с буровыми растворами «Полиэконал Флора», «Полибур-Турбо» и «Полиэмульсан» путем смешения в соотношении 1:1 и последующего наблюдения с фотофиксацией 4 раза в день в течение 3 суток;

- исследование совместимости раствора «ПолиРДИ» с раствором хлористого кальция плотностью 1050 кг/м³ путем смешения в соотношении 1:1 и последующего наблюдения с фотофиксацией 4 раза в день в течение 3 суток. Данные по тестированию представлены в таблице 3.

Таблица 3

№, п/п	Тип раствора	Распад смеси за 30 минут, %	Пластическая вязкость исходных составов, мПа*с	Пластическая вязкость смеси технологических жидкостей, мПа*с			
				Начальная	Выдержка 1 сутки	Выдержка 2 суток	Выдержка 3 суток
1	«Полиэконол Флора»	0	44,24	9,52	9,47	9,41	9,38
2	«Полибур-Турбо»	0	31,85	6,29	6,14	6,1	6,0
3	«Полиэмульсан»	0	16,26	9,25	9,0	8,77	8,42
4	Водный раствор CaCl ₂ , плотностью 1,05 г/см ³	25	10,97	10,97	9,86	8,54	7,71

В результате тестирования на совместимость технологических жидкостей выявлено, что раствор «Поли РДИ»:

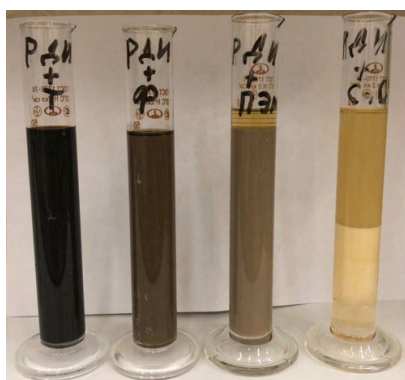
- эффективно снижает пластическую вязкость бурового раствора «Полиэконол Флора» с 44,24 мПа*с до 9,38 мПа*с;
- эффективно снижает пластическую вязкость бурового раствора «Полибур-Турбо» с 31,85 мПа*с до 6,0 мПа*с;
- эффективно снижает пластическую вязкость бурового раствора «Полиэмульсан» с 16,26 мПа*с до 8,42 мПа*с;
- снижает вязкость водного раствора CaCl₂ с 10,97 мПа*с до 7,71 мПа*с.

✚ В ходе фотофиксации исследования совместимости жидкости освоения «ПолиРДИ» с технологическими жидкостями выявлено следующее:

1-ый день - смесь «ПолиРДИ»/«Полиэмульсан» расслоилась на 10%; смесь «ПолиРДИ»/водный раствор CaCl₂ расслоилась на 65%;

2-ой день - смесь «ПолиРДИ»/«Полиэконол Флора» расслоилась на 15%; смесь «ПолиРДИ»/«Полиэмульсан» расслоилась на 35%; смесь «ПолиРДИ»/водный раствор CaCl₂ расслоилась на 80%.

3-ий день - расслоение смесей далее не последовало и их цвет не изменился.



1 день



2 день



3 день

✚ Ингибирующая способность системы к растворению поваренной соли определялась путем растворения навески соли хлористого натрия в «жидкости освоения ПолиРДИ». Сравнение плотностей раствора до и после введения соли, сравнение массы навески соли до введения в раствор и собранной на поверхности сетки при процеживании

раствора. Результаты опытов представлены в таблице 4. Пластическая вязкость в среднем незначительно снизилась с 3,69 мПа*с до 3,16 мПа*с (14%); масса навески соли изменилась незначительно и составила 39,3 грамм, что говорит о высокой ингибирующей способности ПолиРДИ

Таблица 4

Параметр	Исходные свойства раствора	Значения после засоления
Плотность после процеживания через сетку 1,5 мм, г/см ³	0,823	0,830
Пластическая вязкость, мПа*с	3,69	3,16
Вес остатка соли, г	40,0	39,3
Замеры выполнены при температуре 20 °С		

✚ По результатам всех испытаний, при заканчивании скважин Ковыктинского ГКМ, состав «ПолиРДИ» отлично подходит в качестве жидкости испытания и освоения, за счет полной совместимости с системой бурового раствора «Полибур-Турбо» и обеспечения высокого значения коэффициента восстановления вторичной проницаемости (квт) при отсутствии фильтрации.

В период с 2020 г. по 2021 г. компанией АО «НПО «Полицелл» было отгружено более 2 000 тн продукта «ПолиРДИ» на скважины Ковыктинского ГКМ для проведения работ по заканчиванию и освоению скважин. На данный момент применение состава ПолиРДИ продолжается при освоении скважин совместно с солевым раствором.

ЭФФЕКТИВНЫЙ НЕФТЕРАСТВОРИМЫЙ КОЛЬМАТАНТ НОВОГО ПОКОЛЕНИЯ «ПОЛИСМОЛОБЛОК»

Головашкин А.В., Ноздря В.И., Яровенко О.И. Смирнов М.Е.

АО «НПО «Полицелл» г. Владимир, ул. Линеиная, д.3, golovashkin@npo-polycell.ru

При бурении скважин гидростатическое давление столба бурового раствора обычно превышает пластовое давление. В результате чего буровой раствор проникает в поры и трещины ствола скважины. Этот процесс получил название поглощение. Поглощения значительно осложняют строительство скважин, приводят к увеличению стоимости и времени строительства, а также могут быть причинами более серьезных осложнений - газоводопроявлений. Изучение причин возникновения поглощений и разработка методов борьбы с ними оказались весьма плодотворными с точки зрения снижения затрат на ликвидацию подобных осложнений. Однако поглощения продолжают оставаться серьезной проблемой для ряда районов.

С работами по ликвидации поглощений бурового раствора связаны не только значительные материальные потери, но и не поддающиеся учету значительные потери в добыче нефти и газа из-за ухудшения коллекторских свойств продуктивных пластов, невысокого качества цементирования эксплуатационных колонн на осложненных скважинах и несвоевременного ввода скважин в эксплуатацию. В связи с этим, совершенствование технологических способов ликвидации поглощений, применение новых технологий и материалов, дающих максимальный экономический результат, имеют исключительно важное значение.

Наиболее сложным с технологической точки зрения является поглощение промывочной жидкости в вскрытый продуктивный пласт. При снижении уровня бурового раствора в скважине и падении гидростатического давления развитие поглощения в может привести к самым опасным осложнениям – газо- и нефтепроявлениям. Кроме этого, коллекторские свойства пласта необратимо ухудшаются, в результате дебиты эксплуатационных скважин после ликвидации осложнения значительно снижаются.

В настоящее время применяются различные технологические методы борьбы с поглощениями, однако наиболее простым и эффективным способом профилактики и ликвидации осложнения является использование в составе промывочной жидкости кольматирующих наполнителей.

В настоящее время на практике бурения используются самые различные материалы для борьбы с поглощениями, которые можно разделить на следующие категории:

1. Волокнистые материалы, такие как торф, волокна хлопка, измельченные автомобильные покрышки, древесные волокна, опилки, бумажная масса, обладающие сравнительно небольшой жесткостью и способные проникать под давлением в крупные отверстия.

2. Чешуйчатые материалы, такие как кусочки целлофановой пленки, чешуйки слюды, пластмассовые пластинки. Предполагается что эти материалы плотно прижимаются к поверхности пласта и таким образом перекрывают пустоты.

3. Зернистые материалы, такие как измельченная скорлупа орехов или раздробленные карбонаты, которые обладают достаточной твердостью и жесткостью. Эти материалы, застревая непосредственно в каналах, герметизируют их.

В таблице представлены данные по материалам, которые традиционно применяются в настоящее время в практике бурения в качестве кольматирующих наполнителей для буровых растворов.

Закупоривающий материал	Вид материала	Размер частиц, мм	Концентрация, кг/м ³	Наибольший размер закупориваемых трещин, мм
Скорлупа орехов	Зернистый	0,15-2 (50%) 2-4,76 (50%)	57	5,1
Пластмасса	Зернистый	2-4,76	57	5,1
Известняки	Зернистый	2-4,76	114	3,1
Скорлупа орехов	Зернистый	0,15-0,59; 0,19-2	57	3,1
Вспученный перлит	Зернистый	0,15-2; 2-4,76	171	2,7
Целлофан	Пластинчатый	19,05	23	2,7
Опилки	Волокнистый	6,35	28	2,7

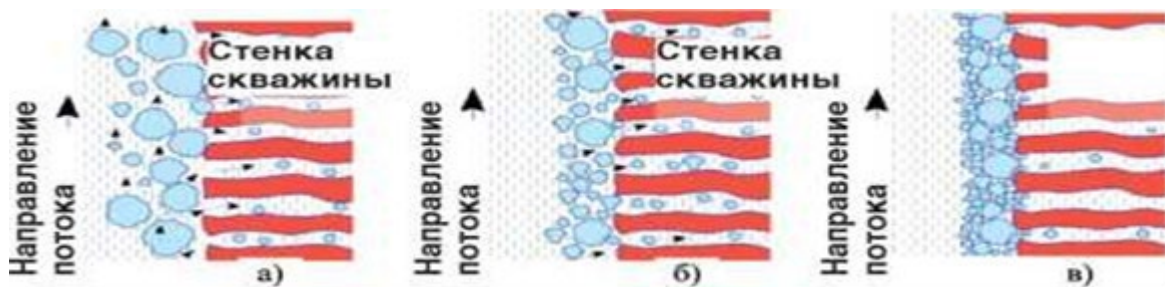
Качество кольматирования стенок скважины определяется гранулометрическим (фракционным) составом кольматанта и его концентрацией. Существует несколько математических моделей для подбора фракционного состава кольматанта, в общем критерии подбора кольматантов можно сформулировать следующим образом:

- Для профилактики и ликвидации поглощения с низкой интенсивностью целесообразно использовать кольматанты с фракционным составом до 3 мм, при увеличении интенсивности поглощения, фракционный состав применяемых материалов должен увеличиваться.

- Применение кольматантов с разным фракционным составом эффективнее по сравнению с кольматантами узкого фракционного состава.

В случае если кольматирующая смесь состоит из частиц, значительно превышающих по размеру отверстия пор, то они не смогут сформировать эффективную фильтрационную корку. Часть из них будет уноситься потоком раствора, а между частицами будут образовываться каналы, через которые свободно фильтруется раствор (рис. 1а). Частицы размером, значительно меньшим отверстий пор, беспрепятственно проникают в поровое пространство пласта и загрязняют его (рис. 1б). Правильное распределение частиц по размерам в составе кольматанта способствует образованию фильтрационной корки с минимальным проникновением фильтрата и твердых частиц в пласт (рис. 1в).

На рисунке показано влияние фракционного состава на качество формирования фильтрационной корки и закупоривания микротрещин пласта.



Применение кольматантов для профилактики и ликвидации поглощения эффективно на начальной стадии поглощения, при развитии интенсивности поглощения эффективность применения кольматантов снижается.

Применение нефтерастворимых материалов для борьбы с поглощениями – новое направление в нашей стране. До настоящего времени эти материалы в практике бурения не применялись.

АО «НПО «Полицелл», совместно с НПК «Спецбурматериалы» разработал и внедрил в производство нефтерастворимые кольматанты нового поколения под торговым названием «Полисмолоблок». Это химически модифицированный олеофильный продукт нефтепереработки. В зависимости от условий применения (в первую очередь, забойных температур), реагент может выпускаться с регулируемым значением температуры размягчения (от 75 до 145 °С). В настоящее время освоено производство материала с фракцией менее 0,3 мм (марка Полисмолоблок) и материала с фракцией менее 1 мм (марка Полисмолоблок-К). По согласованию с заказчиком возможно производство кольматанта заданным фракционным составом до 5 мм.

Реагент способствует образованию прочной фильтрационной корки и растворяется пластовым углеводородным флюидом на стадии вызова притока, что делает возможным вывод скважины на режим без проведения дополнительных операций по очистке призабойной зоны.

Нормируемые технические характеристики кольматанта Полисмолоблок представлены в таблице.

Показатель	Норма	
	Полисмолоблок	Полисмолоблок К
Внешний вид	Порошок от светло-желтого до темно-коричневого цвета	
Температура размягчения, °С	75-145	
Массовая доля остатка на сите, %, не более: - 0,3 мм - 1,0 мм	10,0 не нормируется	10,0 не нормируется
Растворимость в нефти, %, не менее	90,0	

Использование нефтерастворимого кольматанта Полисмолоблок позволяет решить ряд технических задач:

1. Материал обладает низкой плотностью (истинная плотность – 0,93 – 1,1 г/см³), из-за этого не наблюдается увеличения плотности бурового раствора при увеличении содержания кольматанта. Это свойство реагента Полисмолоблок особенно важно при ликвидации уже возникшего поглощения.

2. Реагент Полисмолоблок размягчается в условиях забойных температур, увеличивается пластичность материала, таким образом реагент более эффективно заполняет поры и трещины по сравнению со стандартными наполнителями.

3. Реагент способствует снижению значения фильтрации, в некоторых модельных растворах значение фильтрации снижается на 50%.

4. Использование реагента Полисмолоблок значительно улучшает смазывающие свойства бурового раствора, позволяет значительно снизить содержание или полностью отказаться от смазок при строительстве горизонтальных участков.

Влияние нефтерастворимого кольматанта на основные технические свойства модельного раствора полимерглинистого представлено в таблице.

Исследуемый состав	Реологические характеристики						Плотность, г/см ³	Фильтрация, 7 атм, мл/30 мин	Снижение коэффициента трения на тестере OFITE, %
	Условная вязкость, с	Ө _{600/300}	Ө _{6/3}	СНС _{1/10} , дПа	Пластическая вязкость, сПз	ДНС, дПа			
Модельный раствор: Глинопорошок ПБМБ – 5%; Сода кальц. – 0,5% ПАЦ-Н – 1% ПАЦ-В – 1%	48	42/29	6/5	38/48	13	76	1,03	5,8	30
Модельный раствор + 5% Полисмолоблок	50	45/31	7/6	43/57	14	81	1,03	4,2	

В 2022 году 20 тонн материала (под марками «Полисмолоблок» и «Полисмолоблок-К») отгружено в адрес ООО «ИНК-Сервис». Реагенты применялись при бурении продуктивных отложений Ярактинского горизонта (Западно-Аянское НГКМ, скв. № 442, 217). Замечаний по качеству материала в адрес АО «НПО «Полицелл» не поступало.

Применение нефтерастворимого кольматанта «Полисмолоблок» является новым и перспективным направлением в технологии ликвидации поглощений, в настоящее время в нашей стране такие материалы практически не применяются. Надеюсь, что этот доклад заинтересует участников конференции, АО «НПО «Полицелл» открыт для сотрудничества, мы предполагаем, что применение данного материала позволит значительно улучшить качество бурового раствора при вскрытии продуктивных пластов и минимизировать риски возникновения осложнений, связанных с поглощением промывочной жидкости.

ИМПОРТОЗАМЕЩЕНИЕ В ИНГИБИТОРНОЙ ЗАЩИТЕ ОБЪЕКТОВ ГАЗОКОНДЕНСАТНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ ПРИ СОВМЕСТНОМ СОДЕРЖАНИИ УГЛЕКИСЛОГО ГАЗА И СЕРОВОДОРОДА

Мохова Д.А.¹, Царьков А.Ю²

¹ ООО «ПетроИнжиниринг», г. Москва, парк Воронцовский, д. 3А, mohova_da@petroin.ru

² ООО «ПолиЭко-Наука», г. Владимир, ул. Линейная, д. 3, этаж/ помещ. II/ 7, auntsarkov@gmail.com

Присутствие в добываемой продукции минерализованной водной фазы и растворенных в ней кислых газов при определенных технологических параметрах способствуют внутренней электрохимической коррозии промышленного оборудования.

Одним из способов защиты внутрискважинного оборудования и трубопроводов, транспортирующих флюиды с совместным присутствием коррозионно-активных компонентов, является обработка поверхности металла ингибиторами коррозии.

В последнее время среди ингибиторов коррозии наиболее широкое применение находят пленкообразующие ингибиторы коррозии. Однако по причине ухода с российского рынка импортных производителей есть острая потребность в эффективных ингибиторах коррозии на объектах, осложненных совместным присутствием сероводорода и углекислого газа, в технологиях добычи и переработки газа.

Для выбора и использования в конкретных условиях того или иного ингибитора чаще всего нефтегазовыми предприятиями проводятся комплексные лабораторные испытания. При наличии протокола о положительных результатах по предыдущим испытаниям ингибиторы коррозии проходят стендовые лабораторные исследования на реальных средах объектов с оценкой защитных свойств в сравнении с применяемыми базовыми ингибиторами. Это показатели защитной способности ингибитора по ГОСТ 9.506-87 - скорость коррозии и степень защиты.

Следует отметить, что при добыче, транспорте и переработке влажного природного газа присутствие коррозионно-агрессивных компонентов – сероводорода и диоксида углерода – увеличивает скорость коррозии углеродистых и низколегированных сталей. По этой причине к выбору ингибиторов коррозии для защиты внутренней поверхности оборудования объектов газодобывающего предприятия Волго-Уральского нефтегазового бассейна предъявляют следующие требования:

- обеспечение высокого защитного эффекта как от общей коррозии (не выше 0,1 мм/год), так и от наводораживания (не менее 70%) для условий добычи и транспорта газожидкостной смеси;

- обеспечение защиты подземного оборудования скважин в условиях высоких температур (до 110°C) и давлений до 60 МПа и защиты трубопроводов, транспортирующих газожидкостную смесь от скважины до газоперерабатывающего завода;

- пригодность для непрерывной подачи в поток газожидкостной смеси и для периодических обработок трубопроводов и оборудования с целью нанесения защитной пленки;

- растворимость в углеводородах (дизельном топливе, газовом конденсате) и простейших спиртах;

- отсутствие вспенивания аминовых растворов, используемых для очистки газа от кислых компонентов;

- отсутствие образования устойчивых эмульсий в системах газовой конденсат – пластовая вода;

- отсутствие тяжелых металлов и хлорорганических соединений в составе ингибитора коррозии.

Цель исследований: разработка ингибитора коррозии в качестве аналога импортному для защиты промышленного оборудования при добыче, транспортировке и переработке газоконденсата, содержащего сероводород и углекислотный газ, при повышенных температурах.

Объекты и методы исследований.

Подбор ингибиторов коррозии в лабораторных условиях осуществляется с максимальным приближением по физико-химическим показателям добываемой среды и технологическим параметрам объекта.

По причине того, что транспортируемая и перерабатываемая среда – газоконденсат, то предусмотрено 2 этапа в разработке товарной формы ингибитора коррозии: этап №1 – подбор активной основы ингибитора коррозии; этап №2 – подбор дополнительных ПАВ к активной основе ингибитора для устранения эмульсообразования транспортируемой системы «газовый конденсат – пластовая вода» и пенообразования на установках очистки кислых газов аминами.

Лабораторные испытания по этапу №1 проводились на модели пластовой воды (жидкая фаза) и на модели эмульсии «газовый конденсат – минерализованная пластовая вода» (газопаровая фаза).

В качестве жидкой фазы использовали модель пластовой воды (далее – МПВ), содержащей 3%-ный раствор NaCl с добавлением 0,25 г/л CH_3COOH , насыщенный углекислым газом из баллона при манометрическом контроле давления. Концентрацию свободной углекислоты определяли согласно ГОСТ 26449.3-85 (п. 2.1) до соответствия рН модели пластовой воды равной 3,5-3,6.

В качестве газопаровой фазы использовали МПВ, смесь дизельного топлива и индустриального масла И12А в соотношении 90%:8%:2% соответственно.

Оценка защитных свойств синтезированных активных основ осуществлялась гравиметрическим методом по снижению скорости коррозии пластин из стали Ст3 размером 50*20*1,4 мм в ингибированной и неингибированной среде в статических условиях.

