

Міністерство освіти і науки України
Національний університет
«Полтавська політехніка імені Юрія Кондратюка»

Навчально-науковий інститут нафти і газу
Кафедра буріння та геології
Освітньо-кваліфікаційний рівень магістр
Спеціальність 184 Гірництво

ЗАТВЕРДЖУЮ

Гарант освітньої програми
Харченко М.О.
«19» 01 2026 року

Завідувач кафедри буріння та геології
Винников Ю.Л.
«19» 01 2026 року

КВАЛІФІКАЦІЙНА МАГІСТЕРСЬКА РОБОТА
на тему: Дослідження понижувачів в'язкості в сучасних системах бурових розчинів при бурінні свердловин в умовах Єлизаветівського родовища Західно-Машівської площі.

Пояснювальна записка

Керівник
д.т. н., професор, завідувач
кафедри буріння та геології
Винников Ю. Л.
посада, наук. ступінь, ПІБ
підпис, дата

Виконавець роботи
студент групи 601-МБН
Ищенко Максим Олегович
студент, ПІБ
підпис, дата,

Консультант за 1 розділом
зав. каф. З.Т.Н. проф.
Винников Ю. Л.
посада, наук. ступінь, ПІБ, підпис

Консультант за 2 розділом
ст. викл.
Волосенко А.В.
посада, наук. ступінь, ПІБ, підпис

Консультант за 3 розділом
зав. каф. К.Т.Н. доц.
Матяш А.В.
посада, наук. ступінь, ПІБ, підпис

Дата захисту 20.01.2026 р.
Полтава, 2026

Національний університет
«Полтавська політехніка імені Юрія Кондратюка»

Навчально-науковий інститут: Нафти і газу
Кафедра: Буріння та геології
Освітньо-кваліфікаційний рівень: Магістр
Спеціальність: 185 Нафтогазова інженерія та
Освітня програма: технологій
Буріння нафтових і газових свердловин

ЗАТВЕРДЖУЮ

Завідувач кафедри буріння та геології
Винников Ю.Л.

« 3 » 09 2025 року

ЗАВДАННЯ
НА КВАЛІФІКАЦІЙНУ РОБОТУ СТУДЕНТА
Іщенко Максим Олегович

(прізвище, ім'я, по батькові)

1. Тема роботи Дослідження понижувачів в'язкості в сучасних системах бурових розчинів при бурінні свердловин в умовах Єлизаветівського родовища Західно-Машівської площі

2. Керівник роботи д.т.н., проф. зав. кафедри буріння та геології Винников Ю.Л.

(прізвище, ім'я, по батькові, науковий ступінь, вчене звання)

затверджені наказом вищого навч. закладу від « 3 » 09 2025 року № 1015Ф.е

3. Строк подання студентом роботи 20.01. 2026 р.

4. Вихідні дані до роботи

1. Нормативно-технічна література, періодичні видання, патенти на винаходи за темою роботи.

2. Проєкти на влаштування свердловин (за необхідності).

3. Геологічні звіти за профілем роботи (за необхідності)

5. Зміст роботи (перелік питань, які потрібно розробити)

Анотація

Вступ

1. Аналіз сучасного стану питання

2. Обґрунтування об'єкта та предмета досліджень, вихідних даних і методів розв'язання поставлених задач.

3. Вибір методів проведення досліджень, аналіз їх результатів, розрахунки та експериментальне обґрунтування прийнятих технічних рішень.

Загальні висновки по роботі

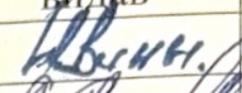
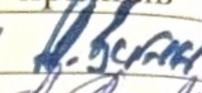
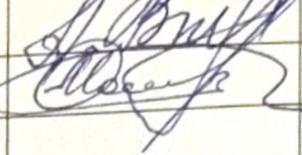
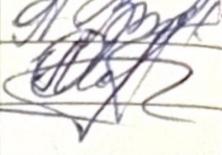
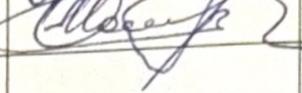
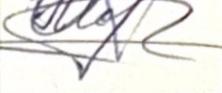
Список використаних джерел

Додатки (за необхідності)

6. Перелік графічного матеріалу

Презентація із основними результатами кваліфікаційної роботи

7. Консультанти розділів роботи

Розділ	Прізвище, ініціали та посада Консультанта	Підпис, дата	
		завдання видав	завдання прийняв
1	Вчуніков О. П. д.т.н., проф.		
2	Вольченкова А. В., ст. викл.		
3	Матяш О. В., к.т.н., доц.		

8.

Дата

видачі

завдання 1.09.2025

КАЛЕНДАРНИЙ ПЛАН

№ з/п	Етапи підготовки	Термін виконання
1	Аналіз сучасного стану питання	13.10.2025 – 02.11.2025
2	Формування мети, задач, обґрунтування об'єкта та предмета дослідження	03.11.2025 – 16.11.2025
3	Виконання основної частини роботи (розрахунки / експерименти / аналіз)	17.11.2025 – 28.12.2025
4	Узагальнення результатів дослідження, формування висновків	29.12.2025 – 05.01.2026
5	Редагування кваліфікаційної роботи	06.01.2026 – 12.01.2026
6	Попередній захист кваліфікаційної роботи	13.01.2026 – 15.01.2026
7	Захист кваліфікаційної роботи	19.01.2026 – 23.01.2026

Студент


(підпис)

Труценко М.О.
(прізвище та ініціали)

Керівник роботи


(підпис)

Вчуніков О.П.
(прізвище та ініціали)

ЗМІСТ

ВСТУП.....	3
РОЗДІЛ 1. АНАЛІЗ СУЧАСНОГО СТАНУ ПИТАННЯ ЗА ТЕМОЮ НАУКОВОГО ДОСЛІДЖЕННЯ. МЕТА ТА ЗАДАЧІ ДОСЛІДЖЕНЬ	6
1.1 Функції та класифікації бурових розчинів	6
1.2 Особливості складу та властивостей промивальних рідин, що застосовуються при бурінні	10
1.3 Особливості складу та властивостей реагентів – понижувачів в'язкості	17
1.4 Фізико-хімічні основи та технологічні способи отримання лігносульфонатних реагентів	22
1.5 Розвиток компонентів бурових розчинів на водній основі	27
1.6 Висновки до розділу 1. Мета та задачі досліджень	41
РОЗДІЛ 2. АНАЛІЗ ГІРНИЧО-ГЕОЛОГІЧНИХ УМОВ ЄЛИЗАВЕТІВСЬКОГО РОДОВИЩА ЗАХІДНО-МАШІВСЬКОЇ ПЛОЩІ ДЛЯ ПРОВЕДЕННЯ БУРОВИХ РОБІТ	42
2.1 Геологічна будова та літо-стратиграфічна характеристика Єлизаветівського родовища	45
2.2 Тектонічна характеристика Єлизаветівського родовища	53
2.3 Нафтогазоносна характеристика Єлизаветівського родовища	58
2.4 Гідрогеологічна характеристика Єлизаветівського родовища	67
2.5 Висновки до розділу 2	70
РОЗДІЛ 3. РЕЗУЛЬТАТИ ЛАБАРАТОРНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ РЕОЛОГІЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ БУРОВОГО РОЗЧИНУ ТА ВПРОВАДЖЕННЯ ПІДБРАНОЇ РЕЦЕПТУРИ ДЛЯ БУРІННЯ СВЕРДЛОВИНИ НА ЄЛИЗАВЕТІВСЬКОМУ РОДОВИЩІ	71
3.1 Методи досліджень. Методика вимірювань реологічних параметрів бурових розчинів	71
3.2 Обладнання для дослідження реологічних властивостей бурових розчинів	72
3.2.1 Визначення умовної в'язкості за допомогою воронки ВБР-2	72
3.2.2 Ваги електронні Massa-K ВК-600.1	73
3.2.3 Віскозиметр OFITE 800	74
3.2.4 Верхньоприводна мішалка електронний Heidolph RZR 2051	76

3.2.5 Обладнання для визначення фільтрації бурового розчину та проведення дослідження.....	77
3.3 Результати експериментальних досліджень.....	78
3.4 Впровадження підбраної рецептури для буріння свердловин на Єлизаветівському родовищі.....	82
3.5 Висновки до розділу 3.....	86
ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ.....	88
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	90

АНОТАЦІЯ

Іщенко М. О., Дослідження понижувачів в'язкості в сучасних системах бурових розчинів при бурінні свердловин в умовах Єлизаветівського родовища західно-машівської площі 2025: кваліфікаційна магістерська робота, Полтава, Полтавська політехніка іменю Юрія Кондратюка, 2025.

В магістерській роботі вирішення складних техніко-технологічних завдань при споруджуванні нафтових і газових свердловин, а також успішність виконання мети з створення довготривалого об'єкту для вилучення вуглеводнів з надр забезпечується застосуванням бурових промивних рідин. Тому ефективні реагенти - знижувачі в'язкості, що впливають на властивості бурового розчину, завжди будуть затребувані всіма підприємствами нафтогазового сектору, що займаються освоєнням і розробкою нафтових і газових родовищ. Результатом виконаної роботи є експериментально продемонстрована ефективність застосування реагентів-понижувачів в'язкості, а саме: ФХЛС та Desco.

Перший розділ присвячений літературному огляду (аналізі) за темою наукового дослідження, а саме: функції і класифікації бурових розчинів; особливості складу і властивостей реагентів – понижувачів в'язкості, розвиток систем промивальних рідин та компонентів бурових розчинів на водній основі.

У другому розділі детально проаналізовано гірничо-геологічні умови Єлизаветівського родовища, а саме: геологічну будову родовища, літолого-стратиграфічна, тектонічна, нафтогазоносна та гідрогеологічна характеристика родовища.

У третьому розділі окреслено лабораторні експериментальні дослідження реологічних властивостей бурового розчину та впровадження підбраної рецептури для буріння свердловин на Єлизаветівському родовищі.

Ключові слова: свердловина, стовбур свердловини, буровий розчин, реологічні властивості розчину, понижувач в'язкості, компонентний склад.

ABSTRACT

Ischenko M. O., Research on viscosity reducers in modern drilling fluid systems when drilling wells in the conditions of the Yelizavetivskiyi field in the western Mashivska area 2025: master's thesis, Poltava, Yuri Kondratyuk Poltava Polytechnic, 2025.

In the master's thesis, the solution of complex technical and technological problems in the construction of oil and gas wells, as well as the successful achievement of the goal of creating a long-term facility for the extraction of hydrocarbons from the subsoil, is ensured by the use of drilling fluids. Therefore, effective viscosity-reducing reagents that affect the properties of drilling mud will always be in demand by all enterprises in the oil and gas sector engaged in the exploration and development of oil and gas fields. The result of the work performed is the experimentally demonstrated effectiveness of the use of viscosity-reducing reagents, namely: FHLS and Desco.

The first section is devoted to a literature review (analysis) on the topic of scientific research, namely: the functions and classification of drilling fluids; the composition and properties of viscosity-reducing reagents; and the development of water-based flushing fluids and drilling fluid components.

The second section provides a detailed analysis of the mining and geological conditions of the Yelizavetivskoye field, namely: the geological structure of the field, its lithological-stratigraphic, tectonic, oil and gas bearing, and hydrogeological characteristics.

The third chapter outlines laboratory experimental studies of the rheological properties of drilling mud and the implementation of a selected formula for drilling wells at the Yelizavetivskiyi field.

Keywords: well, wellbore, drilling fluid, rheological properties of the fluid, viscosity reducer, component composition.

ВСТУП

Актуальність теми. Успішне закінчування нафтової або газової свердловини та її вартість значною мірою залежать від властивостей бурового розчину. Вартість самого бурового розчину відносно невелика, проте вибір відповідного умовам буріння розчину і підтримання його регламентованих параметрів сильно впливають на загальну вартість свердловини. Наприклад, кількість днів, необхідна для буріння свердловини, залежить від механічної швидкості проходки долота та запобігання ускладненням, спричиненим заклинюванням бурового інструмента, втратою циркуляції тощо, на які має безпосередній вплив буровий розчин та його властивості.