Подготовка пластин и проведение испытаний проведены в соответствии с ГОСТ Р 9.905-2007 «Единая система защиты от коррозии и старения. Методы коррозионных испытаний. Общие требования».

Время экспозиции составило 24 часа с момента достижения ингибированных растворов температуры 90°C.

Испытания проводились тремя методами ввода растворов активных основ ингибиторов коррозии в дозировках 10 – 50 мг/л как в жидкой, так и в газопаровой среде:

- а) метод впрыска: при введении в коррозионную среду ингибитора с различной концентрацией;
- б) метод смачивания: при нанесении пленки ингибитора на поверхность пластин;
- в) совместный способ: при введении в коррозионный раствор ингибитора и нанесении пленки ингибитора на поверхность пластин.

Результаты и обсуждение.

В рамках работы по этапу №1 синтезировано 10 форм азотсодержащих пленкообразующих ПАВ (ИК1 – ИК10) с содержанием активного вещества 100%. На основании результатов по ингибированию стальных пластин выбраны 2 образца маслорастворимых форм ИК2 и ИК5. Усредненное значение фоновой скорости коррозии МПВ составило 0,98 г/м²·час (1,10 мм/год), а фоновой скорости газопаровой фазы - 0,010 г/м²·час (0,011 мм/год). По причине того, что фоновая скорость газопаровой фазы оказалась значительно ниже, чем требования нормативного документа (не выше 0,1 мм/год), то из-за незначительных расхождений между ингибированной и неингибированной средой отбор образцов осуществлён на основании данных по защитному эффекту только в МПВ.

Установлено наиболее оптимальное содержание активной основы в товарной форме ингибитора коррозии – не менее 65% мас. Защитный эффект в МПВ при дозировке 50 мг/л 65% растворов активных основ ИК2 и ИК5 в дизельном топливе составил 81 – 86% и 78 – 84% соответственно в зависимости от метода ввода образца в испытываемую среду (описаны выше).

В настоящее время ведутся лабораторные испытания в соответствии с этапом №2, направленные на устранение эмульсообразования на модельных эмульсиях и подавление пенообразования при добавлении товарных форм на основе ИК2 и ИК5 в растворе аминов.

РАЗРАБОТКА КОМПЛЕКСНОГО ТОРФЯНОГО СОРБЕНТА ДЛЯ ОЧИСТКИ НЕФТЕЗАГРЯЗНЕННЫХ СРЕД

Запорожская А.А., Смирнова Т.С.

РГУ нефти и газа имени И.М. Губкина Россия, г.Москва, Ленинский пр-т, 6, wlasjashka@mail.ru

На рынке имеется большое количество различных сорбентов, предназначенных для очистки нефтезагрязненных сред. Наиболее востребованными являются сорбенты из природных материалов. Они обладают рядом преимуществ: являются не токсичными, доступными и дешевыми. Но по сравнению с синтетическими аналогами сорбенты на основе природных материалов имеют низкую нефтеемкость.

Разработка способов модификации сорбентов на основе природных материалов с целью увеличения показателя нефтеемкости является актуальной задачей.

В работе авторами были исследованы способы обработки торфяных материалов с целью увеличения эффективности поглощения нефти. В эксперименте в качестве объектов исследования – базовых природных материалов – были использованы торфа нескольких месторождений России (верховой и низинный торф из Московской области, верховой и низинный торф из Ленинградской области, верховой торф из Рязанской области и верховой торф из Владимирской области). Анализ исходной величины нефтеемкости показал, что самое большое количество нефти поглощает верховой торф из Ленинградской области (3,64 г/г), наименьшее – низинный торф Московской области (1,63 г/г) (таблица 1).

Таблица № 1. Результаты определения показателя нефтеемкости образцов торфа

№ образца	Вид торфа	Место добычи	Нефтеемкость, г/г
1	Верховой	Московская область	3,05±0,31
2	Низинный	Московская область	1,63±0,16
3	Верховой	Ленинградская область	3,64±0,36
4	Низинный	Ленинградская область	2,45±0,25
5	Верховой	Рязанская область	3,14±0,31
6	Верховой	Владимирская область	2,56±0,26

Для увеличения нефтеемкости верховой торф из Ленинградской области был обработан термическим и химическим способами. При термической обработке в течение нескольких часов при 105°C торфяной материал терял влагу, что способствовало повышению гидрофобности поверхности; нефтеемкость незначительно увеличивалась (рисунок 1, 2).

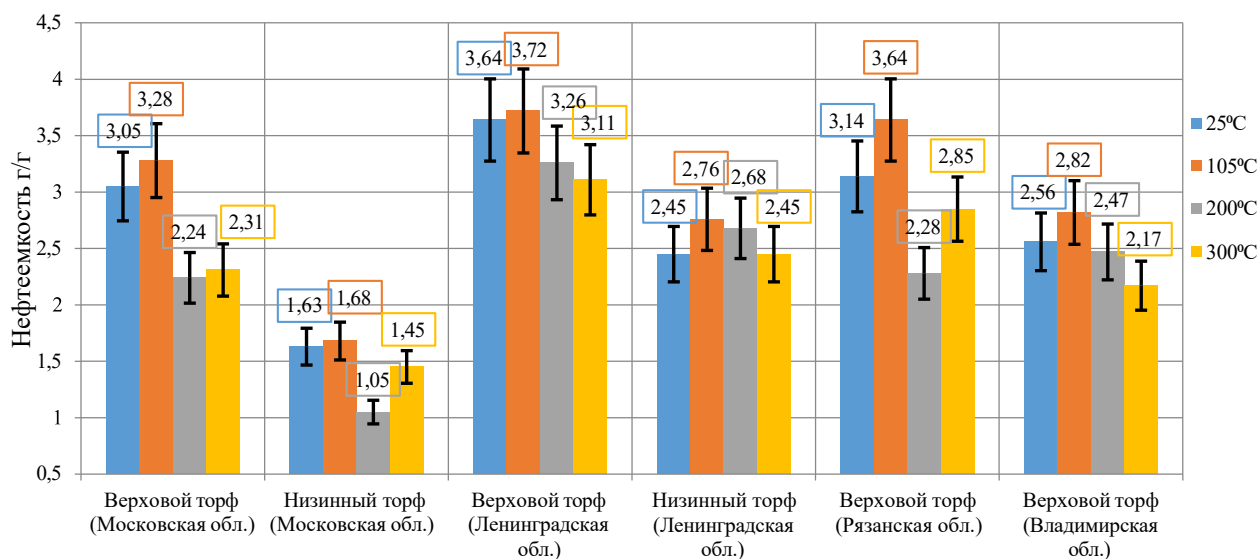


Рис. 1. Результаты определения показателя нефтеемкости торфяных образцов после термической обработки

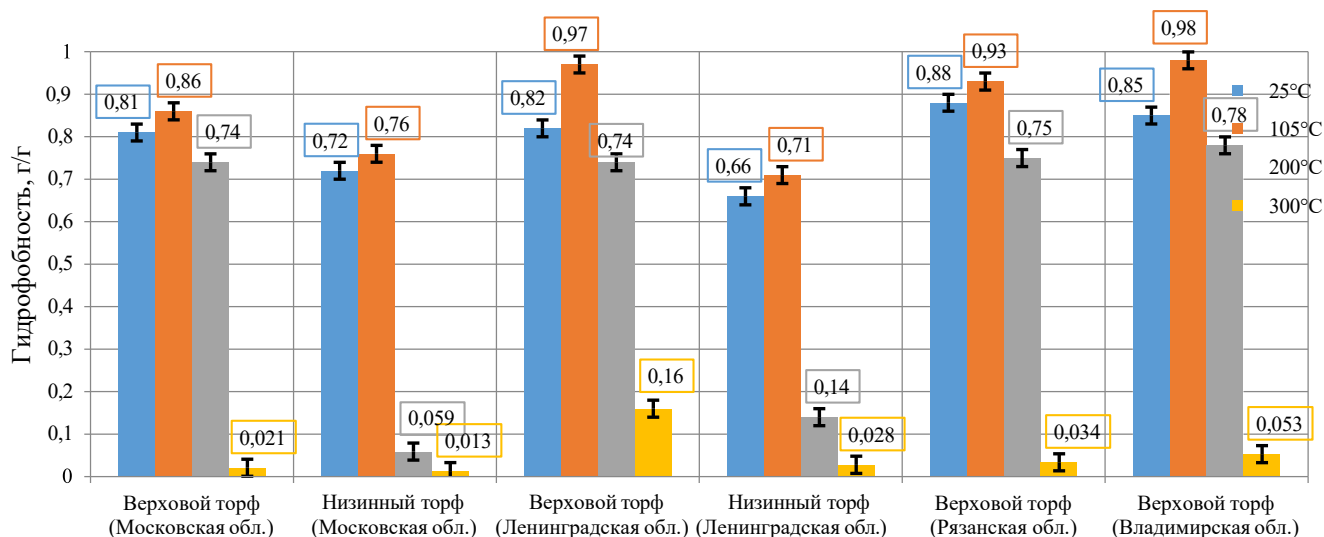


Рис. 2. Результаты определения гидрофобности торфяных образцов после термической обработки

Затем торфяные образцы подвергались обработке химическими реагентами (метанолом, соляной, фосфорной, винной, лимонной кислотами). Наилучший результат по нефтеемкости получился у торфяного образца, обработанного соляной кислотой (3,95 г/г) (Рисунок 3). Обработка торфа соляной кислотой позволила удалить карбонатные отложения и, тем самым, увеличить емкость порового пространства.

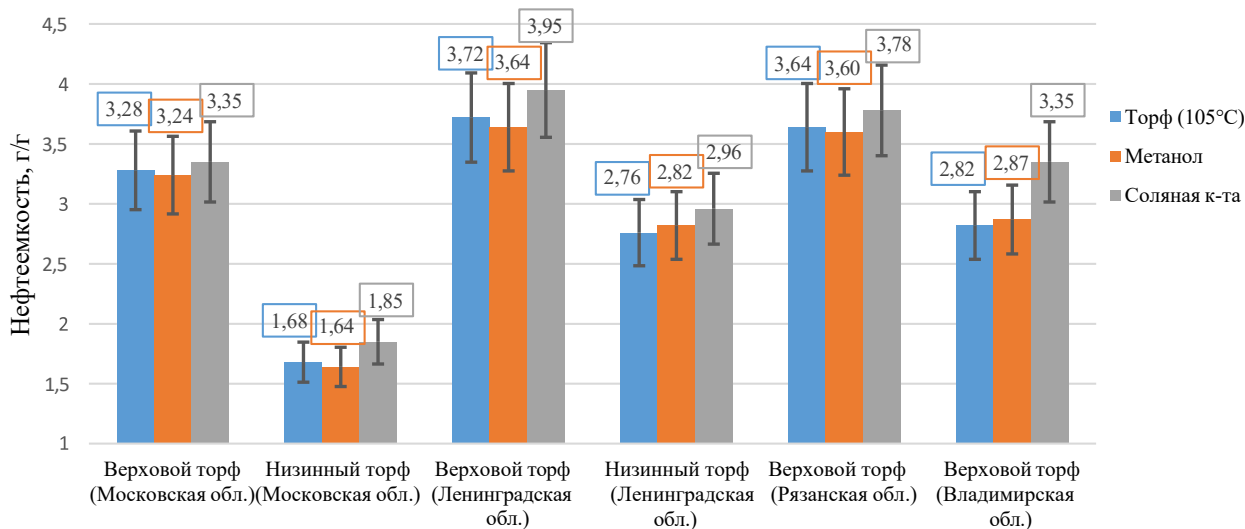


Рис. 3. Результаты определения нефтеемкости торфяных материалов после химической обработки

Заключительный этап комплексной обработки торфяного материала состоял в иммобилизации на поверхности порового пространства углеводородокисляющих микроорганизмов (*Rhodococcus* и *Pseudomonas*). При обработке нефтезагрязненной почвы комплексным торфяным сорбентом достигнута очистка почвы за 3 месяца до 79,8% (таблица 2, рисунок 4).

Таблица 2. Результаты анализа на содержание нефти в почве

№ образца	Название образца	Содержание нефти в почве, мг/кг			
		В начале эксперимента	1 месяц	2 месяц	3 месяц
1	П	<5.0	<5.0	<5.0	<5.0
2	П+3%Н	40250 ±10063	39930 ±9983	39900 ±9975	37540 ±9385
3	П+5%Н	51378 ±12845	51150 ±12788	50080 ±12520	48951 ±12238
4	П+10%Н	80500 ±20125	79750 ±19938	78780 ±19695	77340 ±13335
5	П+КТС	144 ±36	125 ±31	120 ±30	115 ±29
6	П+3%Н+КТС	40350 ±10088	21250 ±5313	15510 ±3878	8145 ±2036
7	П+5%Н+КТС	55148 ±13787	31750 ±7938	24515 ±6129	11450 ±2836
8	П+10%Н+КТС	80520 ±19880	68625 ±17156	60080 ±15020	48420 ±12105

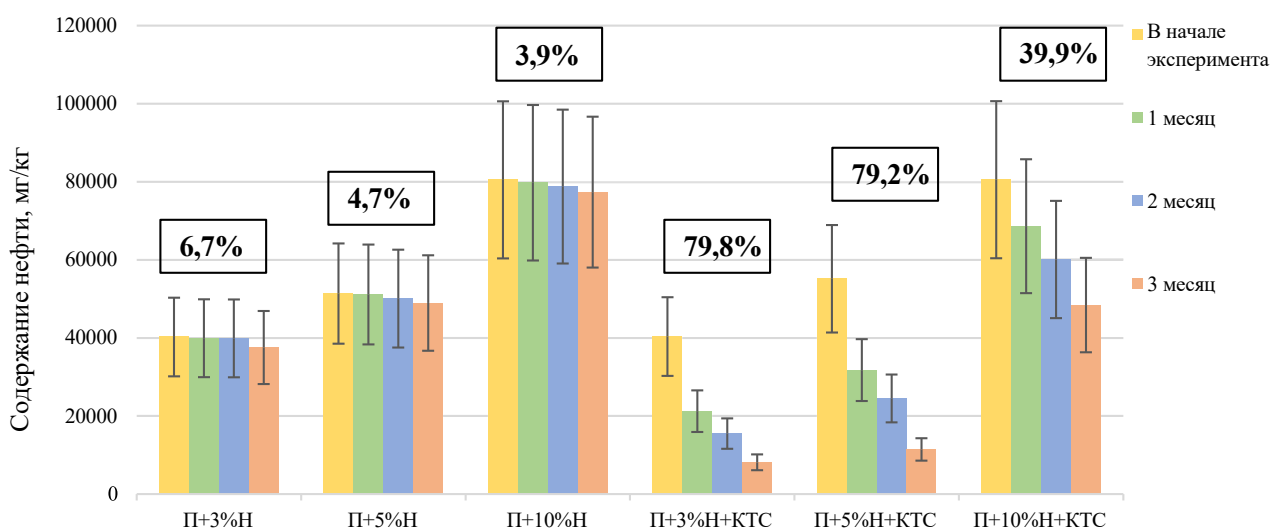


Рис. 4. Изменение содержания нефти в модельных образцах за 3 месяца

Оценка эффективности действия комплексного торфяного сорбента при очистке нефтезагрязненной почвы показала:

- 1) при содержании нефти в почве до 5% за 3 месяца концентрация загрязнителя уменьшалась на 79,2%. При этом не требовалось дополнительного внесения питательных компонентов, сбора и последующей утилизации нефтенасыщенного сорбента;
- 2) при содержании нефти в почве до 10% потребовалось дополнительное внесение биопрепарата, срок очистки нефтезагрязненной почвы увеличился до 5 месяцев.

Литература

1. Савенок, В.Е. Технологии улавливания и сбора нефтенасыщенных сорбентов с очищаемых поверхностей / В.Е. Савенок, Н.А. Ковалевская, А.С. Марущак // Вестник витебского государственного технологического университета. – 2015. – № 29. – С.108.

2. Морозов Н.В., Хуснетдинова Л.З., Жукова О.В. Использование иммобилизованных нефтеокисляющих микроорганизмов для очистки воды от нефти / Н.В. Морозов // Фундаментальные исследования. – 2011. – № 12-3. – С.576.
3. Безымянников Т.И., Валеев А.Р., Каримов Р.М., Фарвазова Н.А. Экспериментальное исследование сорбента для ликвидации аварийных разливов нефти и нефтепродуктов / Т.И. Безымянников // Транспорт и хранение нефтепродуктов. – 2019. – №1. – С.24.
4. Балтренас П.Б. Натуральное сырье для производства адсорбента нефтепродуктов/ П.Б. Балтренас // Экология и промышленность России. – 2004. – № 5. –С. 36.
5. Лиштван И.И., Томсон А.Э., Соколова Т.В., Стригуцкий В.П., Пехтерева В.С., Пармон С.В. Усиление сорбционной способности торфа при модификации его фосфорной, щавелевой и лимонной кислотами / И. И. Лиштван, А. Э. Томсон, Т. В. Соколова, В. П. Стригуцкий, В. С. Пехтерева, С. В. Пармон // Химия твердого топлива. – 2011. – № 3. – С.3.
6. Баннова Е.А., Китаева Н.К., Мерков С.М., Мучкина М.В., Залозная Е.П., Мартынов П.Н. Изучение способа получения гидрофобного сорбента на основе модифицированного торфа/ Е.А. Баннова // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2013. – Т. 13. Вып. 1. – С.60.
7. Соколовский И. В., Домасевич А. А. Изменение реакции среды сепарированного верхового торфа / И.В. Соколовский, А.А. Домасевич // Труды БГТУ. – 2016. – № 1. – С. 144.
8. Акимов Е. К., Галиуллин А. К. Микробиологические подходы к процессам культивирования культур микроорганизмов/ Е.К. Акимов, А.К. Галиуллин // Ученые записки КГАВМ им. Н.Э. Баумана. – 2013. – №4. – С.21.

НЕФТЕСТОЙКИЕ БЕТОНЫ НА ОСНОВЕ РЕЦИКЛИНГА ОТХОДОВ СШИТОГО ПОЛИЭТИЛЕНА

Филатова К.Д., Баруздин А.А., Закревская Л.В., Купцов И.А.

Владимирский государственный университет им. А. Г. и Н.Г.Столетовых

В представленной работе изучен вопрос рециклинга отходов сшитого полиэтилена и кирпичного боя для получения бетонов с повышенной нефтестойкостью. В ходе работы на основе отходов сшитого полиэтилена, мелкой фракции кирпичной крошки и цемента были изготовлены опытные образцы, на которых были определены основные физико-механические свойства и нефтестойкость синтезированных бетонов. В результате работы были получены бетоны плотностью 1800-2000 кг/м³ с прочностью на сжатие до 55 МПа и коэффициентом стойкости в нефтепродуктах до 0,99.

В современном мире развитие технологий не только повышает уровень жизни людей, но и негативно воздействует на окружающую среду. Так, пластиковые материалы, в том числе и в строительной отрасли производятся в больших объемах и после своего срока службы как правило становятся отходом и подлежат захоронению. При этом всего лишь 5% пластиковых отходов подвергаются переработке или повторному использованию. Отходы пластмасс приводят к опасному загрязнению морей и океанов, приводят к гибели огромного количества морских обитателей и представляют опасность для здоровья населения и экологической обстановки в целом.

Решением проблемы может стать рециклинг пластиковых отходов для производства новых строительных материалов. Что позволит не только уменьшить количество отходов, но и сократит использование натуральных кондиционных материалов, что будет экономически выгодно. Данная концепция хорошо согласовывается с отраслевой программой «Применение вторичных ресурсов, вторичного сырья из отходов в сфере строительства и жилищно-коммунального хозяйства на 2022 – 2030 годы» паспорт которой был утвержден Министерством строительства и коммунального хозяйства России в октябре 2022г., что также подчеркивает актуальность данной проблемы.

С другой стороны, существует практическая проблема повышения стойкости бетонов к воздействию нефтепродуктов. Установлено что под воздействием минеральных масел в течение нескольких лет бетон может потерять до 70% прочности. Прочность промасленного бетона снижается с увеличением времени промасливания. Поверхностно-активные вещества, содержащиеся в нефтепродуктах, проникают в микродефекты и трещины бетона и вызывают расклинивающее воздействие на поверхности контакта цементной матрицы и заполнителя. Также нефтепродукты негативно влияют на адгезию бетона с арматурой и могут образовывать высолы на поверхности, что является проблемой экологического характера. [1,2]

В соответствии со СНИП 2.03.11-85 [3] при проектировании бетонов, предназначенных для эксплуатации в агрессивной среде следует обеспечивать его стойкость снижением проницаемости, характеристиками которой являются:

- водонепроницаемость;
- коэффициент фильтрации;

Косвенными характеристиками проницаемости являются:

- Водопоглощение;
- В/Ц отношение;

Повышение сопротивляемости бетона воздействию нефтепродуктов рекомендуют проводить с помощью повышения его прочностных характеристик с учетом их снижения во времени до заданного уровня, также рекомендуется применять бетоны с высоким содержанием цемента и низкими водоцементными отношениями.

Бетоны с высоким содержанием цемента содержат меньшее количество контактных зон между цементом и заполнителем, поэтому являются менее маслопроницаемыми, несмотря на большую их общую пористость. В дополнение, в бетоне с высоким содержанием растворной части зерна крупного заполнителя не соприкасаются друг с другом. Это препятствует проникновению масел из одной контактной зоны в другую.

Для повышения нефтестойкости бетонов в качестве добавок рекомендуется применять хлорное железо, сульфитно-дрожжевую бражку, хлористый кальций, азотнокислый кальций, бентонитовую глину, сернокислый натрий и хромокалиевые квасцы. Наиболее эффективной добавкой, снижающей маслопроницаемость бетона почти в 8 раз, является хлорное железо. Сульфитно-дрожжевая бражка, бентонитовая глина и хлористый кальций снижают этот показатель примерно в 2 раза. [2,4]

В данной работе было проведено исследование с целью получения нефтестойких бетонов с использованием заполнителей из отходов сшитого полиэтилена. Также в качестве частичной замены цемента дополнительно была использована, обладающая пуццолановым эффектом, мелкая фракция кирпичной крошки, получаемая в результате дробления кирпичного боя, что повышает плотность бетона и позволяет перерабатывать отходы кирпичного боя. Для повышения нефтестойкости бетона для затворения смеси использовался раствор хлористого кальция.

Методика исследования

Согласно исследованиям, проведенным в работе [5] включение пластика в качестве замены заполнителя в бетоне прямопропорционально влияет на его прочность, это происходит из-за плохой связи между пластиком и бетоном, также пластик может выступать в качестве дефектов внутренней структуры бетона. Один из способов снижения потери прочности при использовании заполнителей из пластика — это использование мелкой фракции пластиковых отходов, таким образом происходит более эффективная упаковка частиц что повышает плотность и прочность. По этой причине в данном исследовании при изготовлении образцов, отходы сшитого полиэтилена были измельчены на лабораторной мельнице и просеяны через набор сит для получения фракции менее 0,63мм.

Для сравнения характеристик также был изготовлен образец бетона с неизмельченным полиэтиленом с размером частиц до 5 мм (образец КФ-1).

На рисунке 1 представлен рентгенофазовый анализ используемого сшитого полиэтилена.

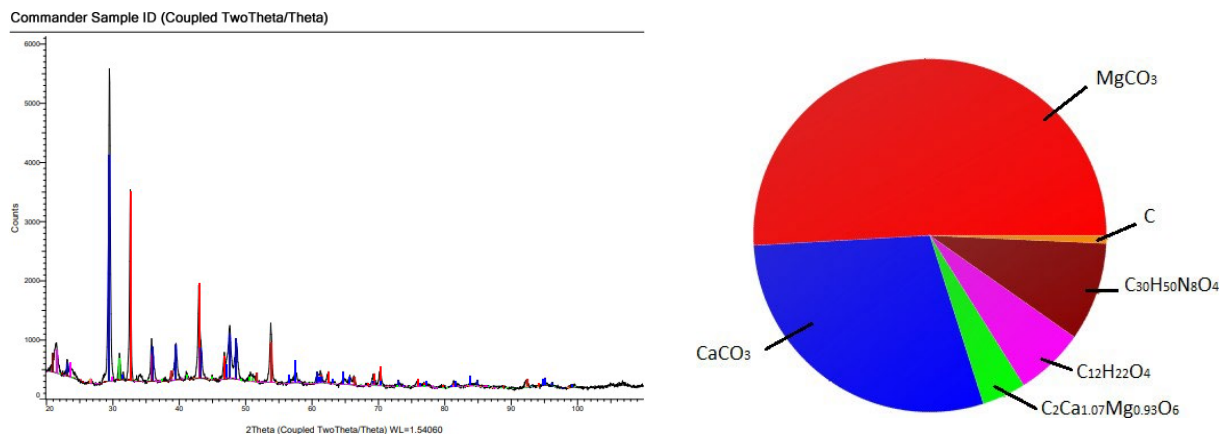


Рис. 1. Рентгенофазовый анализ сшитого полиэтилена

В сшитом полиэтилене присутствует карбонат магния, кальция, аминокислоты, карбоновые кислоты, технический углерод.

Кирпичный бой был раздроблен и размолот с помощью молотка и лабораторной мельницы, после чего был просеян через сито с размером ячейки 0,08 мм для получения тонкомолотого порошка, который использовался в качестве частичной замены цемента.

Для повышения плотности бетонов в состав всех образцов была введена добавка белой сажи в количестве 0,8-0,9%.

Для уменьшения В/Ц отношения синтезируемых составов в смесь при затворении вводился поликарбоксилатный пластификатор.

Также был использован технический хлористый кальций в гранулах для приготовления 10% раствора для затворения смеси.

В таблице 1 представлены свойства исходных материалов.

Таблица 1. Свойства используемых материалов

Материал	Свойства
Портландцемент	Марка М500
Кирпичная крошка	$S_{уд}=2500 \text{ см}^2/\text{г}$ Фракция менее 0,08мм
Сшитый полиэтилен	Фракция менее 0,63мм
Белая сажа	Марка БС-120 $S_{уд}=120 \text{ м}^2/\text{г}$

Исследования проводились на базе кафедры СП ВлГУ имени Александра Григорьевича и Николая Григорьевича Столетовых с помощью современного оборудования и приборов, таких как лабораторная мельница для измельчения полиэтилена (рис. 2а), лабораторная мельница для измельчения кирпича, набор сит, миксер ЗУБР МРД-1400 (рис. 2б), прибор неразрушающего контроля прочности ИПС-МГ4.03, прибор для измерения удельной поверхности и среднего размера частиц ПСХ-10, камера тепла и холода испытательная СМ-60/150-80-ТХ (рис. 2в), оптический микроскоп МБС-9 (рис. 2г), виброплощадка. Рентгенофазовый анализ проводился на порошковом дифрактометре Bruker AXS D8 ADVANCE (модель D8, фирма- производитель: «Bruker Optik GmdH», Германия).

Для приготовления экспериментальных образцов раствор хлорида кальция смешивали с пластификатором, затем в необходимом количестве добавлялся цемент, кирпичная крошка, белая сажа, сшитый полиэтилен, после добавления каждого компонента включали миксер (рис 2 б) и перемешивали смесь в течение 3 минут. Готовую смесь заливали в форму и помещали в камеру тепла и холода СМ-60/150-80-ТХ (рис 2 в) на 4,5 часа при температуре 1000С.

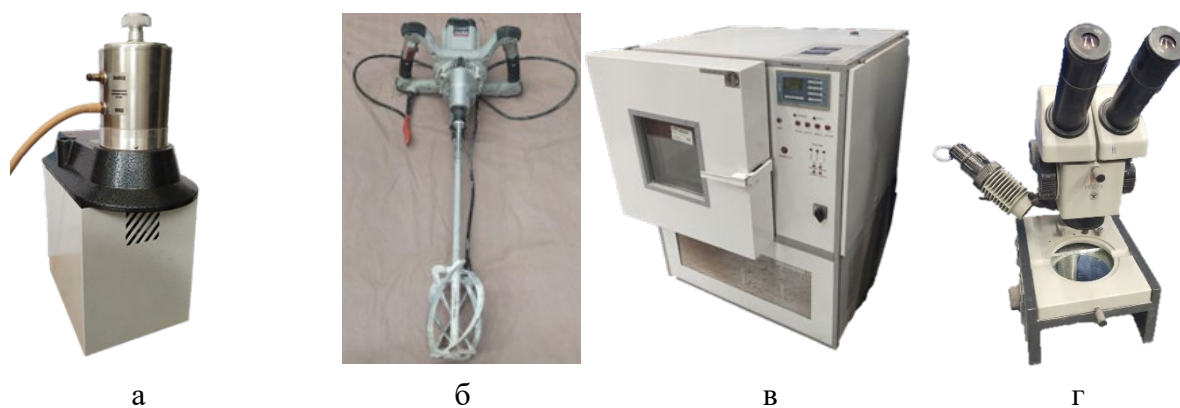


Рис. 2. Используемое оборудование:

а – лабораторная мельница для измельчения полиэтилена, б – миксер ЗУБР МРД-1400, в – камера тепла и холода испытательная СМ-60/150-80-ТХ, г – оптический микроскоп МБС-9.

По истечении 28 суток определялись физико-механические характеристики и нефтестойкость полученных образцов.

Нефтестойкость образцов оценивалась по коэффициенту стойкости, вычисляемому по следующей формуле

$$kk^{CT} = \frac{RR'_{сж}}{RR_{сж}},$$

где $RR'_{сж}$ - прочность на сжатие бетона, выдержанного в нефтепродуктах; $RR_{сж}$ – прочность на сжатие бетона в возрасте 28 суток;

В представленном исследовании образцы выдерживались в машинном масле в течении 7 дней (рис.3) после чего оценивалось изменение их прочности.



Рис. 3. Измерение нефтестойкости бетона Результаты и обсуждения

В таблице 2 представлены составы синтезированных бетонов и их свойства

Таблица 2. Таблица составов синтезированных бетонов

Марка состава	Компоненты, масс. %							В/Ц	В/Т
	Портланд-цемент		Кирпичная крошка	Сшитый полиэтилен, фракция до		Белая сажа	Раствор CaCl ₂		
	С пуццоланой	Без добавок		5мм	0,63мм				
КФ-1	33,2	-	12,7	33,2	-	-	20,9	0,63	0,26
I	63,8	-	-	-	12,8	-	30,4	0,36	0,29
II	68,9	-	-	-	7,3	-	23,8	0,34	0,3
III	59,5	-	-	-	17,3	-	23,2	0,38	0,29
IV	62,4	-	-	-	11,5	0,9	25,1	0,39	0,33
ПК	60,1	-	6,6	-	7,1	0,9	26,2	0,42	0,34
IVK	55,5	-	6,2	-	10,4	0,9	27	0,48	0,36
IV №1	47,5	-	9,3	-	14	0,9	28,3	0,6	0,4
IV №2	38,3	-	14	-	18,7	0,9	28	0,73	0,48
IV №3	28,8	-	18,7	-	23,3	0,9	28,2	0,98	0,39
НБ-1	-	0,42	16,9	-	21	0,8	18,5	0,39	0,2
НБ-2	-	43,4	17,3	-	21,5	0,8	16,5	0,32	0,17

Из результатов исследования можно сделать вывод о влиянии гранулометрического состава полиэтилена на прочность готового изделия. Так, прочность образца НБ-2 с фракцией полиэтилена до 0,63 мм составила 55 Мпа, что в 3,7 раз больше, чем прочность образца КФ-1 с фракцией полиэтилена до 5 мм. А также можно отметить, что при добавлении тонкомолотой кирпичной крошки в качестве частичной замены цемента прочность образцов не снижается, это объясняется пуццолановым эффектом кирпичной крошки. Добавки белой сажи и хлористого кальция обеспечивают повышенную плотность структуры образцов, что также положительно влияет на их прочность на сжатие.

В таблице 3 представлены основные физико-механические и технологические свойства полученных бетонов.

Таблица 3. Таблица составов синтезированных бетонов

Марка состава	Свойства бетонов			
	Плотность ρ , кг/м ³	Прочность на сжатие $R_{сж}$, МПа		Коэффициент стойкости бетона в масле, $k_{ст}$
		До погружения в масло	После погружения в масло	
КФ-1	1,81	15	7,5	0,50
I	1,86	33	28	0,85
II	1,87	45	42	0,93
III	1,84	30	26	0,87
IV	1,91	40	38	0,95
ПК	1,95	45	43	0,96
IVК	1,98	40	37	0,93
IV №1	1,98	35	32	0,91
IV №2	1,90	32	28	0,88
IV №3	1,94	28	24	0,86
НБ-1	2,01	50	48	0,96
НБ-2	2,01	55	54,5	0,99

У первого полученного образца, не смотря на проявление гидрофобности, нефтестойкость очень низкая, что связано с наличием крупной фракции полиэтилена и как следствие расклинивающим действием нефтепродуктов. На последующих образцах благодаря измельчению компонентов нефтестойкость повысилась.

Повышение нефтестойкости синтезируемого бетона достигается за счет использования мелкой фракции полиэтилена, наполнителя из мелкой фракции кирпичной крошки, который обладает пуццолановым эффектом, добавки хлористого кальция, использование высокого содержания цемента и низких В/Ц отношений, а также с помощью термической обработки готовых образцов. Введенные в бетонную смесь полимеры путем расплавления при тепловой обработке и последующем застывании кальматируют поры. Температура плавления ПЭ должна быть в пределах 70-80 °С, что соответствует экзотермической реакции гидратации цемента.

На рисунке 4 представлены результаты исследования микроструктуры образцов. Для исследования использовался оптический микроскоп. МБС-9 (рис. 2г). Структура у образца бетона, где использовали ПЭ фракции до 0,63 мм структура более однородна и уплотнённая, чем у образца бетона с ПЭ большей фракции.

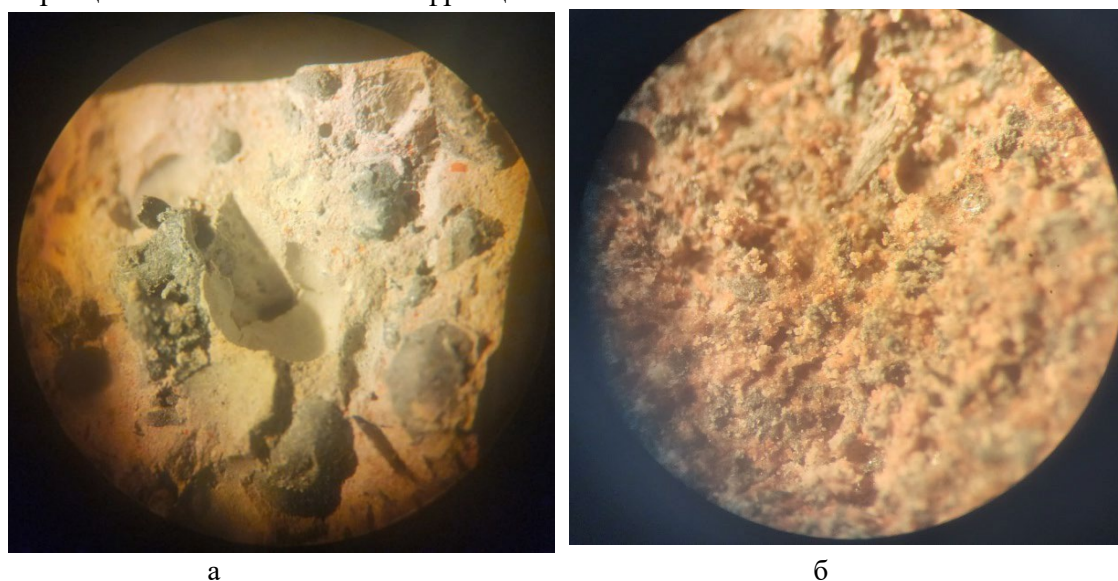


Рис. 4. Микроструктуры образцов бетона с помощью оптического микроскопа с крупностью частиц полиэтилена: а – до 5 мм; б – до 0,63 мм.

Заключение

По результатам исследования были разработаны составы нефтестойких бетонов на основе отходов сшитого полиэтилена и мелкой фракции кирпичной крошки с прочностью на сжатие до 55 Мпа и коэффициентом нефтестойкости до 0,99.

В ходе исследования было замечено положительное влияние использования мелкой фракции полиэтилена по сравнению с крупной фракцией. Структура у образца бетона, где использовали ПЭ фракции до 0,63 мм структура более однородна и уплотнённая, чем у образца бетона с ПЭ большей фракции.

При использовании кирпичной крошки в качестве частичной замены цемента прочность образцов практически не снизилась. Это обусловлено тем, что тонкомолотая кирпичная крошка обладает пуццолановой активностью и в смеси с цементом и водой способна образовывать соединения, которые положительно сказываются на прочности.

Добавка белой сажи и хлорида кальция положительно влияет на однородность структуры, плотность, нефтестойкость и прочность бетона.

Результаты работы могут послужить основанием для синтеза новых композиционных материалов с помощью рециклинга отходов сшитого полиэтилена, кирпичного боя. Решение использовать данные отходы может не только позволить синтезировать специализированные бетоны с высокими физико-техническими характеристиками, но и позволит утилизировать техногенные отходы, что будет иметь большой экономический и экологический эффект.

Благодарности. Работа выполнена в рамках государственного задания в сфере научной деятельности Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (тема FZUN-2020-0015, госзадание ВлГУ). Исследования проводились с использованием оборудования межрегионального многопрофильного и междисциплинарного центра коллективного пользования перспективных и конкурентоспособных технологий по направлениям развития и применения в промышленности/машиностроении отечественных достижений в области нанотехнологий (соглашение №075-15-2021-692 от 5 августа 2021 года).

Acknowledgements. The research was carried out within the state assignment in the field of scientific activity of the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (theme FZUN-2020-0015, state assignment of VISU). The study was carried out using the equipment of the interregional multispecialty and interdisciplinary center for the collective usage of promising and competitive technologies in the areas of development and application in industry/mechanical engineering of domestic achievements in the field of nanotechnology (Agreement No. 075-15-2021-692 of August 5, 2021).

Литература

1. Васильев Н.М. Влияние нефтепродуктов на прочность бетона // Бетон и железобетон. – 1981. – № 3 – С. 36-37.
2. Васильев Н.М. Снижение маслопроницаемости бетона // Бетон и железобетон. – 1981. – № 11. — С. 14-15.
3. СНиП 2.03.11-85. Защита строительных конструкций от коррозии— М: ФГУП ЦПП, 2006 - 56 с.
4. Воробьев А.А. Стойкость строительных конструкций при эксплуатации в промышленных зданиях при воздействии на них нефтепродуктов. / А.А. Воробьев, А.С. Казаков // Вестник РУДН, Серия Инженерные исследования. – 2010. – №2.
5. Агафонова Д.А. Обзор возможностей замены мелкого природного заполнителя в бетонной смеси продуктами переработки пластиковых отходов на основе зарубежных исследований. / Д.А. Агафонова, М.Н. Березина, И.В. Напольских, И.М. Старков / Социально-экономическое управление: теория и практика. – 2019. – №4. – с.85-87.

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ЦЕЛЛЮЛОЗЫ РАЗЛИЧНОЙ ПРИРОДЫ И ФОРМЫ ДЛЯ ХИМИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ

Валишина З.Т., Хадиев Л.Р., Устимова Н.В.