Крім того, буровий розчин впливає на оцінку пласта і подальшу продуктивність свердловини. У деяких випадках, коли параметри бурової промивальної рідини не входять у рамки регламентованих значень, можлива необґрунтована відмова від подальшої експлуатації свердловини через те, що не вдається компетентно оцінити реальний вміст флюїду в пласті. Відповідність властивостей промивної рідини параметрам буріння, а також стабільність цих властивостей у реальних умовах визначають її якість.

Підвищення в'язкості бурового розчину помітно знижує якість здійснюваного процесу буріння, збільшує витрати енергії, а так само скорочує термін служби технологічного обладнання. Підвищення в'язкості пов'язане зі збільшенням об'єму твердої фази під час буріння і подальшим її диспергуванням, коагулюючою дією електролітів, впливом високих температур на вибої. Крім цього, на технологічні властивості промивної рідини чинить негативний вплив потрапляння в неї частинок цементного каменю і цементного розчину, що є наслідком розбурювання цементного стакану.

У зв'язку з цим, досить актуальним є використання ефективних реагентів понижувачів в'язкості, застосовуючи які можливо регулювати і стабілізувати технологічні властивості бурового розчину.

У наш час реагенти, що містять у своєму складі лігносульфонати, як понижувачі в'язкості, є необхідними і широко застосовуваними.

Водночас ефективність вищезазначених лігносульфонатних реагентів значно знижується у зв'язку з впливом високих вибійних температур і соляних відкладів, що суттєво погіршує параметри бурових розчинів.

Завдяки застосуванню в бурових розчинах високоефективних реагентів - понижувачів в'язкості комплексної дії можливо розв'язати ці завдання.

Метою магістерської роботи є аналіз впливу понижувачів в'язкості на реологічні параметри глинистих бурових розчинів для підвищення ефективності їх застосування при бурінні свердловин в умовах Єлизаветівського родовища Західно-Машівської площі.

Для досягнення зазначеної мети поставлені такі **задачі**:

- Провести аналіз літературних джерел за темою наукового дослідження;
- Проаналізувати гірничо-геологічні умови Єлизаветівського родовища для проведення бурових робіт;
- Провести лабораторні дослідження реологічних властивостей бурових розчинів;
- Впровадити підібраної рецептури для буріння свердловин на Єлизаветівському родовищі.

Об'єктом дослідження взаємодія реагентів-понижувачів в'язкості в системах глинистих бурових розчинах із гірськими породами.

Предмет дослідження – реологічні властивості бурових розчинів з понижувачами в'язкості, стійкість даних бурових розчинів до впливу солей і температур.

Методи дослідження: аналітичні і стандартні лабораторні дослідження; методи механіки гірських порід; аналіз інформаційних джерел; моделювання; експериментальні дослідження.

Наукова новизна роботи полягає в тому, що отримано нові експериментальні дані щодо впливу понижувачів в'язкості на реологічні властивості бурового розчину при взаємодії із гірськими породами.

Практичне значення роботи полягає в тому, що отримані автором у процесі досліджень результати дозволили вибрати оптимальну систему бурового

розчину із понижувачем в'язкості під час буріння свердловин у піщано-глинистих відкладеннях, вапняках, сланцях, гіпсах, ангідридах та інших аналогічних і слабкотріщинуватих гірських породах Єлизаветівського родовища Західно-Машівської площі.

Структура і обсяг роботи. Магістерська робота складається зі вступу, трьох розділів, висновків та списку використаних джерел. Вона викладена на 95 сторінках, у тому числі 90 сторінок основного тексту, 16 рисунків, 9 таблиць на 13 сторінках, 4 сторінок списку використаних джерел (42 найменувань).

Перший розділ присвячений аналізу літературних джерел за темою наукового дослідження, а саме: функції і класифікації бурових розчинів; особливості складу і властивостей реагентів – понижувачів в'язкості, розвиток систем промивальних рідин та компонентів бурових розчинів на водній основі.

У другому розділі детально проаналізовано гірничо-геологічні умови Єлизаветівського родовища, а саме: геологічну будову родовища, літолого-стратиграфічна, тектонічна, нафтогазоносна та гідрогеологічна характеристика родовища.

У третьому розділі окреслено лабораторні експериментальні дослідження реологічних властивостей бурового розчину та впровадження підібраної рецептури для буріння свердловин на Єлизаветівському родовищі.

Загальні висновки відображають головні результати, що отримано в роботі.

Магістерська робота виконана у Навчально-науковому інституті нафти і газу Національного університету «Полтавська політехніка імені Юрія Кондратюка» під керівництвом д. т. н., професора, завідувача кафедри буріння та геології Винникова Ю. Л. По певним питанням було проведено консультації і дослідження із інженерами компанії ТОВ «Науково-технічне підприємство «Бурова техніка».

РОЗДІЛ 1. АНАЛІЗ СУЧАСНОГО СТАНУ ПИТАННЯ ЗА ТЕМОЮ НАУКОВОГО ДОСЛІДЖЕННЯ. МЕТА ТА ЗАДАЧІ ДОСЛІДЖЕНЬ

Вирішення складних техніко-технологічних завдань при споруджуванні нафтових і газових свердловин, а також успішність виконання мети із створення довговічного експлуатаційного об'єкта для вилучення вуглеводнів з надр забезпечується застосуванням бурових промивних рідин [1].

У світовій практиці на поточний момент простежуються тренди ускладнення профілю свердловин і збільшення глибини буріння, крім цього висуваються вимоги дедалі ефективнішої та повнішої експлуатації продуктивних пластів. І як наслідок усього цього зростає ймовірність виникнення різного роду ускладнень.

Склад і властивості бурового розчину, згідно з пропонованими до нього вимогами, повинні не чинити негативного впливу на колекторські властивості продуктивного горизонту, а так само забезпечувати можливість профілактики більшості з імовірних ускладнень [1, 2, 3].

Промивальна рідина має бути стабільною в умовах різної за ступенем і складом мінералізації, а також за впливу високих вибієвних температур. Крім того, вона має бути безпечною для обслуговуючого, робочого персоналу, безпечною в пожежному відношенні і не становити загрози для навколишнього середовища.

1.1 Функції та класифікації бурових розчинів

До бурового розчину висувається безліч вимог. Історично головною функцією бурового розчину було видалення шламу або вибуреної породи, що утворюються в процесі поглиблення свердловини. На сьогодні кількість функцій бурового розчину значно зросла. Пов'язано це з пропорційним збільшенням кількості операцій, що проводяться в бурінні. При роторному бурінні основними функціями, що виконуються буровим розчином, є:

1. Винос шламу на поверхню в процесі буріння по кільцевому простору.
2. Очищення долота й охолодження.
3. Зниження тертя між бурильним інструментом і стінками свердловини.
4. Підтримка стабільності стінок свердловини.
5. Запобігання припливу рідин - нафти, газу або води – з проникних порід у свердловину.
6. Створення тонкої, непроникної кірки на стінках свердловини.
7. Сприяння у збиранні та інтерпретації інформації, одержуваної під час вивчення шламу і керна.

У поєднанні з вищевказаними функціями існують певні обмеження, що накладаються на бурові розчини. Буровий розчин повинен:

1. Не завдавати шкоди буровому персоналу та навколишньому середовищу.
2. Не вимагати дорогих методів закінчування свердловини.
3. Не порушувати колекторські властивості продуктивного пласта.
4. Не піддавати корозії та не спричиняти надмірний знос бурового обладнання.

Існують різні класифікації бурових розчинів, проте найпоширеніша - класифікація залежно від дисперсійного середовища або так званої основи промивної рідини:

1) Бурові розчини на водній основі. Тверді частинки дисперсної фази розподілені у воді або розсолі. Масло також може бути емульговане в воді, яка є дисперсійним середовищем.

2) Бурові розчини на вуглеводневій основі. Тверді частинки розподілені в олії. Вода або розсіл можуть бути емульговані в олії, тобто олія є безперервним дисперсійним середовищем.

3) Пінні системи та гази. Буровий шлам виноситься на поверхню високошвидкісним потоком повітря або природного газу. Для виносу води до системи додаються спінювальні агенти.

Частинки твердої фази, які так чи інакше потрапляють до бурового розчину, можуть бути глинистими колоїдними частками, які навмисно вводять до системи для забезпечення необхідних реологічних і фільтраційних властивостей розчину; важкими мінералами (зазвичай бариту, який додають для збільшення густини бурового розчину) і гірською породою, яку «напрацьовують» під час процесу поглиблення свердловини. Водна фаза бурового розчину може містити розчинені солі як введені з певною метою, так і ті, що небажано потрапили з пласта. Тверді частинки можуть бути поділені на три групи в залежності від розміру: (1) колоїдні частинки розміром від 0,005 до 1 мкм (1 мкм = 0,001 мм), які надають в'язких і фільтраційних властивостей буровому розчину; (2) мул і барит (іноді звані «інертною твердою фазою»), 1-50 мкм, які забезпечують необхідну густину; та (3) пісок, 50-420 мкм, який, окрім кольматації деяких високопористих колекторів, може проявляти абразивні властивості і зношувати бурове обладнання. У зв'язку з цим зазвичай вміст піску в буровому розчині строго обмежується, особливо при бурінні інтервалу під експлуатаційну колону.

Активність колоїдної фази здебільшого зумовлена невеликим розміром частинки (і, отже, високою питомою поверхнею) відносно її маси. Через цю високу питому поверхню поведінка частинок визначається головним чином електростатичними зарядами на їхній поверхні, які призводять або до притягання, або до відштовхування частинок. Глинисті мінерали є особливо активними колоїдними частинками, подекуди через крихітні розміри пластинок або так званих «глинистих пакетів», а частково через їхню молекулярну структуру. У сукупності ці фактори призводять до утворення негативних зарядів на базальних поверхнях частинок і позитивних зарядів на їхніх торцевих гранях. Взаємодія між цими протилежними зарядами чинить значний вплив на в'язкість глинистих бурових розчинів за малих швидкостей зсуву і відповідає за утворення оберненої структури в ті моменти, коли буровий розчин перебуває у стані спокою і не відбувається його циркуляції.

Інакше кажучи, наявність глинистих колоїдних частинок у буровому розчині зумовлює його тиксотропні властивості.

Глини - це гірські породи, які складаються з монтморилоніту, каолініту та іліту, з яких монтморилоніт є найактивнішим мінералом. Інші мінерали, такі як кварц, польовий шпат, кальцит тощо, також можуть бути присутніми як у вигляді колоїдних часток, так і у вигляді частинок більшого розміру. Коли глина змішується з водою, в'язкість отриманого розчину залежить від тих мінералів, які входять до її складу. Комерційні глини, які використовуються в бурових розчинах, оцінюються за їхнім «виходом», який визначається як обсяг бурового розчину з уявною в'язкістю 15 сантипуаз, отриманий з 1-єї тонни глини. Бентоніт Вайомінга, який містить близько 85% монтморилоніту, на сьогоднішній день має найбільший вихід. Аналогічним чином, у свердловині збільшення в'язкості бурового розчину значно вище під час буріння «молодих» порід, ніж під час проходки порід «старих», які не виявляють фізико-хімічної активності. У першому випадку регламентована в'язкість має підтримуватися шляхом хімічної обробки, розбавлення або механічного відокремлення твердих частинок на поверхні. У другому - порода має бути видалена механічним шляхом, а необхідні реологічні та фільтраційні властивості можуть бути підтримані шляхом введення комерційного бентоніту або полімерів.