Кафедра химии и технологии высокомолекулярных соединений. Казанский национальный исследовательский технологический университет. г. Казань, 420015, Республика Татарстан. Россия ул. Карла Маркса, 68. E-mail: zimvall@yandex.ru

В настоящее время к числу основных сырьевых источников целлюлозы для химической переработки относятся древесина и хлопковый линт [1]. Учитывая отсутствие в России сырьевой базы для производства хлопковой целлюлозы, целесообразно решить проблему изготовления эфиров целлюлозы на ее основе частичной заменой сырья на древесную целлюлозу. Для этого в настоящее время необходим ряд мероприятий, связанных с восстановлением хотя бы на одном из целлюлозно-бумажных комбинатов действовавших ранее производственных марок целлюлозы РБ или древесной целлюлозы в форме «папка».

В связи с этим, актуальной является сравнительное изучение структурных и физико-химических свойств доступной эвкалиптовой целлюлозы в форме «папка» со свойствами хлопковой целлюлозы и древесной лиственной целлюлозой. Следует отметить, что эвкалиптовая целлюлоза значительно превосходит стандартную древесную целлюлозу (рулонная бумага) из еловой древесины по химической чистоте, содержанию альфа- целлюлозы.

Надмолекулярная структура целлюлозы определяет физико-химические и химические свойства, реакционную способность целлюлозы к реакции этерификации [1-2], а также с особенностями формирования надмолекулярной структуры связаны и возможности переработки целлюлозы в сложные и простые эфиры целлюлозы, свойства композиционных материалов на их основе [2].

Несмотря на многочисленные работы по выделению целлюлозы из ежегодно возобновляемых растительных источников [2-3], на сегодняшний день, получение целлюлозы относится к экологически опасному, энерго-, водозатратному и трудоемкому процессу, что сказывается на качестве и экономической эффективности их производства. Растительные волокна в зависимости от формирования и первичной обработки, места выращивания культуры, селекции и репродукции, погодных условий в период роста, агротехнических приемов в период сева и выращивания отличаются количественным и качественным составом [2,3].

В настоящее время увеличивается спрос на различные виды производных целлюлозы, расширяется ассортимент простых и сложных эфиров целлюлозы гражданского назначения. Основным сырьем для производства высококачественных видов эфиров целлюлозы остается хлопковая целлюлоза (ХЦ) Однако в настоящее время страны экспортеры не только подняли резко цены на хлопковый линт, но практически сокращают объемы поставок хлопковой целлюлозы.

Одним из перспективных направлений исследования по поиску альтернативных источников сырья следует признать использование синтетической целлюлозы. Синтетическая целлюлоза была получена в 2018 году (г. Москва) путем полимеризации водного раствора глюкозы концентрации от 20 до 40 % по массе в присутствии вольфрамово-ванадиевой гетерополиоксидной кислоты 1-12 ряда, стабильной в водных растворах и обладающей каталитической активностью за счет обратимого изменения степени окисления анионного комплекса [4]. В свете вышесказанного целью работы является исследование структуры и свойств синтетической целлюлозы в качестве нового возможного вида исходного сырья для переработки в нитраты целлюлозы и простые эфиры целлюлозы.

В качестве объектов исследования были выбраны синтетическая целлюлоза(СЦ); полученная методом электрополимеризации водного раствора глюкозы [4], а также хлопковая высоковязкая целлюлоза партии (ХЦ1) в сравнении с высоковязкой порошкообразной хлопковой целлюлозой, полученной на модифицированном экструдере [3]. Рассматривается также пеньковая целлюлоза ПЦ1 из котонизированного волокна пеньки в сравнении с образцом пеньковой целлюлозы ПЦ2, полученные методом

низкотемпературной каталитической делигнификации [2]. Характеристики образцов представлены в таблице 1.

Таблица 1. Характеристики исследованных целлюлоз

Наименование показателя	СЦ	ХЦ1	ХЦ2	ПЦ1	ПЦ2
Массовая доля α - целлюлозы, %	99,0	98,9	98,0	95,4	92,6
Массовая доля пентозанов, %	0,17	Отсутств.	Отсутств.	-	-
Массовая доля остаточного лигнина, %	0,51	Отсутств.	Отсутств.	0,10	0,17
Динамическая вязкость, мПа·с	-	35	30	8-9	21
Массовая доля золы, % не более	0,13	0,11	0,13	0,14	0,16

Морфологические особенности структур волокон СЦ, ХЦ1 и ПЦ1, определенные с помощью конфокального микроскопа Leica DMC 3D (Германия) в трех различных локациях, представлены на рисунке 1(а-в). Анализ изображений позволил установить, что форма исследуемых волокон не цилиндрическая, а похожа по своей форме скорее на ленту. Наиболее близка к цилиндрической форма пеньковой целлюлозы. Определить толщину волокна с высокой точностью затруднительно, поскольку волокно в различной степени скручено относительно долевой оси. Средняя ширина волокна составила 12,7 мкм для пеньковой, 14 мкм для хлопковой и 18 мкм для синтетической целлюлозы.

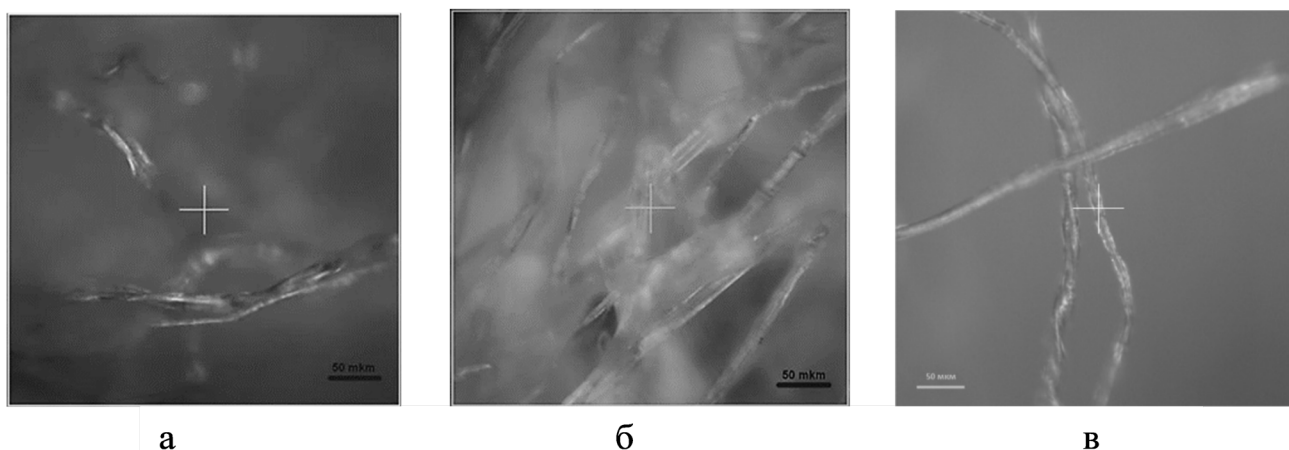


Рис. 1. Форма целлюлоз по данным конфокальной микроскопии:
а – хлопковая, б - пеньковая, в – синтетическая.

Судя по значениям фактора формы f и индекса кривизны K_f [5] морфология СЦ близка к природным аналогам, при этом можно отметить, что синтетическая целлюлоза характеризуется хорошими упругими свойствами. При этом волокна СЦ не образуют комков и пучков и, благодаря упругим свойствам волокна предполагаются благоприятные условия для реакции этерификации.

Сравнительный анализ ИК – спектров (рис 2) всех исследованных образцов показал, что для СЦ положение максимума полосы ν смещено в область более низких частот в сравнении с ХЦ1 (3342 cm^{-1} и 3412 cm^{-1} соответственно), что свидетельствует о выраженности внутримолекулярных связей и более прочном связывании макромолекул. Согласно анализу ИК-спектров, СЦ по своей структуре наиболее близка к структуре ХЦ2. На основании ИК-спектров были рассчитаны индексы асимметричности полосы поглощения ОН-групп (a/b) образцов. Для СЦ данный индекс асимметрии составил 0,86; для ХЦ2 – 1,33; для ХЦ1 – 0,63 и для ПЦ-1 – 0,6 соответственно

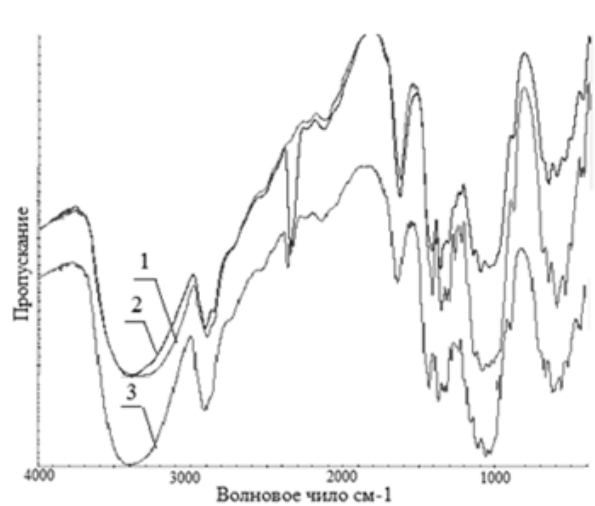


Рис. 2. ИК-спектры образцов целлюлозы: а) 1 – СЦ; 2- ХЦ1; 3- ПЦ1

Проведены исследования надмолекулярной структуры синтетической целлюлозы методом РСА в сравнении с данными для хлопковой целлюлозы ХЦ1 и ПЦ1 (рис 3), а также проводилась количественная оценка параметров кристаллической структуры изученных целлюлоз (табл.2).

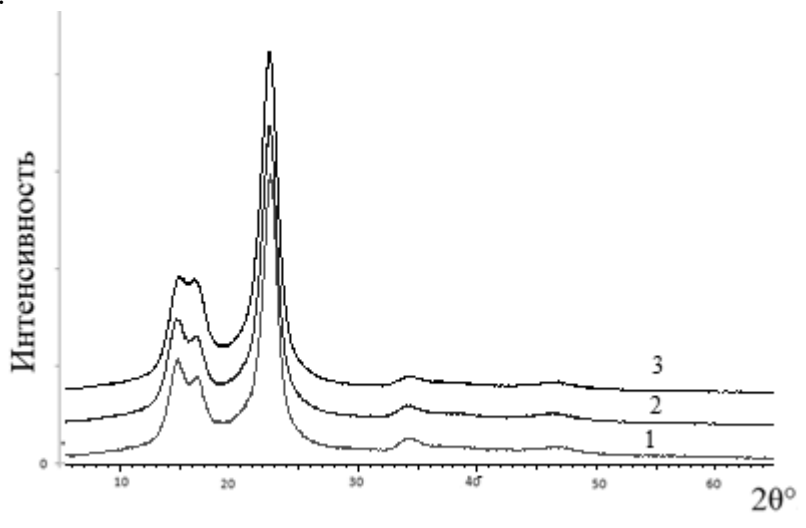


Рис 3 Сравнительная дифрактограмма образцов целлюлозы: 1– ХЦ1; 2– образец СЦ; 3– образец ПЦ1.

Положения основных рефлексов на рентгенограммах всех полученных нами образцов целлюлоз практически идентичны и находятся в области характерной для модификации целлюлозы I, на что указывают типичные для данной структурной модификации рефлексы при $2\theta=22,5^\circ$, $2\theta=15^\circ-16^\circ$, $2\theta=35^\circ$ и плечо при $2\theta=20,5^\circ$ (рис.3).

Таблица 2. Структурные параметры синтетической целлюлозы в сравнении с целлюлозой из природного сырья

Образец целлюлозы	СК, % _r	Размер кристаллитов (ОКР) в направлении [100], Å	Степень полимеризации
СЦ	88,6	57(3)	3140
ХЦ1	89,4	62(3)	1250
ХЦ 2	85	63(3)	1100
Образец ПЦ1	88,6	54(3)	550
Образец ПЦ2	87,0	51(3)	760

Результаты определения кристаллографических характеристик методом Ритвельда [6] свидетельствуют, что синтетическая целлюлоза отличается специфической структурой: параметры ячейки a и b (7,899 и 8,272 Å соответственно), а также угол моноклинности ($95,96^{\circ}$) близки значениям для высоковязкой хлопковой волокнистой целлюлозы, параметр c имеет меньшее значение (10,220 Å), характеризуется средним размером ОКР-54Å, высокой степенью кристалличности - 88,9%, что подтверждается также данными термического анализа.

Таким образом, совокупностью современных методов исследования выявлено, что по структурным параметрам синтетическая целлюлоза наиболее близка к хлопковой целлюлозе. При этом она выгодно отличается от пеньковой целлюлозы наличием специфической формы волокна с упругими свойствами, наличием внутримолекулярных водородных связей и формированием специфической конформации макромолекул в структуре полимера.

Полученные результаты на основе новых экспериментальных и обобщенных литературных данных указывают на возможность и перспективность дальнейших исследований в области создания высококачественных простых и сложных эфиров целлюлозы на основе синтетической целлюлозы.

По физико-химическим показателям эвкалиптовая целлюлоза (производства Португалия) характеризуется низким содержанием примесей металлов (Fe -1,0мг/кг (стандарт ISO 11885), Са-37мг/кг (стандарт 4192), содержанием золы – 0,07%, удовлетворительным содержанием альфа-целлюлозы- 93,3%, динамической вязкостью, мПа·с- 18, влажностью - 8,6%, но отличается большим значением плотности -0,91г/см³, нежели известные древесные целлюлозы уплотненной формы «папка» и рулонной бумаги РБ [7]. Разволокнение папки осуществляли на молотковой мельнице в лабораторных условиях.

Проведено впервые сравнительное структурное исследование разволокненной папки эвкалиптовой целлюлозы, волокнистой хлопковой целлюлозы, низковязкой волокнистой пеньковой целлюлозы методами ИК-Фурье-спектроскопии, РСА. Исследование тонкой структуры эвкалиптовой целлюлозы в сравнении с хлопковой и пеньковой целлюлозой выявило, что эвкалиптовая целлюлоза отличается меньшей упорядоченностью. Установлено, что по химическому составу и структуре эвкалиптовая целлюлоза схожа очищенной лиственной древесной целлюлозе. Известно, что для изготовления искусственных волокон можно использовать целлюлозу, полученную из лиственных пород (береза, осина, тополь и др.). Лиственная целлюлоза имеет ряд отличий от хвойной целлюлозы по морфологическому строению и химическому составу. Ее волокна в 2,5 раза короче волокон древесины хвойных пород. Специфической особенностью строения клеточной стенки волокна лиственной целлюлозы является наличие до 30% открытых с двух сторон волокон-сосудов, которые отсутствуют в целлюлозе из хвойной древесины, при этом лиственная целлюлоза содержит на 30% меньше лигнина, на 20% больше гемицеллюлоз, чем хвойные целлюлозы. [8]

В литературе имеются только отдельные упоминания об использовании целлюлозы из лиственных пород древесины для химической переработки, а именно, для получения сложных эфиров целлюлозы. Структурные параметры изученной целлюлозы сравниваются с данными целлюлозы из лиственной древесины (табл.3).

Таблица 3. Структурные параметры изученных образцов целлюлозы, полученные из дифрактограмм в области $22,5^{\circ}$ (при углах дифракции 2Θ)

Образец целлюлозы	СК, % _r	Размер кристаллитов (ОКР) в направлении [100], Å	Степень полимеризации
Эвкалиптовая целлюлоза разволокненная	84,9	37,7	850
ХЦп.13Р14 [1]	89,4	62(3)	1250
Образец ПЦ №6А [2]	88,6	52,9(3)	550
Целлюлоза из лиственной древесины [7]	85,5	37-38	1300

Полученные результаты исследования тонкой молекулярной структуры эвкалиптовой целлюлозы наряду с имеющимися литературными данными подтверждают, что чистая эвкалиптовая целлюлоза после разволокнения вполне пригодна для получения сложных и простых эфиров целлюлозы.

Получение качественных сложных эфиров целлюлозы высокой степени замещения на основе синтетической и эвкалиптовой целлюлоз, подтвержденное экспериментальными данными, явно указывает на перспективность дальнейшего изучения и рассмотрения их в качестве альтернативных источников сырья для создания простых и сложных эфиров целлюлозы с регулируемыми вязкостными характеристиками.

Литература

1. Валишина З.Т., Матухин Е.Л., Хакимзянова Р.И., Косточко А.В. Комплексная система аналитического контроля исходного сырья для оперативного управления производством нитратов целлюлозы // Вестник Казанского технологического университета.- 2018.- Т.21.- № 12. - С.46-51.
2. Косточко А.В., Валишина З.Т., Дебердеев Р.Я. Особенности структуры и свойств нитратов пеньковой целлюлозы // Пластические массы. -2019. - Т.9-10. С.41-44.
3. Момзякова К.С., Шинкарёв А.А., Дебердеев Т.Р., Валишина З. Т., Берлин А.А., Дебердеев Р.Я. Сравнительный рентгеноструктурный анализ целлюлоз хлопка и травянистых растений // Химия растительного сырья - 2021.- № 3- С. 61-71.
4. Терехов А.К., Радин С.А. Способ получения синтетической целлюлозы // Патент РФ № 2663434, 2018.
5. Аликин В.П., Бушмелов В.А., Глобина Т.Б. [и др.] Влияние длины волокна на механические показатели // Химия и технология бумаги - 1982. -№ 10. - С. 83- 87.
6. Алешина Л. А., Луговская Л. А., Филатов А. С. Фофанов А Д., Глазкова С.В [и др.] Исследование структуры целлюлоз методом полнопрофильного анализа рентгенограмм поликристаллов // Электронный журнал «Исследовано в России».- 2002.- Т.5.- № 7. -С. 2237–2243.
7. Юсупов Ф.Т. Совершенствование технологий разволокнения, агрегирования и кондиционирования целлюлозных материалов/ Ф.Т.Юсупов, А.А.Саеетшин., З.Т. Валишина [и др.] // Вестник КГТУ - 2017- Т. 20. - № 6.– С. 76-78.
8. В.И.Азаров., Буров А.В., А.В. Оболенская. Химия древесины и синтетических полимеров. Учебник. 2 ое изд. испр.- СПб.:Лянь, 2010.- 624с.
9. Юсупов Ф.Т. Совершенствование технологий разволокнения, агрегирования и кондиционирования целлюлозных материалов/ Ф.Т.Юсупов, А.А.Саеетшин., З.Т. Валишина [и др.] // Вестник КГТУ - 2017.- Т. 20. - № 6.– С. 76-78.

ПРЕВЕНТИВНЫЕ МЕТОДЫ ОБРАБОТКИ БУРОВОГО РАСТВОРА ДЛЯ СНИЖЕНИЯ РИСКОВ ОБВАЛООБРАЗОВАНИЯ ПРИ СТРОИТЕЛЬСТВЕ ЭКСПЛУАТАЦИОННЫХ СКВАЖИН НА ТЕРРИТОРИИ АСТРАХАНСКОГО ГКМ

Бекесов Н.А. ведущий инженер по буровым растворам. Соавторы: Шайхуллин Д.З. главный технолог, Спицын А.А. советник по технической политике. ООО «Сервисный Центр СБМ»

Проблематика

1. Бурение секции Ø393,7 мм производится по терригенным отложениям над солевой толщи и перекрывается первой промежуточной колонной Ø323,9 мм с установкой «башмака» колонны в плотные непроницаемые породы кепрока.

2. При строительстве секции Ø393,7 мм скважин Астраханского ГКМ отмечаются нижеперечисленные риски:

- Осыпи и обвалы стенок ствола скважины;
- Сальникообразование на элементах КНБК;
- Кавернообразование;
- Затяжки/посадки бурильной колонны с последующими проработками ствола скважины.

3. При бурении в Меловой и Юрской системах проектом на строительство скважины №2103 АГКМ наличие горной породы, представленной аргиллитом и/или аргиллитоподобной глиной, не предусмотрено.