Якщо існує технологічна необхідність, колоїдні глинисті частинки іноді доповнюються або навіть повністю замінюються органічними компонентами. Крохмаль або целюлозні полімери можуть бути введені в розчин, якщо глини починають флокулювати при забрудненні розчину солями або цементом. Целюлозні, поліакрилові і природні полімери також використовуються в бурових розчинах з низьким вмістом твердої фази, що допомагає підтримувати стабільність стінок свердловини та мінімізувати диспергування бурового шламу в розчині. Ці полімери складаються з довгих ланцюгів мономерів, які адсорбуються на поверхні частинок вибуреної породи і запобігають її подрібненню. В'язкі властивості цих полімерів зумовлені

головним чином адсорбцією води їхніми функціональними групами. Вони не здатні утворювати тиксотропну структуру (за винятком одного полімеру, про який йтиметься трохи далі).

Колоїдна фаза бурового розчину на нафтовій основі може бути представлена окисленим асфальтом або бітумом. Необхідні реологічні та фільтраційні властивості досягаються в результаті емульгування води у вуглеводневій фазі розчину (відомому як інвертна емульсія). Тиксотропні властивості цієї системи можуть бути отримані шляхом додавання глин, оброблених поверхнево-активними речовинами. Ця обробка робить глину дисперговою в олії, тобто олеофільною. Аналогічно оброблений лігніт може бути доданий у розчин для отримання поліпшених фільтрувальних властивостей, якщо існує технологічна необхідність.

1.2 Особливості складу та властивостей промивальних рідин, що застосовуються при бурінні

У наш час для ліквідації та профілактики ускладнень, що виникають у процесі буріння, розроблено величезну кількість промивальних рідин із застосуванням різного роду хімічних реагентів.

Використання реагентів дало можливість створити спеціалізовані бурові розчини для різного роду геолого-технічних умов, а також подолати температурну агресію. У багатьох випадках вийшло домогтися результатів і розширити можливості буріння і це багато в чому визначило технічний процес розробки родовища.

Одним із таких досягнень є застосування гіпсових, хлоркальцієвих і вапняних розчинів, загальна назва для всіх них - інгібовані. Вони тривалий час зберігають у нормі свої реологічні властивості, мають високу глиноємність і крім цього полегшують проходку нестійких порід [6].

Під час буріння твердих порід із механічною швидкістю, не більшою за 8-9 метрів на годину, застосовують малоглинисті розчини, що займають

проміжне становище між водою і звичайними глинистими розчинами. Низька концентрація твердої фази, яка забезпечує багато переваг перед глинистими розчинами з класичною концентрацією глини: зменшення вірогідності сальнікоутворення та прихватів, збільшення механічної швидкості буріння, зниження гідравлічного опору та разом з цим підтримання тієї ж самої утримуючої і глинізуючої здібностей зумовлює ефективність застосування малоглинистих розчинів.

Але наявність у розрізі пластичних глин, що загущують розчин, і колоїдальних глин, що не піддаються флокуляції, а також невисока густина накладають обмеження на застосування малоглинистих розчинів [7, 3, 8].

Нині для запобігання осипання і гідратації сланцевих глин під час споруджування свердловин із глибиною, що не перевищує 3000 м, для промивання застосовують розчини з малим вмістом твердої фази, які не диспергують та приводять до флокуляції вибуреної породи, а також недиспергуючі розчини з малим вмістом твердої фази. Це досягається шляхом додавання реагентів - флокулянтів без впливу на структуроутворюючий компонент бурового розчину - бентонітову глину.

Полімерглинисті розчини мають низькі параметри фільтрації, знижений гідравлічний опір, низький поверхневий натяг фільтрату (до $2,4 \cdot 10^{-2}$ Н/м), характеризуються гарними змашувальними властивостями, що сприятливо позначається на прохідності гірських порід. Однак, ефективність реагентів-флокулянтів обмежена в умовах мінеральної (не більш як 2000-3000 мг·екв/л хлориду натрію, 280 мг·екв/л хлориду кальцію) та температурної агресії (не більш як 100-120° С), а також виключається можливість спільного застосування хімічних розріджувачів [9, 10, 11, 6, 12,13].

Для отримання розчинів невеликої густини, що характеризуються гарними реологічними та фільтраційними властивостями, володіють високим інгібуючим ефектом і селективною дією, у глинисті полімерні розчини вводять добавки солей Na, Mg, Al, Fe, а також їхніх комбінацій [14, 15, 10].

Інгібовані глинисті розчини застосовують під час буріння нестійких, самодиспергованих порід. Ефект інгібування полягає у фізико-хімічній взаємодії глини та електроліту, що призводить до пригнічення набухання глинистих порід. При цьому рівень гідрофільності глини повинен забезпечувати агрегативну і кінетичну стійкість системи бурового розчину, а досягнутий ступінь коагуляції знижує чутливість глинистих дисперсій до впливу електролітів, пластових вод, твердої фази. Підвищується глиноємність системи, а адсорбція на глинах іонів Ca^{+2} , K^{+} , Ba^{+2} сприяє зниженню набухання глин, підвищує стійкість до зволоження [4, 10, 11, 16, 17, 18].

Нині відома й широко використовується велика кількість різновидів інгібуючих бурових розчинів: хоркальцієвих, калієвих, вапняних, гіпсових, алюмінатних, силікатних, розчинів з регульованою осмотичною активністю тощо. [4, 10, 14, 19, 20, 21].

Однак, незважаючи на високий інгібуючий ефект, у глинах під час промивання свердловин хлоркальцієвими розчинами необхідно жорстко контролювати параметр фільтрації, збільшення якого призводить до появи у свердловині обвалів і осипів внаслідок об'ємного зволоження масиву порід. Для стабілізації системи застосовують захисні реагенти як: КССБ, КМЦ, крохмаль, а також реагенти - понижувачі в'язкості. Застосування терmostійких реagentів (КССБ, ФХЛС) усуває основний недолік хлоркальцієвих розчинів, пов'язаний з низькою терmostійкістю - не більш як 125°C .

Калієві розчини є найбільш перспективними для буріння в нестійких глинах. Однак, при надходженні частинок вибуреної породи вони сильно загусають, внаслідок чого для ефективного регулювання реологічних властивостей вводять водний розчин лігносульфонатів (ССБ, КССБ, ФХЛС) [10, 22, 23].