4. По результатам интерпретации данных ГИС на скважине №2103 АГКМ в интервале 1748–2127 м горная порода сложена глинистым известняком с пропластками мергелей и аргиллитов.

I. Неустойчивость глинистых пород над солевым комплексом АГКМ определяется совместным действием 3-х факторов: Сложные горно-геологические условия Астраханского свода, обусловленных соляно-купольной тектоникой (углы залегания пород (до 11 градусов, мощность пропластков);

II. Наличие неустойчивых слабосцементированных аргиллитов (не предусмотренных проектной документацией);

III. Частичное разупрочнение неустойчивых аргиллитов в следствии проникновения фильтрата в породу, которая оказывает воздействие на химический и минералогический состав кристаллической решетки.

Вероятной причиной неустойчивости стенок ствола скважины связано с тем, что бурение ее проходит по склону соляного купола, где на границе мульды и диапира, при его прорыве возникают зоны перемятости в виде галопелитов, которые содержат до 30 % растворимых солей, являющимися «цементом» пород смешанного типа, в данном случае представленными аргиллитом. При взаимодействии данных пород с промывочной жидкостью происходит размывание солей с последующим обвалообразованием пород.

Хронология событий по анализу скважины 2103 Астраханского ГКМ.

- При достижении забоя 2200 м, для проведения промежуточного ГИС, в процессе шаблонировки ствола скважины, зафиксировано осложнение, обусловленное выходом обвального шлама, представленного аргиллитом темно-серого цвета с размером фракции 10-45 мм.

- Произведены мероприятия по укреплению неустойчивых аргиллитов, а также снижения рисков неустойчивости стенок ствола скважины путем поэтапного увеличения плотности бурового раствора с 1,33 г/см³ до 1,43 г/см³ (план 1,33 г/см³/факт 1,30 г/см³), снижения водоотдачи (план ≤6см³/30мин/факт 1,4см³/30мин), прокачиванием укрепляющих пачек с повышенным содержанием нефти до 100 л/м³ и Силфок 2540С до 150 л/м³, Флотореагент-оксаль Т-92 до 50 л/м³. По результату выполненных работ выход обвального

шлама не прекратился. Во время проработок и промывок отобранный шлам имеет характерные черты обвальной породы без следов воздействия долота. Шлам представлен палеогенными глинами аргиллитоподобными, серыми, светло-серыми, средней крепости. Размер фракций 50-70 мм (информация со станции ГТИ)

- С целью снижения риска прихвата произведена смена КНБК
- После установки укрепляющей пачки с наличием Асфальтена 25/кг/м³, приступили к технологическому отстою в течении 6 часов с проведением механической кольматации. Результат положительный, уменьшение обвального шлама с 60% до 20%, размер фракции уменьшился с 70-50 мм до 30-40 мм. Во время циркуляции для закрепления результата приготовлена укрепляющая пачка из бурового раствора плотностью 1,43кг/м³ объеме 60м³ с добавлением Асфальтена концентрацией 50 кг/м³. Произвели подъем КНБК до глубины 2140м выполнили последовательно прокачивание 5-ти укрепляющих пачек по 8м³ каждая с производительностью насоса 60 л/с. Результат положительный – на выходе уменьшение выхода обвального шлама и размера частиц с 20% до 2-5%. Промывка в объеме затрубного пространства с последующим подъемом и разборкой КНБК. Во время подъема зафиксированы неоднократные затяжки более 5т с последующей проработкой интервалов затяжек с промывкой и вращением, на выходе обвальный шлам отсутствует. После проведенных мероприятий по укреплению стенок скважины, время проработок и подъема инструмента сократилось.

Цель проектной работы

Включение в рецептуру программы промывки на строительство скважин Астраханского ГКМ в интервале бурения под первую промежуточную колонну Асфальтенов, как профилактические мероприятия, направленные на снижение рисков обвалообразования неустойчивых аргиллитов.

Асфальтен является микрокольматаном. За счёт микрокольматации трещин породы происходит снижение проникновение фильтрата, что приводит к уменьшению влияния неустойчивых горных пород на стабильность стенок скважины. Применяется для использования в буровых растворах при бурении в интервалах неустойчивых горных пород, в том числе при горизонтальном и наклонно-направленном бурении, с целью предотвращения гидратации и разупрочнения глинисто-сланцевых пород и обогащения раствора выбуренной породой, стабилизации фильтрации, повышения термостабильности и улучшения смазывающих свойств. Реагент растворяется в воде не менее 50%, показатель активности водородных ионов (рН) – 7,5-11,5 ед. Асфальтекс относится к 4 классу опасности (малоопасные вещества).

Превентивная обработка бурового раствора осуществляется для минимизации рисков обвалообразования и больших кавернообразований, сокращения сроков строительства скважины, сокращения времени на устранение осложнений путем увеличения уже имеющейся концентрации в буровом растворе.

На примере скважины 2103 Астраханского ГКМ мы наблюдаем что затраченное время на ликвидацию осложнения составило 13 суток. Первичные методы ликвидации осложнения, по снижению водоотдачи в буровом растворе, вводу нефти (для обеспечения гидрофильности) и мраморной крошки для улучшения

«формирования кальматационного экрана» свойств бурового раствора не дали положительных результатов. После применения Асфальтенов снижение обвального шлама на виброситах наблюдалось с 60% до 2-5%.

Задачи проектной работы и решения

Провести анализ пробуренных скважин с данной проблематикой, для выявления актуальности проблемы. Были взяты 2 скважины Астраханского ГКМ 542 и 2103. Скважина 542 производились мероприятия по укреплению неустойчивых аргиллитов, а также снижения рисков неустойчивости стенок ствола скважины путем обработки бурового раствора Калий хлористым, затем силикатом калия (жидкое стекло), поэтапного увеличения

плотности бурового раствора, и обработкой Асфальтенами. Положительного результата по укреплению стенок скважины удалось добиться с добавлением Асфальтенов. Анализ выполненных работ по скважине 2103 указывает на то что именно после обработки бурового раствора Асфальтенами, добились положительного результата.

Рассчитать необходимую концентрацию Асфальтенов для предупреждения обвалообразований при бурении, в интервале сложенный глинами аргиллитоподоними. Расчет концентраций исходил из фактических параметров бурового раствора на скважине 2103. Во время обработки бурового раствора концентрацией 25 кг/м³ Асфальтенов, уменьшение обвального шлама до 20% зафиксировано, при увеличении до 50 кг/м³ обвальный шлам уменьшился до 2- 5%. Для превентивной обработки бурового раствора перед началом бурения секции, 25 кг/м³ является приемлемой концентраций, при малейших признаках обвальной шлама на виброситах во время бурения секции, оперативное составление мероприятий и повышение концентрации до 35-50 кг/м³ поможет сократить время на ликвидацию осложнения. Рассчитать коммерческую составляющую. Асфальтены относительно не дорогой реагент, если сравнивать с обычными полимерами, цена варьируется на одном уровне. На весь интервал строительства секции конечно же, можно не включать обработку, т.к. на скв.2103 объем свежеприготовленного БР составляет 1476 м³, но именно на интервал возможного залегания аргиллитов вполне реально обработать буровой раствор необходимой концентрацией Асфальтенов, что будет экономически выгодно.

Произвести пилотный тест с добавлением Асфальтенов в рабочий буровой раствор в лабораторных условиях, зафиксировать тенденцию изменения параметров бурового раствора, составить отчет. По проведению пилотного теста в полевой лаборатории СБМ с представителем ООО «КОМТЭК» мы видим результат что Асфальтены действуют положительно на параметры промывочной жидкости, путем снижения водоотдачи, коэффициента трения корки и увеличение реологических свойств бурового раствора.

Тиражирование в проектах на строительство скважин Астраханского ГКМ применение Асфальтенов. Со стороны ООО «Сервисный Центр СБМ» составлено мероприятие на секцию 1-ая промежуточная колонна с добавлением обработки Асфальтенами в интервалах залегания аргиллитов 1300 – 2300 м концентрацией 25 кг/м³, с дальнейшим увеличением до 35 кг/м³ при фиксации обвального шлама на виброситах во время бурения.

Эффективность

- Сокращение непроизводительного времени до 7-12 суток в год на 2-3 скважины, путем превентивной обработки бурового раствора заблаговременно до интервала залегания аргиллитов установленной концентрацией Асфальтенов.

- Сокращение затрат времени на ликвидацию обвалообразований до 3-5 суток на одну скважину, путем увеличения уже имеющейся концентрации Асфальтенов в буровом растворе.

- Минимизировать риски потери подвижности КНБК в скважине. Потеря подвижности КНБК из-за обвалообразований может повлечь за собой, оставление КНБК в скважине и ловильным работам, в худшем случае ликвидации скважины.

- Улучшение качества предоставляемого сервиса по сопровождению буровыми растворами ООО «Сервисный Центр СБМ» на территории Астраханского ГКМ. Проведение анализа пробуренных скважин, выявление актуальных проблем и осложнений при бурении, дополнение к имеющимся мероприятиям по ликвидации осложнений, правильно расставленные акценты и приоритеты при ликвидации осложнений, работа на упреждение в дальнейшем при строительстве скважин на территории Астраханского ГКМ, для безаварийного и экономически выгодного строительства скважин

Выводы

Обвалообразования являются одной из актуальных проблем мульдových скважин с залеганиями глины аргиллитоподоной на территории Астраханского ГКМ. Если брать опыт бурения в Западной Сибири, локация Нефтеюганск то при неустойчивости стенок скважины, в первую очередь производят увеличение микрокольматанта (асфальтен) в буровом

растворе, и такая же превентивная обработка асфальтенами уже заложена в программе промывки за 50-100 метров до интервала неустойчивых аргиллитов (Алымская свита).

Асфальтены уже доказали свою эффективность при стабилизации аргиллитов, и отсутствие на данном интервале продуктивного пласта дает возможность беспрепятственно работать с асфальтенами.

Превентивная обработка бурового раствора Асфальтенами позволит добиться:

- снижения рисков обвалообразований ввиду уменьшения проникновения фильтрата в породу за счет образования кольматационного экрана.

- Более качественной кольматации трещин в интервалах залегания аргиллитоподобной глины

- снижения рисков больших кавернообразований за счёт формирования более плотной, эластичной корки

Экономическая составляющая данного мероприятия:

- сокращение непроизводительного времени от 7 до 12 суток в год для 2-3 скважин

- сокращение времени на ликвидацию обвалообразований от 3 до 5 суток для одной скважины.

Литература

1. Программа бурения скважины 2103 Астраханского ГКМ.
2. Программа промывки скважины 2103 Астраханского ГКМ.
3. Руководство по буровым растворам для инженеров-технологов. Редакция 2.1
4. MI Swaco
5. Акт технологического расследования на скважине 542 Астраханского ГКМ
6. Акт технологического расследования на скважине 2103 Астраханского ГКМ
7. Исследование механизма повышения стабильности ствола скважины при бурении трещиноватых аргиллитов. М.В. Нуцкова, И.В. Чуднецов, А.Н. Соболев.
8. Паспорт безопасности химической продукции Асфальтекс (ТУ 5718-015- 22350887-2016) от 06 августа 2021г.

РЕШЕНИЯ ПРОБЛЕМ ВОДОИЗОЛЯЦИИ НЕФТЕГАЗОВЫХ СКВАЖИН В СЛОЖНЫХ ГОРНО-ГЕОЛОГИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ С ФАКТОРОМ СНИЖАЕМОЙ ДОБЫЧИ ЭНЕРГОРЕСУРСОВ

*Ефимов О.Д., Нефёдов Н.В. ООО «Синергия Технологий»
Российская Федерация, 420095, Республика Татарстан, городской округ Казань, город
Казань, территория Химград, дом 116, помещение 551А, sin_tech@mail.ru*

ООО «Синергия Технологий» Российская научно-производственная сервисная компания, образованная для обеспечения предприятий нефтедобычи современными технологическими решениями и химическими реагентами.

ООО «Синергия Технологий» является резидентом индустриальной площадки Технополис «Химград» в г. Казань, с 2011 года сотрудничает со структурами ПАО «Газпром» в области разработки, адаптации, внедрения, поставок и применения химической продукции, технологий для ремонта и бурения нефтегазовых скважин.

За время работы накоплен значительный опыт работы (более чем на 150 скважинах) на различных нефтегазоконденсатных месторождениях в Оренбурге, Краснодаре, Новом Уренгое, Ноябрьске, Вуктыле и др. в области ремонта и бурения газовых скважин, увеличении интенсификации притока.

В 2020г компания прошла аккредитацию по системе СТО Газпром Интергазсерт, входит в реестр аккредитованных компаний Республики Татарстан работающий, с компаниями ПАО «Газпром».

В настоящее время в рамках сотрудничества ПАО «Газпром» и Правительства Республики Татарстан (Дорожная карта «Расширение использования высокотехнологичной продукции организаций Республики Татарстан, в том числе импортозамещающей, в интересах ПАО «Газпром»), нашей компанией ведутся научные исследования и адаптация технологий под текущие задачи ПАО «Газпром».

Собственная научная лаборатория позволяет разрабатывать химические композиции, адаптированные к горно-геологическим условиям разрабатываемых Заказчиком месторождений. Эффективная система производства позволяет качественно изготавливать требуемое количество реагентов в минимальные сроки.

Квалифицированный технический персонал проводит подбор технологий под актуальные задачи Заказчика.

Внедрение технологических решений включает в себя несколько этапов:

1. Изучение технико-геологической информации промысловых данных по скважине;
2. Выбор технологии и лабораторное моделирование внутрискважинных процессов;
3. Проектирование, разработка технологии закачки;
4. Прогноз эффективности технологии;
5. Подготовка объекта к производству работ;
6. Инженерно-технологическое сопровождение работ;
7. Анализ эффективности выполненных работ.

Одной из актуальных и перспективных направлений в области ремонта скважин являются водоизоляционные работы. По мере истощения, выработанности запасов наблюдается рост обводненности в добываемой продукции, это естественный процесс, вместе с тем, в процессе эксплуатации скважин происходит и преждевременный прорыв пластовых или закачиваемых вод. Для решения таких задач в арсенале нашей компании имеются составы, входящие в комплексные технологии для решения задач по ограничению водопритока пласта (ОВП) и ремонтно-изоляционных работ (РИР):

- Эмульгатор обратных эмульсий «Эксимол»;
- Кремнийорганический тампонажный состав «ПЛАСТ-СТ»;
- Изоляционный состав «СилонВелл»;
- Органосиликатный состав «Полисом»;
- Микроцемент «СолдСтоун»;

- Изолирующий состав «Синблок»;
- Вязкоупругий состав «Максан»;
- Жидкий пакер «СинПак».

Задачи ОВП и РИР



Рис.1

Задачи в области ограничения водопритока из пласта и ремонтно-изоляционных работ требуют «адресный» подход, что достигается путем применения различных составов в единую технологию (рис.1). Данные технологии позволяют решать спектр задач от ликвидации заколонных перетоков до выравнивания профиля притока, что в конечном итоге направлено на поддержание уровня нефтегазодобычи в диапазоне экономической рентабельности, а также на увеличение уровня добываемой продукции за счет подключения не дренируемых, не вовлеченных в разработку запасов.

Составы по своим свойствам аутентичны и позволяют дополнять в целом подобранную технологию ремонта. Технические характеристики и свойства составов позволяют их применять в различных температурных, фильтрационных характеристиках пластов, реологических свойствах пластовых флюидов. Ниже приведены краткие описания характеристик основных составов.

Эмульгатор «Эксимол» предназначен для приготовления устойчивых инвертных эмульсий для технологий глушения, селективной временной водоизоляции при ВПП, или приготовления буровых растворов на углеводородной основе. Самостоятельная жидкость глушения скважины.

- Жидкость глушения в совокупности с блокирующим составом.
- Селективная «мягкая» водоизоляция – загущается при контакте с водой, разжижается при контакте с углеводородами.
- Для снижения приемистости при ремонтно-изоляционных работах.
- Для сохранения коллекторских свойств при глушении с использованием солевых составов.
- В качестве отклонителя при кислотных обработках. Специальный изоляционный материал «СИЛОНВЕЛЛ» обладает следующими характеристиками (рис.2):

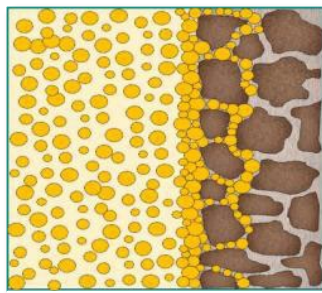


Рис. 2. Изоляционный материал «СИЛОНВЕЛЛ»

- Температурный диапазон применения реагента от 15 до 150 °С.
- Время отверждения регулируется в широких пределах при разной концентрации отвердителя (от 30 минут до 2 суток).
- Размер частиц варьируется в диапазоне 20-40 нм, что делает возможным его использование в качестве базового компонента гелеобразующих составов для блокирования каналов поступления воды в низкопроницаемых коллекторах.
- Нетоксичен, обладает высокой прочностью и стабильностью при высоких температурах.
- Стойкость к воздействию сероводорода.

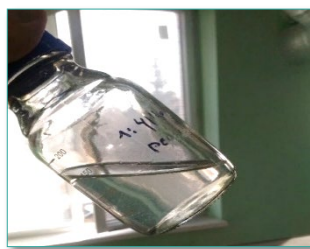


Рис. 3. Органосиликатный состав «Полисом»

Гелеобразующие системы на основе органополисиликатов натрия с регулируемым временем гелеобразования позволяют создавать экраны любой толщины на заданном расстоянии от забойной зоны с образованием в высокопроницаемой зоне пласта гелей с необходимой прочностью, стойкостью к размыву и депрессии, что позволяет применить их как для нагнетательных, так и для добывающих скважин.

Микроцемент «СолдСтоун» - сульфатостойкий тампонажный портландцемент сверхтонкого помола для ремонтно-изоляционных работ (рис.4). Содержание частиц размером 3 и 5 мкм не менее 95%.



Рис. 4

Преимущества:

- суспензия обладает высокой подвижностью, сравнимой с текучестью воды даже при минимальном В/Ц (0,7); проникающая способность суспензии сопоставима с бездисперсными вяжущими системами (проникает в микрозазоры, микротрещины и низкопроницаемые пласты);

- является тиксотропным материалом (увеличение вязкости при покое и уменьшение при движении).
- цементный камень обладает достаточной механической прочностью при малой плотности, коррозионностойкостью и длительным ресурсом жизни в процессе эксплуатации скважины.
- Возможность использовать в виде двух технологий – водной суспензии и углеводородной суспензии. При использовании углеводородной суспензии возможность применения для селективной водоизоляции – отверждение происходит только в водонасыщенном участке пласта.

Изоляционный материал «Синблок» применяется при водоизоляции и снижении поглощений при ремонтно-изоляционных работах (рис.5).



Рис. 5

Суспензия порошковой композиции «Синблок» (сухая форма) образует в воде тиксотропную систему, которая имеет способность самопроизвольно восстанавливаться после механического разрушения в течение заданного периода времени (до 48 часов).

По истечении заданного периода времени раствор переходит в структурированное «студнеобразное» состояние.

Жидкий пакер «СинПак» (рис.6).

Состав предназначен для изоляции интервалов в открытом стволе скважины, в том числе и продуктивных; представляет собой гель. Состав после приготовления имеет жидкое, тягучее состояние, что позволяет его прокачать по трубам. Сшитый гель обладает хорошими прочностными свойствами, выдерживающими большие нагрузки.



Рис. 6

Опыт проведенных работ и достигнутая успешность более 90% позволяют говорить о высокой эффективности применяемых ООО «Синергия Технологий» технологий и составов (рис. 7).