До складу вапняних розчинів, найефективніших під час буріння в глинистих породах, які легко переходять у розчин, крім глини, води та вапна, входять каустична сода і реагенти - понижувачі в'язкості і фільтрації. При

введенні в глинистий розчин вапна кальцій двома вільними валентностями приєднується до однієї або до двох частинок глини, утворюючи довгі ланцюжки, що сприяють підвищенню в'язкості розчину. Однак, при перемішуванні відбувається розрив ланцюга з утворенням агрегатів частинок, більших порівняно з частинками до введення вапна. Для запобігання виникненню ланцюжків у глинистий розчин вводять лігносульфонатні реагенти, стійкі до дії кальцію [4, 10, 11, 16, 18, 24].

Гіпсові розчини застосовуються в умовах прояву мінералізованих пластових вод як сульфатного, так і кальцієвого типу, вони більш стійкі, порівняно з вапняними і хлоркальцієвими, до дії поліелектролітів і високої температури. Сульфат іони, що входять до складу пластових вод і вводяться разом із кальцієм, мають вищу коагулюючу дію, ніж гідрат-іони. У зв'язку з цим, для захисту глинистих частинок від коагуляції під час інгібування гіпсом потрібні хімічні реагенти, що володіють здатністю ефективно регулювати реологічні властивості розчину, володіти стабілізаційними властивостями, а також містити у своєму складі сульфогрупи та не випадати в осад під час взаємодії з кальцієм. Усім цим критеріям відповідають реагенти на основі лігносульфонату (ФХЛС, ХЛС, КССБ) [4, 25, 26].

Алюмінатні розчини застосовують під час розбурювання аргілітів і малозволожених (до 10% вологи) висококолоїдальних глин. Позитивний ефект застосування ґрунтується на тому, що гідроксид алюмінію, який утворюється в розчині, адсорбуючись на вибуреній породі, перешкоджає її переходу в розчин, закупорює тріщини і пори, тим самим знижуючи обводнення пластів, і зміцнює стінки свердловини. Однак, вибірковість застосування пояснюється створенням гідратної оболонки навколо гідроксиду при його утворенні, яка знижує силу позитивного заряду. Негативно заряджені глинисті частинки, внаслідок цього, позбавлені можливості притягувати гідратований позитивно заряджений гідроксид алюмінію, а тому вони не дегідратуються і не коагулюють.

Для розв'язання цієї проблеми в алюмінатні розчини вводять реагенти на основі лігносульфонатів, що добре поєднуються з гідроксидом алюмінію і сприяють запобіганню гідратації та диспергуванню глин [4, 10].

Для підвищення стійкості стовбура свердловини під час розбурювання порід, що обсипаються, застосовують силікатні розчини, дія яких зумовлена обміном катіонів натрію рідкого скла з катіонами кальцію глинистих порід. Катіони кальцію, що звільнилися, взаємодіють з аніонами силікату рідкого скла з утворенням нерозчинної сполуки силікату кальцію, що проявляє цементувальні властивості. Однак, силікатні розчини не знайшли широкого застосування у зв'язку з тим, що властивості розчинів погано регулюються, володіють низькою термостійкістю і знижують проходку на долото, внаслідок загусання під час збагачення вибуреною глинистою породою. Застосування силікатних розчинів високої концентрації спричиняє високі матеріальні витрати [4, 10, 11, 16, 18, 19, 20, 23, 27, 28].

Сульфід-сольові розчини, що містять до 40% лігносульфонатів і до 25% кухонної солі, є одним із різновидів інгібованих систем. Сульфід-сольові розчини забезпечують необхідну в'язкість і фільтрацію за рахунок лігносульфонатів, які утворюють колоїдно-дисперсні розчини. Для поліпшення структурно-механічних властивостей у розчини вводять до 6% бентонітового глинопорошку. Обмеження в застосуванні сульфід-сольових розчинів у практиці промивання свердловин пояснюється тим, що сульфід-сольові розчини не забезпечують стійкості стінок свердловин, складених глинистими породами [4, 10, 13, 20, 25].

Емульсійні глинисті розчини застосовують під час буріння глинистих і глинисто-карбонатних порід, схильних до набухання, утворення сальників на бурильних трубах, затягнень і прихватів інструменту тощо. Позитивний технологічний ефект застосування емульсійних розчинів ґрунтується на утворенні тонкої плівки на поверхні породи, що розбурюється, породоруйнівного інструменту та бурильних труб, що призводить до підвищення ефективності буріння, збільшення довговічності часу

експлуатації інструменту, зменшення тертя труб об стінки свердловини, що сприяє виконанню важливої функції емульсійних розчинів – профілактики затягувань і прихватів [1, 3, 4, 10, 14, 16, 20, 26, 28, 29].

Глинистий компонент у даній системі виступає не тільки в якості емульгатора, а й у присутності нафтової фази утворює сполучені суспензійно-емульсійні структури. Високодисперсні глинисті частинки утворюють на поверхнях розділу структуровані адсорбційні шари, що володіють великою міцністю, покриваючи і тим самим оберігаючи глобули від агрегування, які з'єднуються в структурні ланцюги, що сприяють утворенню жорсткої та міцної структури каркаса. Розглянутий механізм пояснює структурно-механічні властивості емульсійних розчинів з малим вмістом твердої фази, проте таке структуроутворення знижує глино ємність розчинів і призводить до загущення. Для ефективного усунення загущення застосовуються реагенти - понижувачі в'язкості. Емульсійні розчини набувають стабільності, тому що хімічні реагенти, які вводять (лігносульфонати, ВЛР, КМЦ та ін.), посилюють роль глини як емульгатора.

На підставі проведеного огляду видів і властивостей промивних рідин можна зазначити, що бурові промивні рідини пройшли довгий і складний шлях розвитку від простих до багатокomпонентних дисперсних систем, стабільних і здатних протистояти агресії різних за складом і ступенем мінералізації солей, високих і низьких температур та загущувальної здатності гірських порід, які розбурюються [1, 4, 30, 31].