Опыт проведенных работ

В период с 2013 по 2022 год специалистами ООО «Синергия Технологий» успешно были проведены работы ВИР и РИР с использованием мизоляционных составов на месторождениях

Виды работ	Объекты	Кол-во скв./опер.	Период проведения работ
Глушение скважин блокирующими составами, в том числе на углеводородной основе	Оренбургское НГКМ	56	2013-2022 г.
Водоизоляционные работы с применением микроцементов	Оренбургское НГКМ	73	2013-2022 г.
Изоляция притока пластовых вод, в том числе в высокотемпературных скважинах закачки изолирующих составов	Прибрежное, Гречаное, Гривенское, Песчаное, Роговское месторождения	13	2016-2022 г.
Комплексное глушение, снижение проницаемости, устранение зон поглощения	Оренбургское НГКМ	21	2015-2022г.
Глушение скважин с использованием блокирующих составов	Уренгойское НГКМ	6	2015 г.
Глушение скважин с АНПД	Вуктыльское НГКМ	6	2016-2022 г.
Изоляция притока пластовых вод	Марковское НГКМ	8	2017г.
Ремонтно-изоляционные работы, глушение скважин	Арланское, Старо-Казанковское, Воядинское м-я	17	2016-2022г.
Ликвидация негерметичности в межколлонном пространстве	Пеляткинское месторождение,	2	2019 г.
Ликвидация негерметичности в Э/Колонне	Абрамовское месторождение	6	2020 г.
Ремонтно-изоляционные работы	Южно-Торевейское месторождение	2	2022 г.
Ликвидация азеколонной циркуляции	Северо-Октябрьское месторождение	9	2020-2022г.
Ликвидация межколлонных давлений	Средне-Вилуйское месторождение	9	2020-2022г.
Селективная водоизоляция с применением ГНКТ	Марковское НГКМ, Абрамовское месторождение		
	Губкинское газовое месторождение		
	Оренбургское НГКМ		

Рис. 7

География успешно проведенных технологических операций охватывает северные регионы и южные регионы, характеризующиеся разными горно-геологическими, реологическими и энергетическими условиями пластов, конструктивными особенностями скважин от классических наклонно-направленных до горизонтальных окончаний, протяженностью до 1000 м (рис.8).

Пример водоизоляционных работ на скважине №1 (номер усл.) Прибрежного НГКМ

Скважина высокотемпературная – температура свыше 100°C. Коллектор терригенный.

Рпл	30,8 МПа
Искусственный забой	3060м
Пробуренный забой	3056м
Эксплуатационная колонна	3215м D-139,7мм.
Интервал перфорации	3052-3057 м

Водоизоляционные работы были проведены в следующей последовательности:

1. Установка пакера РПК-106Т на гл.3010м для изоляции продуктивного пласта.
2. Изоляция водонасыщенного интервала составом «Силон Велл» в объеме 6м³.
3. Докрепление микроцементом

Итог: водонасыщенный пласт изолирован, снижена общая обводненность продукции на 7%

Рис. 8

ООО «Синергия Технологий» не только разрабатывает и внедряет инновационные технологии, но и делится опытом, публикуя статьи в различных научных и профильных журналах.

На фоне ухудшающейся структуры запасов и необходимости поддержания стабильного уровня добычи нефти, газа и газоконденсата, заставляют недропользователей все больше внимания уделять процессам разработки и видам капитального ремонта скважин, находиться в постоянном поиске инновационных технологий для увеличения уровней добываемой продукции.

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ЖИДКОСТИ ДЛЯ ГЛУШЕНИЯ И ЗАКАНЧИВАНИЯ СКВАЖИН КОМПАНИИ «АКРОС»

Валиуллин Артур Вилевич, Криворуцкий Дмитрий Михайлович
ООО «Нефтесервисная компания «АКРОС» 117485г.Москва,ул.Академика
Волгинад.2Б,стр.2 E mail info@akros-llc.com

1. Блокирующий состав «МЕХ-BLOCK®»

Основной задачей операции глушения продуктивных пластов является обеспечение безопасных условий работы буровых и ремонтных бригад в стволе скважины путем предотвращения выброса нефти или газа из пласта. Решение данной задачи возможно с помощью различных составов глушения пластов, создающих на забое скважин необходимые условия для проведения работ. В зависимости от горно-геологических особенностей, типов коллекторов, эксплуатации скважины — это могут быть жидкости глушения без содержания твёрдой фазы (рассолы тяжёлых солей) или блокирующие полимерные составы.

Для облегчения, оптимизации процесса капитального ремонта скважин и снижение рисков осложнений, компанией «АКРОС» был разработан специальный блокирующий состав, основная цель которого, это создание защитного барьера между продуктивным пластом и различными жидкостями глушения, а также возможность проведения технологических операций по ремонту скважин при несовместимых геологических условиях. Основными критериями при создании блокирующего состава были определены:

- максимальное сохранение коллекторских свойств пласта после проведения работ с помощью «МЕХ-BLOCK®»;
- предотвращение и способность ликвидировать осложнения, связанные с потерей технологических жидкостей при проведении работ ТИКРС;
- совместимость с любыми минералами горных пород, пластовыми флюидами, технологическими жидкостями, внутрискважинным оборудованием;
- простота использования и приготовления в полевых условиях.

Блокирующий состав «МЕХ-BLOCK®» - разнофракционный комплексный реагент вторичного заканчивания скважин с открытым забоем. Благодаря своему широкому спектру применения может быть использован как блокирующий состав в ТИКРС, а также в качестве жидкости заканчивания при бурении, благодаря созданию прочной не проницаемой фильтрационной корки, лёгкости удаления с поверхности скважины и минимальному влиянию на ПЗП. Компоненты блокирующего состава полностью растворимы при кислотных обработках, также подвержены деструкции с течением времени.

Подбор фракционного состава компонентов «МЕХ-BLOCK®» осуществляется исключительно индивидуально для конкретных условий:

- на основании геологических данных – пористость, проницаемость, пластовое давление;
- конструкция скважины, текущее состояние внутрискважинного оборудования;
- по возможности исследование на керне;
- информация по ранее проведённым работам по глушению скважины;
- использование специального ПО для подбора фракционного состава компонентов.

Приготовление и подготовка к использованию блок-состава максимально проста. Реагент поставляется в мешках весом 25 кг, что значительно упрощает работу с ним в полевых условиях. Все необходимые компоненты уже находятся внутри, реагент разделён по фракционному составу. Остаётся только перемешать все рекомендуемые концентрации фракционного состава путём прямого ввода в смесительную ёмкость ЦА-320 или через гидроворонку для более качественной и быстрой диспергации компонентов.

За время выхода «МЕХ-BLOCK®» в производство была проведена аккредитация, испытания и тестирования в НИИ ведущих нефтегазовых компаний РФ. По результатам этих испытаний при различных горно-геологических условиях блокирующий состав показал:

- положительные результаты термостабильности при различных температурах и сроках термостарения образцов;
- совместимость фильтрата блокирующего состава с горными породами (определение по коэффициенту линейного расширения);
- высокий коэффициент восстановления проницаемости коллекторов.

Блокирующий состав «MEX-BLOCK®» аккредитован и рекомендован к применению на объектах крупных нефтегазовых компаний. Успешно проведены работы по глушению более чем на 2000 скважин, в том числе и на платформе им.Ю.Корчагина.

2. Жидкость заканчивания «EZY-FLOW®».

В настоящее время для бурения скважин большинства месторождений на этапе заканчивания широкое применение нашли биополимерные буровые растворы. В их составе используются: структурообразователь (биополимер), регулятор водоотдачи (модифицированный крахмал), кольматанты различного фракционного состава (мраморная крошка, карбонат кальция). Данная система бурового раствора, выполняет ряд требований при строительстве скважин, в частности - формирование прочной малопроницаемой фильтрационной корки. Однако в процессе вывода скважины в эксплуатацию наличие фильтрационной корки в открытом стволе, является одной из причин ускорения снижения продуктивности скважины.

Специалистами компании «АКРОС» в собственной лаборатории технологических и промысловых жидкостей был разработан комплексный брейкерный состав «EZY-FLOW®», целью которого является деструкция фильтрационной корки на этапе заканчивания скважины после бурения биополимерным раствором. Основными критериями подбора брейкерной системы были:

- разрушение фильтрационной корки (механический скелет представлен кислоторастворимым кольматантом, структурная связка – крахмальным реагентом);
- совместимость со всеми технологическими жидкостями и пластовыми флюидами;
- отсрочка реакции в диапазоне времени от 4 до 24 часов (генерация брейкерного состава должна происходить непосредственно в интервале установки);
- отсутствие негативного влияния на матрицу породы;
- низкая коррозионная активность;
- работа состава в широком диапазоне пластовых температур от 18-110 град.;
- водородный показатель pH первоначального состава не ниже 4.

Для определения эффективности брейкерного состава, соответствующего заявленным критериям, были проведены лабораторные исследования рецептур жидкостей заканчивания, позволяющие деструктурировать фильтрационную корку. По итогам этих исследований определён состав, соответствующий всем вышеупомянутым критериям. В качестве компонентов брейкерного состава были использованы реагенты:

Состав	Описание	Назначение
KCL	рассол	основа жидкости заканчивания в широком диапазоне плотностей
MEX-COR®	ингибитор коррозии	снижение скорости коррозии внутрискважинного оборудования
EZY-SOLV FA®	хелат	деструктор карбоната кальция
EZY-ZYM®	энзим	деструктор полисахаридов

Тестирование брейкерной системы EZY-FLOW® проводилось на предмет разрушения фильтрационной корки, сформированной на биополимерном буровом растворе

компании «АКРОС». Приготовление бурового раствора велось исходя из стандартных концентраций, используемых на реальных проектах при бурении продуктивного интервала; в качестве имитации загрязнителя (твердой фазы) использовали бентонитовый глинопорошок. На фильтр-прессе высокого давления и высокой температуры были сформированы фильтрационные корки на образце бурового раствора в течении 30 мин. при различных температурах на керамическом диске.

Керамический диск со сформированной фильтрационной коркой погружали в стеклянный сосуд с брейкерным составом «EZY-FLOW®», после чего готовый к реагированию образец помещали в термопечь с температурой 80, 95, 110 градусов, а также оставляли при комнатной температуре.

Тестирование на предмет деструкции крахмала и карбоната кальция проводилось после 16/24/48/72 часов нахождения керамического диска в брейкерном составе.

Для определения степени деструкции крахмала наносили раствор йода 5% на фильтрационную корку. При взаимодействии с крахмалом раствор йода дает изменение окраски на синий цвет.

Тестирование на предмет деструкции карбоната кальция осуществлялось путем нанесения соляной кислоты 14% на фильтрационную корку. В случае присутствия карбоната кальция реакция протекает с выделением пузырьков газа.

Для подтверждения собственных результатов лабораторных испытаний компании «АКРОС», брейкерный состав «EZY-FLOW®» прошёл исследования в НИИ ведущих нефтегазовых компаний РФ. В результате данных исследований брейкерный состав показал следующие результаты:

- фильтрационная корка, сформированная на биополимерном буровом растворе, разрушается более чем на 90% по всем показателям;
- коррозионная активность состава соответствует общепромышленным стандартам и не превышает 0,12 мм/год;
- водородный показатель pH начального состава не более 4 - 4,5;
- состав показал инертность к различным технологическим жидкостям, а также к пластовой воде и нефти.

Необходимо также добавить, что брейкерная система «EZY-FLOW®» имеет ряд преимуществ наряду со стандартной кислотной обработкой ПЗП:

- минимальное воздействие на окружающую среду;
- состав прост в приготовлении и закачке в полевых условиях;
- не опасное вещество - не требует применения спецтехники.

Состав «EZY-FLOW®» аккредитован и рекомендован к применению на объектах нефтегазовых компаний. Имеется опыт применения на более чем 30 скважинах.

ТЕХНОЛОГИЯ ВРЕМЕННОГО БЛОКИРОВАНИЯ ПРОДУКТИВНОЙ ЧАСТИ ПРИЗАБОЙНОЙ ЗОНЫ ПЛАСТА С ПРИМЕНЕНИЕМ АЭРИРОВАННОГО СОСТАВА

Ефимов Н.Н., Кузнецов А.Е.

*НПК «Спецбурматериалы», Жуковский, Россия, ул. Гастелло 1А,
efimovniknik@mail.ru, kuzakuz95@yandex.ru*

Для эффективного и безопасного проведения работ по текущему или капитальному ремонту скважин, спуску или смене насосного оборудования и НКТ, изменению режима работы скважины и обработок призабойной зоны пласта необходимы инженерные решения по глушению с временным блокированием продуктивной части с восстановлением проницаемости до изначальных (до ремонтных) значений.

Из-за риска возникновения осложнений во время операций по глушению, при планировании работ необходимо производить анализ и подбор технологий для различных горно-геологических условий нефтегазовых скважин.

При подземном ремонте в отечественной и зарубежной практике важное значение имеет правильный подбор рецептуры жидкости на водной или углеводородной основе. Однако, сохранить фильтрационно емкостные свойства пласта на уровне, предшествующем ремонту, оказывается сложной задачей, даже при правильном и экономически выгодном подборе жидкости глушения.

Жидкости глушения на основе пресной или минерализованной воды обладают широким диапазоном свойств, однако реологические и фильтрационные свойства практически не регулируются, что приводит к поглощению и постоянному доливу. Данная проблема решается обработкой полимерами: ПАА, ПАЦ, КМЦ, Полисахаридами. Тем не менее используемые химические реагенты могут ухудшать свойства призабойной зоны и снижать продуктивность скважины из-за закупорки каналов твердыми частицами, которые содержатся в жидкости глушения или образуются в результате физико-химически процессов или несовместимости с пластовыми флюидами.

Материалы для контроля фильтрации, такие как лигносульфонаты, крахмалы, нерастворимые сульфаты и оксиды, либо не обладают термостойкостью, либо могут необратимо закольматировать призабойную зону пласта, так как кислотный раствор не может вступить с ними в прямой контакт.

Углеводородные жидкости глушения пожароопасны, сложны в приготовлении и использовании, обладают высокой стоимостью, негативно влияют на окружающую среду и для них необходим особый подход для разрушения и дальнейшей утилизации.

Также успешность глушения пласта зависит не только от правильного подбора технологической жидкости, но и может быть обусловлено техническими причинами: отсутствие достоверной информации о скважине, наличие в скважине аварийного инструмента или пакерной компоновки, особенностями подземного оборудования.

Глушение скважин на месторождениях, находящихся на заключительной стадии разработки, осложняется поглощением значительным объемом рабочей жидкости из-за низкого пластового давления и наличия высокопроницаемых, сильндренированных коллекторов, что приводит к снижению проницаемости продуктивного пласта. Предупредить поглощение жидкости глушения можно снижением её плотности до требуемых для репрессии на пласт величин. Для получения технологических жидкостей с плотностью, ниже $0,85\text{г/см}^3$ необходимо применение специальных облегчающих добавок (например, микросфер), которые могут значительно повысить стоимость ремонтных работ.

За последние годы разработаны сверхлегкие жидкости глушения (афроны), включающие микроскопические пузырьки газа, имеющие двухслойную оболочку с промежуточным слоем воды, однако применение технологий глушения скважин с использованием афронов осложнено тем, что процесс их образования происходит лишь при активном диспергировании жидкой фазы и одновременном захвате пузырьков воздуха. И такие жидкости также отличаются высокой стоимостью.

Альтернативой простым полимерным технологическим жидкостям при глушении пластов с АНПД может послужить пенные системы, способные обеспечить контроль газовой фазы и требуемую степень закупорки ПЗП. При работе с пенными системами, в состав которых входят вода, ПАВ, стабилизаторы и кольматанты, требуется значительно меньше реагентов, чем при работе с полимерными системами.

Однако, такие пенообразователи создают пену с полураспадом менее 10 минут. Поэтому для увеличения стабильности пены используют загустители, увеличивающие вязкость и снижающие её текучесть, например, полисахариды, способные увеличить период полураспада пены до 20 часов.

Таким образом, для увеличения срока жизни пенных составов и безаварийного проведения операций по глушению была разработана технология, сущность которой заключается в использовании сшитой вспененной гелевой системы на этапе блокирования продуктивного пласта с использованием специально подобранной технологической жидкости для промывки при проведении технологической операции и обеспечении возможности полного и быстрого разблокирования при вводе в эксплуатацию.

Главное отличие вспененных гелей и водных пен в том, что внешняя фаза вспененного геля сшивается, значительно повышая механическую стабильность системы.

Полимерные сшитые системы обладают высокими структурно-механическими свойствами, по сравнению с другими вязкоупругими жидкостями, что препятствует проникновению таких ГЖ в ПЗП.

Системы на основе ПАВ почти не повреждают пласт, однако такая система требует высоких концентраций ПАВ, что влечет за собой увеличение расхода материалов и стоимость ремонтно-изоляционных работ.

За счет замены части гелированного водного раствора на сжатый газ снижается степень загрязнения пласта,

Лабораторные исследования

Пена является малоустойчивой грубодисперсной системой, обладающая текучестью, пластичностью и вязкоупругостью. Разрушение структуры пены, помимо механического воздействия, возникает из-за синерезиса жидкости под действием силы тяжести, из-за разницы в капиллярном давлении в пузырьках происходит диффузионный перенос газа, и из-за коалесценции происходит разрыв пенных пленок. Таким образом, для снижения скорости переноса молекул газа через дисперсионную среду (оствальдово созревание) необходимо увеличение прочности пенной пленки и каналов Плато-Гиббса [1].

Такой эффект достигается при образовании геля, механизм образования которого заключается в формировании водородных связей между молекулами полисахарида, что приводит к увеличению его вязкости и прочности, молекулы образуют длинные цепи, которые могут связываться друг с другом, образуя более крупные и прочные гелевые структуры.

Относительный вклад эффективных ПАВ-пенообразователя, структурообразователя и сшивающего агента позволит упрочнить ажурный каркас пены и замедлить процесс её разрушения. Такая полимерная структура препятствует межпузырьковой диффузией газа, что ведет к росту стабильности пены.

Сшитый аэрированный гель может быть легко модифицирован добавлением различных функциональных компонентов, что позволяет создавать различные типы систем с требуемыми свойствами под конкретные геологические условия.

В большей степени, лабораторные исследования были направлены на:

1. Повышение кратности пены – отношение объема пены к объему пенообразующей жидкости на ее образование. Для снижения плотности, которую будет иметь аэрированный сшитый состав при закачке в скважину, следует комплексно подходить к выбору пенообразователя и структурообразователя, так как различные поверхностно-активные вещества дают различные значения кратности пены.

Коэффициент вспенивания, %	Добавка антифильтрационной присадки, кг/м ³	Плотность, кг/м ³
0	0	1,01
30	0	0,77
60	0	0,62
90	0	0,53
0	500	1,2
90	260	0,7
90	100	0,6

2. Увеличение стабильности пены (в некоторых источниках используют термин «период полураспада» пены) и целостности сшитой структуры – время существования элемента пены (отдельного пузырька или пленки) или определенного ее объема. Чистые жидкости не способны образовывать сколько-нибудь устойчивую пену. Для получения устойчивой пены в жидкой фазе должен находиться по крайней мере один поверхностно- активный компонент – пенообразователь, адсорбирующийся на межфазной поверхности раствор-газ [2].

Пены на основе низших спиртов, кислот, анилина, крезолы и других веществ, молекулы которых находятся в молекулярно-дисперсном состоянии, быстро распадаются по мере истечения междупленочной жидкости. Стабильность таких пен увеличивается по мере повышения концентрации пенообразователя, достигая максимального значения до насыщения адсорбционного слоя, и затем падает почти до нуля.

На основе экспериментальных и литературных данных был сделан вывод, что пенообразователи, такие как мыла и синтетические ПАВ, образуют в воде коллоидные системы, пены из которых обладают высокой устойчивостью. Истечение междупленочной жидкости в таких метастабильных пенах в определенный момент прекращается и пенный каркас может сохраняться длительное время при отсутствии разрушающего воздействия внешних факторов. Такие системы обладают потенциальным энергетическим барьером, противодействующим разрушению и обеспечивающим системе состояние равновесия.

Продолжительность существования пены зависит от множества факторов – вида и концентрации ПАВ, температуры, дисперсности, наличия стабилизаторов. Устойчивость пен из растворов анионоактивных ПАВ выше, чем пен из катионоактивных и неионогенных растворов. С увеличением концентрации пенообразователей стабильность пен повышается.

3. Разработка и модификация сшивателей, которые связывают вместе молекулы полимера с образованием поперечно сшитых структур, в результате образуются комплексные связи между цепочками полимеров и образуется сшитая система из линейного геля, обладающего свойствами псевдопластического или вязкоупругого флюида. В качестве сшивающих агентов для получения геля с требуемыми свойствами используются соединения бора, циркония, титана, алюминия, хрома, меди и другие поливалентные металлы, и их водорастворимые соли. В качестве гелеобразователя используются натуральные полимеры, такие как полисахариды [3].

4. Термостойкость блокирующего состава обеспечивается вводом дополнительных термостабилизирующих присадок или заменой неустойчивого полимера на его более термостабильную модификацию, например, гуар на гидроксипропилгуар или на карбоксиметилгидроксипропилгуар.

Однако, наблюдается различное поведение пен с изменением температуры. Увеличением объема пены с ростом температуры связано с повышением давления внутри пузырьков, увеличением растворимости ПАВ, процессом мицеллообразования и уменьшением поверхностного натяжения, а при более высоких температурах падение пенообразующей способности связано с уменьшением прочности пленок пены.

5. Изучение влияния типа и концентрации деструктора на скорость и полноту разрушения блокирующего состава. По результатам экспериментов оценивалась степень разрушения состава после воздействия на него деструктором.

При глушении скважин к блокирующим составам предъявляются жесткие требования при воздействии деструктора, так как составы, не удовлетворяющие условиям, могут повлечь за собой ухудшение фильтрационно-емкостных свойств пород ПЗП и сложности при

выводе скважины на режим после проведения ремонтных работ.

При выборе типа и концентрации добавки для разрушения блокирующего состава необходимо учитывать токсичность реагентов, скорость реакции, коррозионную активность и влияние продуктов реакции на пласт. Для эффективного разрушения пен могут быть использованы слабые органические и минеральные кислоты.

Также лабораторные исследования под конкретные геологические условия проводились на:

- оценку совместимости с пластовыми флюидами и технологическими жидкостями с различными значениями рН и жесткости, взаимодействие с глинами;
- исследование восстановления проницаемости после испытаний на керне, фильтрации на щелевом или керамическом диске;
- влияние бактерий, рН, кислых газов (сероводород и углекислый газ) на состав;
- способность состава к адгезии к различным поверхностям;
- дополнительный ввод коагулирующих добавок.
- модификацию и поиск новых способов реологических исследований, так как корректное определение характеристик сшитых пен невозможно при использовании стандартных ротационных, чашечных и капиллярных вискозиметров.

Технология и опыт применения

Оптимальная технология определяется на основе цикла лабораторных и промысловых испытаний и многовариантных расчетов, что позволяет в каждом конкретном случае выбрать и обосновать оптимальные технологические и экономические параметры метода.

В общем виде технология временного блокирования продуктивной части призабойной зоны пласта с применением аэрированного состава предусматривает:

1. Подготовка полимерного раствора, сшивающего агента, оборудования и инструментов для проведения работ.

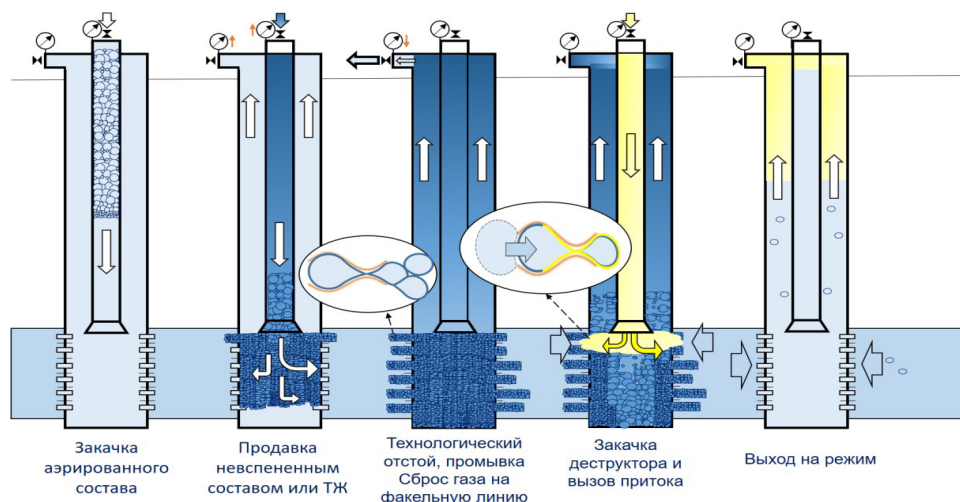
2. Закачку сшитого вспененного геля, который сшивается на потоке с заданной степенью аэрации с последующей продавкой в блокируемый интервал и закачка определенного количества невспененного геля как межтрубное так и в трубное пространство. Объем пены должен быть достаточным для полного заполнения зоны АНПД.

При условии соблюдения технологических свойств пены требуемым давлениям и температурам конкретным пластом при строгом учете изменения свойств в результате взаимодействия с пластовыми флюидами, происходит прочное закрепление пузырьков пены в фильтрационных каналах пористой среды в ПЗП и создается непроницаемый пенный экран.

3. После технологического отстоя производится подъём КНБК выше уровня вспененного состава с последующей промывкой скважины для удаления газа

4. Проведение ремонтных работ.

5. Разблокирование призабойной зоны производится путем вызова притока из пласта в скважину промывкой технической водой с добавлением слабокислого состава, пуском электроцентробежного насоса или другим методом освоения.



Сшитый аэрированный блокирующий состав был успешно применен на Совхозном ПХГ, Уренгойском, Ен-Яхинском и на нефтегазовом меторождении Узень в Мангистрауской области Республики Казахстан.

Таким образом, аэрированная вязкоупругая сшитая система с высокими структурно-механическими свойствами, после многочисленных исследований, может быть использована при глушении скважин в условиях АНПД. Пузырьки газа удерживаются в структуре блокирующего состава, даже при изменении давления в процессе глушения, а после добавления деструктора не образуют осадка и оказывают минимальное воздействие на продуктивность пород призабойной зоны пласта.

Литература

1. *В.С. Ерасов, М.Ю. Плетнев, Б.В. Покидько.* Стабильность и реология пен, содержащих микробный полисахарид, частицы кремнезема и бентонитовой глины // Коллоидный журнал. – 2015. – том 77, № 5. – с. 625-633.
2. *Тихомиров В.К.* Пены. Теория и практика их получения и разрушения. – М.: Химия, 1983. – 264 с.
3. *Магадова Л.А.* Разработка жидкостей разрыва на водной и углеводородной основах и технологий их применения для совершенствования процесса гидравлического разрыва пласта [Текст]: дис. докт. техн. наук: 02.00.11 / РГУ нефти и газа имени И.М. Губкина. – М., 2007. – 370 с.

СОСТАВЛЯЮЩИЕ ОЦЕНКИ ПОКАЗАТЕЛЕЙ КАЧЕСТВА БУРОВОЙ ХИМИИ: ПРОБЛЕМЫ И РЕШЕНИЯ

Савельева Я.Л.^{1,2}, Лосев А.П.^{1,2}

¹ООО НИИЦ «Недра-тест», Центр физико-химических исследований, Москва, info@nedratest.ru ; ²РГУ (НИУ) нефти и газа имени И. М. Губкина, НИЛ физических методов исследования пластовых флюидов и промышленных дисперсных систем кафедры физики, Москва

Рыночные отношения неизбежно связаны с ростом требований к качеству продукции и эффективности производства.

Важной и неотъемлемой составной частью анализа является метрология и обеспечение качества анализа. В конце концов, для пользователя услуг анализа не так важны методы, с помощью которых достиг результат, как его достоверность и точность. В связи с постоянно растущими масштабами рынка буровой химии, и покупатели и продавцы заинтересованы в качестве продукции. При этом качество исходной информации, то есть точность измерений, в основном определяет качество продукции.

Однако, оценка качества буровой химии складывается из нескольких важных составляющих любого анализа и зависит не только от итоговой цифры в протоколе.

В настоящем докладе рассмотрены основные составляющие оценки показателей качества химических реагентов, используемых в процессе строительства скважин.

Взаимодействие потребителя и лаборатории начинается с объекта испытания и методики анализа. Согласно Федеральному закону от 26.06.2008г. № 102-ФЗ «Об обеспечении единства измерений», методика (метод) измерений – совокупность конкретно описанных операций, выполнение которых обеспечивает получение результатов измерений с установленными показателями точности. В настоящее время в отрасли существует довольно обширный выбор методик анализа: это и стандарты серии ISO (API), и гостированные методы, и аттестованные методики, а также стандарты и нормативная документация предприятий (СТО, ТУ, ИНТИ). К сожалению, не все методики и даже ГОСТы написаны с соблюдением даже минимальных требований и часто содержат грубые технические ошибки. На метрологические характеристики разработчики методик и стандартов все чаще предпочитают закрывать глаза. А между тем, метрологические свойства – это свойства, влияющие на результат измерений и его погрешность.

Важным аспектом в выборе методики является область применения. Так существующий ГОСТ 4333 «Нефтепродукты. Методы определения температур вспышки и воспламенения в открытом тигле» дает четкие указания, к каким объектам/продуктам применим метод (нефтепродукты, температура вспышки которых в открытом тигле выше 79°C, за исключением жидких топлив, температуру вспышки которых обычно определяют в закрытом тигле по ГОСТ 6356), а также способ подготовки пробы для анализа: «Если проба содержит нерастворенную воду, перед перемешиванием декантируют аликвоту пробы» и «испытуемый нефтепродукт, содержащий воду, сушат встряхиванием с одним из осушающих реагентов при температуре окружающей среды» [1]. Наличие воды может повлиять на достоверность результатов определения температуры вспышки. Дилетантский подход стали проявлять сервисные компании в отношении данного метода, определяя параметр вспышки в открытом тигле промывочных жидкостей на углеводородной основе, а не их безводной дисперсионной среды – масла. На сегодняшний день не приведены объективные полученные экспериментальным путем доказательства того, что ГОСТ 4333 можно использовать для многокомпонентных эмульсий!

Важными этапами работы являются верификации и валидация методик. Валидация методики – это подтверждение соответствия рассматриваемой методики ее целевому назначению (предполагаемому использованию). Валидацией методик измерений, как правило, занимаются разработчики. Если методика проходит валидацию непосредственно в лаборатории, то проводить отдельно ее верификацию не требуется, так как валидация является более общим понятием. Верификация методики – подтверждение лабораторией своей способности использовать методику, разработанную и прошедшую валидацию для

конкретного применения. Верификация методик, как правило, проводится в отношении стандартизированных методик, в отношении которых имеются достоверные доказательства возможности их применения. В отношении таких методик обычно достаточно убедиться в соответствии имеющихся в распоряжении средств испытаний требованиям методики и возможности персонала выполнять данную методику [2].

Установленные требования по верификации – прежде всего требования, изложенные в методиках испытаний. Эти требования касаются оборудования и реактивов. Оборудование, используемое для измерений, должно обеспечивать точность, требуемую для обеспечения достоверного результата. Выполнение такого требования осуществляется посредством своевременных калибровок, поверок, аттестации и технологического обслуживания оборудования. Учитывая, что поверка не является аналогом калибровки, в качестве программы калибровки недостаточно ограничиваться только наличием графика поверки средств измерений. Требования некоторых нормативных документов о поверке абсолютно каждой единицы оборудования является не выполнимым, в силу того, что далеко не каждое оборудование относится к средствам измерения и внесено в государственный реестр средств измерений, а следовательно, и не имеет методики поверки. Непосредственное влияние на точность исследования оказывают реактивы. Важно использовать реактивы той квалификации и чистоты, которые указаны в методике анализа. Так, например, при анализе химических реагентов на содержание хлорорганических соединений, недопустимо использовать реактивы, содержащие хлор. В зависимости от метода определения, использование таких реактивов может показать ложноположительный результат анализа.

Не менее важна и профессиональная квалификация исполнителей анализа. Персонал должен демонстрировать свою компетентность не только при нормальном исполнении порученной работы, но и при возникновении различного рода несоответствий. Нередко исполнители работ не уделяют должного внимания методике анализа: поверхностно просматривают методику, не выполняют требования по подготовке пробы, чтобы исключить мешающие факторы, и прочее [4,5].

Одно из главных требований к работе лаборатории – это беспристрастность. Несоблюдение этого требования персоналом лаборатории может перечеркнуть достоверность результатов испытаний. Незаинтересованность персонала в правильно проведении анализа является проблемой, причины которой кроются в недостаточном стимулировании сотрудников, как материальном, так и нематериальном. При этом оплата рабочего времени сотрудников никак не должна быть взаимосвязана с результатами, выдаваемыми лабораторией. К большому сожалению, престиж сотрудника лаборатории, научного сотрудника был утрачен и труд лаборантов, инженеров лаборатории сейчас не оценивается должным образом, как руководством компании, так и коллегами других подразделений. Вероятно, решение этой проблемы зависит от менеджмента компаний и отношения к профессии в целом в обществе.

Каждый результат или серия результатов, выданные клиенту, должен основываться на положительном исходе процедуры контроля качества. Такими процедурами в лаборатории являются: сходимостью (повторяемость), воспроизводимостью (прецизионность), использование эталонных образцов и проведение межлабораторных испытаний [3].

Сходимость или повторяемость – качество измерений, отражающее близость друг к другу результатов измерений (x_1 и x_2), выполненных в одинаковых условиях. Оценивается через предел сходимости (d) или предел повторяемости (r):

$$|x_1 - x_2| \leq r \text{ или } |x_1 - x_2| \leq d.$$

Предел сходимости (повторяемости) характеризует разброс единичных измерений, например, у одного оператора при выполнении измерений в серии при стабильных условиях. Воспроизводимость (или прецизионность) измерений отражает близость друг к другу результатов измерений (x_1 и x_2), выполненных в различных условиях (в разное время, в различных местах, разным приборами или операторами). При выполнении измерений в различных лабораториях оценивается предел межлабораторной воспроизводимости (D) или межлабораторной прецизионности (R):

$$|x_1 - x_2| \leq R \text{ или } |x_1 - x_2| \leq D.$$

Предел воспроизводимости (межлабораторной прецизионности) D характеризует разброс результатов измерений, например, у разных операторов при выполнении измерений в различных условиях или разброс результатов измерений одного и того же объекта в различных лабораториях.

Прослеживаемость к эталону – это процесс, который гарантирует, что результаты лабораторного анализа соответствуют международным стандартам и являются точными и достоверными. Для обеспечения прослеживаемости к эталону в лаборатории используются стандартные образцы и сертифицированные эталоны. Проблема отсутствия аттестованных стандартных образцов и эталонных материалов для анализа буровой химии до сих пор не решена! Как ни странно, в нашей стране отсутствуют как таковые стандартные образцы для определения динамического коэффициента вязкости (не доказано, что в широком диапазоне скоростей сдвига РЭВ имеют постоянную вязкость). При использовании стандартов ISO (API) пока единственным выходом для лабораторий является приобретение стандартной калибровочной глины и морской соли от производителей, указанных Американским нефтяным институтом. Вместе с тем, у таких «стандартных» материалов есть ряд существенных недостатков. Во-первых, неясна ситуация с поставками этой глины и морской соли в будущем для нашей страны. Во-вторых, стоимость данных материалов довольно высока и срок поставки может достигать до полугода. В-третьих, отсутствие каких-либо документов, говорящих о прослеживаемости. Как правило, вся информация указана только на наклейке, расположенной на ведре с глинопорошком или солью. Эту проблему могли бы решить коммерческие организации или заводы, если бы сервисные компании или нефтепользователи взяли бы на себя функцию гарантированного заказчика.

Межлабораторные сличительные, или сравнительные, испытания (МСИ) – это проведение и оценка одинаковых или похожих измерений, проверок, в которых принимают участие две и более лаборатории. Участие лаборатории в МСИ — важный инструмент подтверждения компетентности и средство повышения качества результатов испытаний, измерений, исследований. Не секрет, что не по всем объектам испытаний есть провайдеры и программы МСИ. Так, проведения испытаний объектов ISO 13500-2008 невозможно по всем правилам межлабораторных сличительных испытаний (нет аттестованных стандартных образцов). Однако никто не запрещает лабораториям, с учетом беспристрастности и конфиденциальности, провести так называемый «междусобойчик» с испытанием слепой пробы ксантановой камеди или крахмала, но и это не делается.

Хотелось бы продолжить начатую ранее тему неопределенности измерений [6]. До сих пор специалисты испытывают сложности с определением и с правильным использованием этой величины. Результат измерений параметра (характеристики) объекта испытаний должен сопровождаться некоторой количественной характеристикой качества результата измерений, позволяющей при его использовании для оценки соответствия образца заданным (установленным) требованиям определять достоверность и обоснованность принятого решения о соответствии или несоответствии испытываемого образца. Без такой информации результаты измерений нельзя сопоставить ни друг с другом, ни со значениями, указанными в нормативных документах (спецификациях, технических условиях, стандартах, программах и методиках испытаний и т.д.). При этом указанная количественная характеристика качества результата измерений должна определяться путем реализации простой в применении, понятной и общепризнанной процедуры, позволяющей характеризовать качество результата измерений, т.е. необходимо оценивать и выражать его неопределенность результата измерений.

Неопределенность (измерения) – это параметр, связанный с результатом измерений, который характеризует разброс значений, которые могли бы быть обоснованно приписаны измеряемой величине. Можно говорить о том, что «неопределенность» — это степень сомнения в истинности полученного результата измерения. Лаборатория должна накопить статистическую базу по каждому объекту исследований и на основании полученных данных провести оценку неопределенности измерений. После того как найдены оценки неопределенности измерения, все еще остается вопрос соответствия полученного результата нормативному значению: как соотносить значения с учетом неопределенности? Простыми словами: «А что дальше делать с этой неопределенностью?»

Здесь нам придется обратиться к определению «правила принятия решения» - правила, которое описывает, как учитывается неопределённость измерений при принятии решения о соответствии установленному требованию [7]. Формулируются такие вопросы:

- Каковы ваши правила учета неопределенности измерений при предоставлении заявлений о соответствии?

- Как вы определяете, соответствует ли объект испытаний, не соответствует или условно соответствует/не соответствует требованиям нормативов?

- Учитывается неопределенность при принятии решений, или ей можно вовсе пренебречь?

Единого правила, которое можно было бы применять для всех заявлений о соответствии во всех областях испытаний и калибровки, не существует. Правило принятия решения *согласовывается с заказчиком* до начала работ и включается в отчеты по испытаниям. Правило может быть указано в договоре, заявке заказчика, нормативном документе на продукцию, нормативном документе на методику испытаний.

Таким образом, для обеспечения качества лабораторного анализа необходимо следовать стандартным методикам анализа, использовать сертифицированные эталонные материалы и стандартные образцы, проводить внутрилабораторный контроль качества и следить за прослеживаемостью результатов анализа к эталонам. Эти меры позволяют получать точные и надежные результаты анализа, что важно для принятия правильных решений при бурении и эксплуатации скважин, а также для соблюдения нормативных требований и экологических стандартов.

В докладе приводятся конкретные примеры, иллюстрирующие опыт Центра физико-химических исследований ООО НИИЦ «Недра-тест».