Глинисті розчини є найбільш простими й економічними, проте як промивальна рідина мають суттєві недоліки: нестійкі під час розбурювання водорозчинних порід і мінералізованих пластових вод, що може виражатися по-різному: підвищенням в'язкості та граничної напруги зсуву, утворенням рихлої, товстої та липкої фільтраційної кірки, унаслідок чого, глиниста систем розшаровується і відбувається її коагуляційне розрідження або гідрофобна коагуляція. Перелічені зміни властивостей глинистого розчину є

причиною ускладнень при бурінні свердловин і можуть призвести до значного зниження швидкостей буріння [4, 13, 19, 22, 32].

У зв'язку з цим, подальші роботи в галузі вдосконалення і розроблення систем глинистих розчинів і хімічних реагентів, що сприяють попередженню різних ускладнень, були спрямовані на підвищення їхньої ефективності в умовах високих температур і мінералізації середовища [27, 33].

У середині 40-х років зріс інтерес до промивних рідин після того, як багатьма фахівцями було встановлено залежність початкової продуктивності нафтових пластів, що розкриваються, від якості застосовуваних глинистих розчинів.

На сьогодні найбільш перспективними є розчини з малим вмістом твердої фази. Зросла роль розчинів на нафтовій основі й особливо інвертних емульсій, аерованих розчинів [10, 26, 29, 31, 34].

Досягненням останніх років низки зарубіжних і вітчизняних компаній, вчених колективів науково-дослідних інститутів та вишів, що займаються дослідженнями систем бурових промивальних рідин, є використання безглинистих полімерних і біополімерних розчинів, які сприяють максимальному збереженню початкової продуктивності колекторів. Основу цих композицій складають полімери рослинного походження, продукти спрямованого синтезу та біополімери [1, 12, 16].

Однак, серед них, мабуть, ще тривалий час основне місце посідатимуть бурові розчини на глинистій основі, що пояснюється можливістю приготування широкого спектра різних видів промивальних рідин, які використовуються, зокрема, під час буріння в складних геолого-фізичних умовах та при створенні термостійких бурових середовищ.

Практично у всіх видах промивних бурових розчинів на глинистій основі, для регулювання технологічних параметрів, застосовуються реагенти - понижувачі в'язкості, особливо лігносульфонатні, у зв'язку з цим інтерес представляє збереження випуску реагентів на основі лігносульфонату, зокрема й реагентів - понижувачів в'язкості.

Для розширення сфери застосування силікатних і сульфід-сольових розчинів, що мають низку істотних недоліків, представляє інтерес розглянути можливість спільного застосування силікату натрію та лігносульфонатних реагентів з метою отримання промивної рідини, яка забезпечує стійкість стінок свердловини, володіє високими реологічними властивостями та стійкою до впливу температури, і мінералізації.

1.3 Особливості складу та властивостей реагентів – понижувачів в'язкості

Реагенти - понижувачі в'язкості здатні регулювати властивості глинистих розчинів без розбавлення водою та без осадження речовин, що зумовлюють загусання, а також знижувати в'язкість і статичну напругу зсуву.

Відомо, що властивості та діапазони дії застосовуваних реагентів залежать від їхньої хімічної будови, тобто від наявності тих чи інших функціональних груп.

Однією з основних ознак, що характеризують реагенти - понижувачі в'язкості та граничного напруження зсуву промивних рідин, є наявність у складі їхніх молекул іоногенних груп (карбоксилів, фенольних гідроксилів, сульфонових та ін.) і структурних одиниць, схильних до координаційних зв'язків (спиртового гідроксилу, карбонільних, тіоефірних, амінових груп) [30, 33, 35].

Реагенти - понижувачі в'язкості, поєднуючись з атомами кристалічної решітки глини, зберігають вільні функціональні групи (-ОН, -COOH, -COONa, -SO₃Na), за рахунок яких та відповідних елементів молекули (-CO, -NH, -NH₂) зв'язується певна кількість води з рідкої фази бурового розчину. Гідратні оболонки, що утворюються навколо глинистих частинок, перешкоджають зчепленню кристаликів один з одним, тим самим знижуючи тертя між ними.

Розріджуюча дія залежить не тільки від наявності та сприятливого розташування функціональних груп і структурних елементів у молекулі, а й від розміру (від 3 000 а.о.м до 50 000 а.о.м і більше) та конфігурації останньої.

Просторові обмеження в будові молекул перешкоджають повній гідратації полярних груп деяких речовин, наприклад, у сполук ароматичного ряду, які здебільшого містять фенольні гідроксили [4, 5, 10, 11, 13, 20, 31, 36].

Ефективними реагентами - понижувачами в'язкості є лише порівняно небагато хімічних сполук. До них відносяться рослинні таніни, молекулярно-зневоднені фосфати і поліфосфати, буре вугілля (гумати) і лігносульфонати [37].

Таніни є оксибензойними похідними з ряду пірокатехинів (з двома оксигрупами в орто-положенні) та пірогалолу (з трьома оксигрупами) з молекулярною масою в діапазоні 300-1000 а.о.м., утворюються в багатьох рослинах та екстрагуються з кори, деревини або плодів. Поліфенольні реагенти є типовими колоїдними електролітами. У водних розчинах утворюють міцели, що об'єднують до 10-20 молекул, які скріплюються, головним чином, водневими зв'язками між фенольними гідроксилами [4, 10, 20].

Промислове отримання таніну обмежене вмістом таніну в сировині та можливостями його заготівлі. Нині єдиним таніновим матеріалом, який використовують у значних кількостях у якості понижувача в'язкості, є екстракт квебрахо.

Недоліками застосування танінів є: відсутність здатності розчинятися у воді без введення каустичної соди, висока собівартість і обмеження застосування неглибокими свердловинами і буровими розчинами на прісній воді.