Литература

1. ГОСТ 4333-2021. Нефтепродукты. Методы определения температур вспышки и воспламенения в открытом тигле.: межгосударственный стандарт: дата введения 2022-07- 01 /Межгосударственный совет по стандартизации, метрологии и сертификации. – Изд. официальное. – Москва : Российский институт стандартизации, 2021. –20 с.
2. *Болдырев И.В.* ИСО/МЭК 17025:2017 Практические рекомендации по применению. 2-е издание, исправленное и дополненное. - Санкт-Петербург : издательство профессия. – 2020 г. - 128 с.
3. *Дворкин В.И.* Метрология и обеспечение качества химического анализа. 2-е издание, исправленное и дополненное. –Москва : ТЕХНОСФЕРА. - 2023 г. - 317 с.
4. *Лосев А.П.* Определение параметров промывочных жидкостей в промышленных условиях. Часть 1. Физические характеристики : учебное пособие / А.П Лосев ; РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина - Москва: Издательский центр РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина. - 2020. - 51 с.
5. *Лосев А.П.* Определение параметров промывочных жидкостей в промышленных условиях. Часть 2. Химические характеристики : учебное пособие / А.П Лосев ; РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина - Москва: Издательский центр РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина. - 2020. - 51 с.
6. *Бойков Е.В., Гуськов П.О., Евдокимов И.Н.[и др.]*. Оценка неопределенности результатов измерений в лаборатории буровых растворов в соответствии со стандартом ГОСТ Р 54500 // Материалы XX Международной научно-практической конференции Реагенты и материалы для строительства, эксплуатации и ремонта нефтяных, газовых скважин: производство, свойства и опыт применения. Экологические аспекты нефтегазового комплекса. Владимир: ООО «Аркаим» – 2016. – 172 с. – С. 72–81.
7. ГОСТ ISO/IEC17025-2019. Общие требования к компетентности испытательных и калибровочных лабораторий: межгосударственный стандарт: дата введения 2019-09-01 / Межгосударственный совет по стандартизации, метрологии и сертификации. – Изд. официальное. – Москва: Стандартинформ, 2021. –26 с.

ОБОСНОВАНИЕ СОСТАВА И ХАРАКТЕРИСТИК ЖИДКОСТИ ДЛЯ ИЗОЛИРОВАННОГО ОТБОРА КЕРНА

*Бачурин И.И.², Ватузов С.М.², Елизаров А.А.^{1,2}, Лосев А.П.^{1,2}, Савельева Я.Л.^{1,2}
¹ООО НИИЦ «Недра-тест», Центр физико-химических исследований, г. Москва,
Российская Федерация, ул. Орджоникидзе, д. 11, стр. 7, info@nedratest.ru ; ²РГУ (НИУ)
нефти и газа имени И. М. Губкина, НИЛ физических методов исследования пластовых
флюидов и промысловых дисперсных систем кафедры физики,
г. Москва, Российская Федерация, Ленинский проспект, д. 65, к. 1*

Керн является ключевым источником знаний о свойствах горных пород, а это значит, что без качественно отобранного кернового материала невозможно получить достоверные сведения. В связи с усложнением объектов исследований, а именно разработкой месторождений в породах с большим разнообразием пористости – рыхлых, кавернозно-трещиноватых, сланцевых и др. коллекторах, повышается роль используемых технологий отбора керна. Наиболее эффективным способом изучения коллекторов углеводородов на данный момент является технология отбора изолированного керна [1].

Изолированным керном решаются следующие геологические задачи:

- Определение водонефтенасыщенности прямым методом в нефтяных залежах, в переходной зоне вблизи ВНК, в нефтяных залежах, где ВНК не вскрыт или отсутствует, в нефтяных залежах с неопредельным нефтенасыщением по всей высоте, в разрабатываемых нефтяных залежах, в газовых залежах;
- Определение водонасыщенности и остаточной нефтенасыщенности прямым методом в газовых залежах (газовой шапке);
- Изучение химического состава поровых вод в продуктивной части залежи;
- Оценка качества коллектора на керне с сохраненной насыщенностью;
- Получение керна с сохраненной смачиваемостью для проведения специальных исследований;
- Высокий вынос кондиционного керна из коллекторов ТРИЗ, в том числе, слабоконсолидированных, засоленных пород.

Для качественного отбора керна необходимо знать все параметры, которые могут повлиять на проникновение бурового раствора в керноприемник и на его контакт с отобраным керном. К таким параметрам относятся и реологические параметры жидкости для керноприемника, изолирующей керн в процессе отбора.

Подходы к определению химического состава таких жидкостей используются различные. Авторы разных рецептов сосредоточенно ориентируются на основные требования к свойствам: хорошая смазывающая способность, инертность по отношению к горной породе и насыщающим ее флюидам и другие. Считаем важным отметить, что ряд организаций выдвигают требования к ихней фильтратоодаче таких жидкостей – на наш взгляд, избыточное и необоснованное требование, потому что при формировании колонки керна долотом между промывочной жидкостью на забое и флюидами в колонке отсутствует перепад давления.

Достаточно широкое распространение получили жидкости на основе чистого масла (хорошая смазывающая способность, при этом низкая вязкость), эмульсионные составы прямого типа («масло в воде») на основе водных растворов гидролизованного поликарбиламида (высокая вязкость, низкая фильтруемость, при этом химическая адсорбция полимеров на породе) и даже экзотические для отрасли составы на основе полигликолей и спиртов, загущенные производными карбоксиметилированной целлюлозы (не смешиваются с нефтью). Нами предложен иной состав, принципиальным отличием которого от аналогов следовало бы считать полную инертность к горной породе, высокую вязкость, хорошую смазывающую способность, несмешиваемость с промывочными жидкостями на водной основе и самое главное – возможности идентифицировать состав в керне как по входящей в

состав люминесцентной добавке, так и по ИК-спектру основы-растворителя, спектр которого отличается от насыщающих керн углеводов.

В работе исследовали суспензию синтетического каучука в очищенном неполярном масле. Размер частиц каучука подбирался таким образом, чтобы обеспечить отсутствие фильтрации состава в керны. Состав имеет текучую консистенцию при заполнении керноприемника на поверхности, в забойных условиях (эффективная вязкость менее 70 мПа·с при $T > +60^{\circ}\text{C}$) и образует твердый эластомер после охлаждения в поверхностных условиях. Суспензия обладает хорошей смазывающей способностью и снижает трение на контакте керн-керноприемник. Твердый эластомер обеспечивает механическое закрепление колонки при подъеме и наземной транспортировке керна [2]. Состав получил название «Nedra Core», на него оформлена вся необходимая технологическая документация, сертификаты и паспорт безопасности.

Главным преимуществом перед конкурентами данной керноизолирующей жидкости является то, что она не обладает физико-химической инертностью к горной породе и насыщающим флюидам. Кроме того, составы-аналоги не обеспечивают механическое сохранение керна при разборке снаряда и транспортировке керна в хранилище.

Характерной особенностью состава является существенное изменение вязкости в процессе работы снаряда. Для изучения особенностей реологического поведения проводили ряд экспериментов. Поскольку при исследовании рассматриваемого состава для изоляции керна очень важно не допустить разрушающих деформаций материала в упругом состоянии, а также определить момент его перехода из жидкого состояния в упругое, реологические эксперименты проводили в режиме осцилляции с малой амплитудой на ротационном вискозиметре Rheotest RN4.1 с использованием термостатируемой измерительной ячейки Н2 из двух коаксиальных цилиндров диаметрами 38 мм и 27,5 мм, длиной 70 мм, с зазором 5,25 мм.

В режиме колебаний с малой амплитудой определяют две (за исключением предельных констант) величины при некоторой заданной частоте: компоненты комплексного модуля сдвига, или же одна из них, и угол сдвига фаз. Комплексный модуль является аналогом вязкости при обычных измерениях [3].

В данной работе исследования проводили при задании на вискозиметре частоты и напряжения сдвига, изменяющегося по гармоническому закону:

$$\tau_0(t) = \tau e^{i\omega t}, \quad (1)$$

Колебания напряжения приводят к появлению осциллирующих деформаций, которые выражаются следующим образом:

$$\gamma(t) = J_0 \tau(t) + \gamma_0 e^{i(\omega t - \delta)} - i \frac{1}{\omega \eta} \tau(t), \quad (2)$$

Комплексный модуль сдвига можно записать как сумму:

$$G^* = (G_0 + G') + iG'', \quad (3)$$

Величины G' и G'' — это действительная и мнимая компоненты комплексного модуля сдвига соответственно. Они записываются как:

$$G' = \frac{\tau_0}{\gamma_0} \cos \delta \quad \text{и} \quad G'' = \frac{\tau_0}{\gamma_0} \sin \delta, \quad (4)$$

где τ_0 - амплитуда гармонических колебаний напряжения сдвига, Па; γ_0 - амплитуда гармонических колебаний деформации сдвига, радиан; а δ - угол сдвига фаз, радиан.

Компоненты комплексного модуля сдвига G' и G'' представляют напряжения, изменяющиеся в фазе и противофазе по отношению к деформации.

Как легко видеть, угол сдвига вычисляется следующим образом:

$$\operatorname{tg} \delta = \frac{G''}{G'}, \quad (5)$$

Таким образом, угол сдвига фаз определяет, в каком состоянии на данный момент времени находится вещество (90° соответствуют идеальной жидкости, а 0° - абсолютно упругому телу).

В литературе часто встречается использование колебательных методов вискозиметрии для определения структурных эффектов, сопровождающихся изменением реологических свойств. Так, например, в [5] получали график зависимости компонент комплексного модуля сдвига от температуры для сырой парафинистой нефти (рис. 1). По данному графику нетрудно определить момент выпадения парафинов в исследуемом образце и переход его из жидкого состояния в упругое (точка пересечения графиков). Из формулы (5) следует, что пересечению графиков действительной и мнимой компонент комплексного модуля сдвига соответствует угол сдвига фаз $\delta = 45^\circ$, что означает, что момент гелирования можно определять как по зависимостям модулей, так и по графикам угла сдвига фаз.

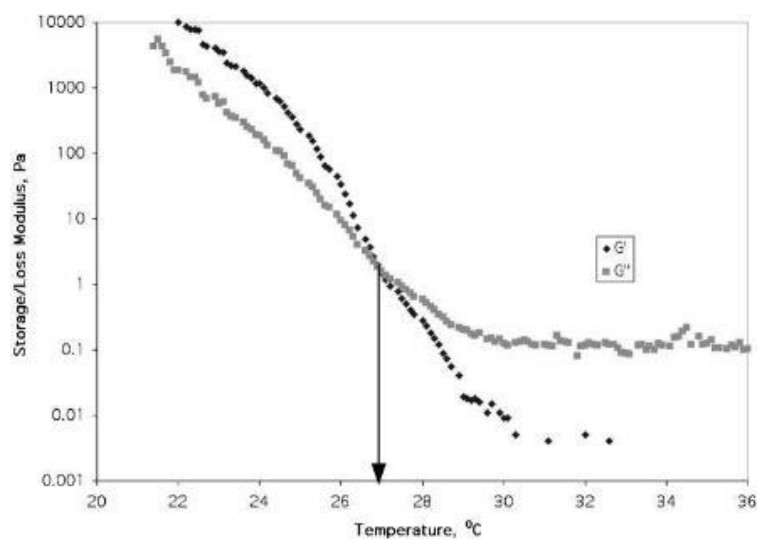


Рис. 1. Определение температуры гелеобразования парафинистой нефти по пересечению зависимостей компонент комплексного модуля сдвига (G' – действительная, G'' - мнимая компоненты).

Аналогичным образом авторы [6] исследовали гели для герметизации водонасыщенных зон и определяли время гелирования для различных рецептов по пересечениям графиков компонент комплексного модуля сдвига.

Таким образом, колебательная реометрия является информативным методом изучения дисперсных систем, гелирующихся при тех или иных условиях.

В настоящей работе изучали дисперсные системы синтетического каучука в неполярном масле с концентрацией каучука от 5 до 10 % мас. Температуру при измерениях меняли в пределах от $+35^\circ\text{C}$ до $+85^\circ\text{C}$ и обратно до $+35^\circ\text{C}$, что позволяло отследить реологическое поведение состава как в жидком, так и в упругом состояниях.

Были подобраны рабочие значения режима колебаний реометра: частота напряжений $\tau_0 = 5 \text{ Па}$.

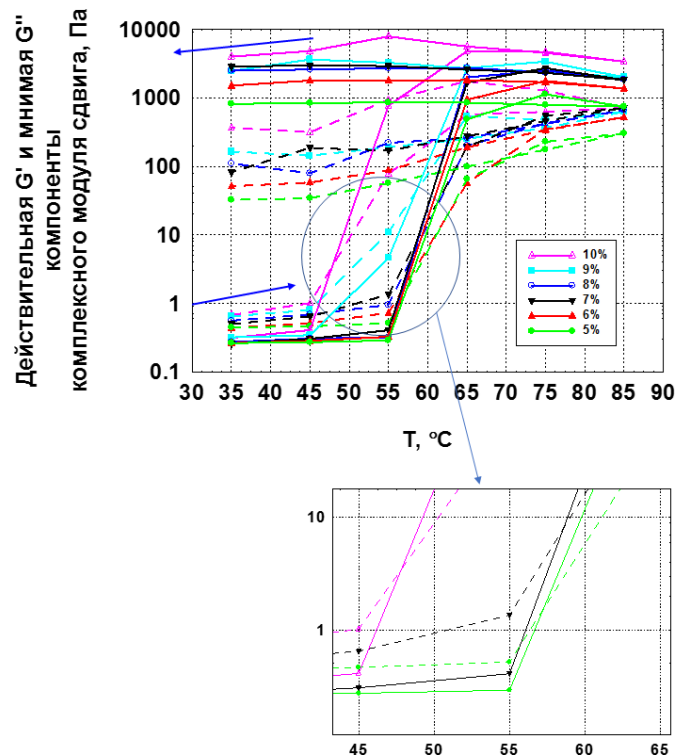


Рис. 2. Графики зависимости действительной (сплошные линии) и мнимой (пунктирные линии) компонент комплексного модуля от температуры (стрелками указано направление проведения эксперимента).

Как видно из графиков, при концентрациях каучука от 5 до 9%, состав переходит в упругое состояние при 65°C, а 10-процентный состав уже при 55°C. Исходя из предполагаемой забойной температуры, при которой отбирают керн, уже можно сказать, какая концентрация каучука в масле точно не подходит для рассматриваемой скважины, а какую можно рассматривать для дальнейших исследований.

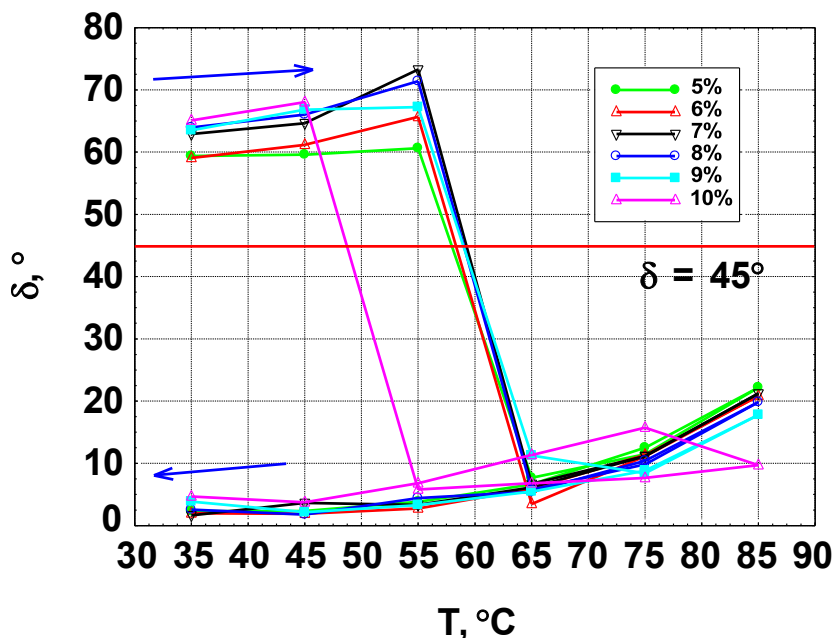


Рис. 3. График зависимости угла сдвига фаз от температуры (стрелками указано направление проведения эксперимента).

Последующий анализ составов предполагает следующее. Подходящие по температуре гелирования составы должны быть изучены методами ротационной вискозиметрии при скоростях сдвига, близких к условиям течения в керноприёмной трубке при поступлении в

неё колонки горной породы. Полученные значения реологических параметров должны использоваться для гидравлического расчета керноотборного снаряда в постановке задачи определения максимально допустимой вязкости состава при условии сохранения его герметичности в узле верхнего клапана [8]. Результаты подробных гидравлических расчетов керноотборного снаряда будут представлены в продолжении этой публикации.

В заключении хотели бы сообщить, что в настоящее время состав «Nedra Core» проходит опытно-промышленную апробацию на 3 месторождениях, получены первые данные о фиксации керна в трубках снаряда при распиловке на поверхности (состав присутствует в трубке, фиксирует керн, в отличие от конкурирующих составов, вытекающих из трубок при разборке снаряда).

Литература

1. *Гильманов Я.И.* Современные технологии отбора керна при поисково-разведочных работах и эксплуатационном бурении / Я.И. Гильманов, С.В. Паромов // Каротажник. – 2021. № 8(314). – С. 39-47.
2. *Лосев А.П.* Реологическое поведение инертного геля для изоляции керна / А.П. Лосев, И.Н. Евдокимов // Бурение и нефть. – 2021. – № 4. – С. 47.
3. *Малкин А.Я., Исаев А.И.* Реология: концепции, методы, приложения / Пер. с англ. СПб.: Профессия, 2007, 560 с.
4. *Астрахан И.М.* Динамика вязких жидкостей. Учебное пособие. – М.: РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина, 2005 – 104 с.
5. *Venkatesan, Ramachandran, Singh, Probjot, and H. Scott Fogler.* «Delineating the Pour Point and Gelation Temperature of Waxy Crude Oils» SPE J. 7 (2002): 349–352. doi: <https://doi.org/10.2118/72237-PA>
6. *Boul, Peter J., Ye, Allan, Pang, Xueyu, Goel, Vivek, Eoff, Larry, and B R Reddy* «Nanosilica-based Conformance Gels» Paper presented at the SPE European Formation Damage Conference and Exhibition, Budapest, Hungary, June 2015. doi: <https://doi.org/10.2118/174265-MS>
7. *Mours, M., & Winter, H. H.* (1994). Time-resolved rheometry. *Rheologica Acta*, 33(5), 385–397. <https://doi.org/10.1007/BF00366581>
8. *Ватузов С.М.* Подбор состава жидкости для изоляции керна / С. М. Ватузов // Нефть и газ - 2022, Москва, 25–29 апреля 2022 года. – Москва: РГУ нефти и газа (НИУ) им. И.М. Губкина, 2022. – С. 120-121.

СБОРНИК МАТЕРИАЛОВ XXIV МЕЖДУНАРОДНОЙ
НАУЧНО-ПРАКТИЧЕСКОЙ КОНФЕРЕНЦИИ

РЕАГЕНТЫ И МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ СТРОИТЕЛЬСТВА,
ЭКСПЛУАТАЦИИ И РЕМОНТА НЕФТЯНЫХ, ГАЗОВЫХ
И ГАЗОКОНДЕНСАТНЫХ СКВАЖИН:
ПРОИЗВОДСТВО, СВОЙСТВА И ОПЫТ ПРИМЕНЕНИЯ.
ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ НЕФТЕГАЗОВОГО КОМПЛЕКСА

6 - 9 июня 2023 Суздаль

Печатается в авторской редакции
За содержание, точность приведённых фактов
и цитирование несут ответственность
авторы публикаций и их научные руководители

Подписано в печать 09.11.23.

Формат 60×84/16. Усл. печ. л. 7,8.

Заказ №7199. Тираж 50 экз.

Отпечатано с готового оригинал-макета в типографии ООО «Аркаим».

600017, г. Владимир, ул. Кирова, 14 г.

Тел.: 8 (4922) 53-41-50

e-mail: print@arkprint.ru