Фосфати широко застосовуються, як понижувачі в'язкості бурових розчинів і є ефективними пептизаторами глин у прісній воді. Структурною одиницею фосфатів є аніон PO_4^{3-} , що скріплюється через кисень з іншими

мономерними одиницями. Циклічність або лінійна будова залежить від наявності мономерів, що утворюють кінцеві групи, і від природи катіона. Більш конденсовані продукти мають лінійні та розгалужені макромолекули. Промислові поліфосфати, як правило, є сумішами продуктів різного ступеня конденсації. Завдяки даній структурі, поліфосфати, здатні, з одного боку, ефективно пептизувати у водному середовищі глинисті агрегати, а з іншого боку, - стабілізувати їх, перешкоджаючи зворотному агрегуванню та структуроутворенню. Відповідно до цього, поліфосфати, знижуючи граничну статичну напругу зсуву, активно розріджують глинисті суспензії. Однак фосфатні реагенти мають суттєві недоліки, що обмежують їх застосування: температурна та ферментативна нестійкість, певний рівень рН середовища. Фосфатна обробка не застосовується в умовах кальцієвої агресії, а також в інгібованих вапняних, хлоркальцієвих гіпсових розчинах і в присутності солі, від коагуляційної дії якої фосфати глинисту фазу не захищають.

За сучасними уявленнями, гумінові речовини є полімерами з широким діапазоном молекулярних мас, що утворені конденсованими ядрами (бензол, піридин, пірол, нафталін, антрацен тощо) та бічними ланцюгами, що містять функціональні групи (-COOH, -CO, -OCH₃, фенольні гідроксили). Молекулярна маса гумінових кислот коливається від 300 до 4 000 а.о.м. Склад і властивості гумінових кислот сприяють отриманню реагентів, які є інтенсивними пептизаторами твердої фази, особливо глинистої, ефективним знижувачем фільтрації та в'язкості, емульгатором і реагентом - регулятором рН. Однак сфера застосування гуматних реагентів обмежена мінералізацією і високими температурами, високим вмістом нерозчинних речовин у своєму складі та високою піноутворювальною здатністю [25, 26, 27, 28, 14, 17].

Перераховані понижувачі в'язкості мають велике значення головним чином для глинистих розчинів на прісній воді, оскільки при впливі мінеральної та температурної агресії вони коагулюють у зв'язку з відсутністю стабілізуючого ефекту.

Досвід застосування реагентів - понижувачів в'язкості показав, що деякі з реагентів, окрім основних функцій, здатні виконувати і інші не менш важливі, а в деяких випадках і значно більш важливі функції: знижувати фільтрацію і товщину фільтраційної кірки, протидіяти впливу солей, зменшувати вплив води на розкритий свердловиною пласт, емульгувати вуглеводневу фазу у воді, стабілізувати властивості бурового розчину в умовах температурної агресії [28].

До числа широко застосовуваних реагентів - понижувачів в'язкості належать реагенти на основі природних високомолекулярних органічних сполук - лігносульфонатів.

Великого успіху хімічної обробки було досягнуто в результаті застосування хром- і ферохромлігносульфонатних реагентів. Застосування окисно-заміщених лігносульфонатів забезпечили впровадження гіпсових розчинів, а надалі зарекомендували себе як ефективні понижувачі в'язкості, що покращують якість промивних розчинів у широкому діапазоні вибійних температур [29, 18, 19, 37].

Зниження в'язкості глинистих бурових розчинів, на думку низки дослідників, відбувається в основному завдяки адсорбції негативно заряджених міцел лігносульфонату на ребрах глинистих частинок.

Адсорбція лігносульфонатів на поверхні глинистих частинок зменшує набухання і розшарування глин, забезпечуючи тим самим стабілізацію стовбура свердловини та отримання недиспергованого бурового шламу. На думку Браунінга і Перрікоуна, «багатошарова адсорбційна плівка лігносульфонатів навколо глинистих частинок утворює напівпроникну мембрану, що сповільнює проникнення рідини і тим самим зводить до мінімуму руйнування частинок глини під час розбурювання «м'яких диспергованих порід» [16].

У прісних бурових розчинах, оброблених лігносульфонатами, переважає інгібуючий ефект і внаслідок цього спостерігається збільшення фільтрації. Паралельно посилюється і стабілізаційне розрідження. У солоних

середовищах лігносульфонати є і понижувачами фільтрації. Це пов'язано з висалюванням лігносульфонатів, які починають відігравати роль нової колоїдальної фази. Безглинисті сольові, концентровані розчини лігносульфонатів, мають велику в'язкість, тиксотропію і малу фільтрацію. З цим пов'язана популярність, якої набули свого часу так звані сульфїтсольові розчини.

Стійкість до мінералізації та температурної агресії, мабуть, пояснюється наявністю у складі лігносульфонатів олігомерних і полімерних сполук різної молекулярної маси від 1 000 до 20 000 а.о.м. і більше, великої кількості різних за хімічною природою функціональних груп та особливістю макромолекулярної структури речовини [26, 30, 18, 31].

Поверхнева активність лігносульфонатів є важливим фактором їх стабілізуючої дії. Поряд з цим, вона має і негативний бік, зумовлюючи піноутворення.

Лігносульфонати виробляються в процесі сульфїтного способу варіння деревини на целюлозно-паперових комбінатах (ЦПХ), у процесі якого забезпечується перетворення природного лігніну у водорозчинний лігносульфонат з утворенням величезної кількості сульфїтних лугів - відходів цього виробництва [29, 17].

Сировина, з якої утворюється відпрацьований сульфїтний луг, серйозно впливає на властивості лігносульфонату. Наприклад, лігносульфонати з твердої (береза, осика) і м'якої (хвойні) деревини відрізняються за середньою молекулярною масою, внаслідок цього спостерігаються відмінності в ефективності впливу на буровий розчин і хромлігносульфонатів, отриманих з них [33].

Таким чином, якість реагентів на основі лігносульфонату, як найбільш затребуваних реагентів - понижувачів в'язкості, що володіють широким діапазоном застосування, безпосередньо залежить від способу отримання технічних лігносульфонатів і сировини, що використовується у виробництві. У зв'язку з цим необхідно більш детально розглянути способи отримання

технічних лігносульфонатів і залежність компонентного і функціонального складу від використаної сировини.

1.4 Фізико-хімічні основи та технологічні способи отримання лігносульфонатних реагентів

Під час промислової делігніфікації деревини, лігнін сульфується і переходить у варильний розчин у вигляді лігносульфонової солей.

Лігнін, на відміну від целюлози та інших полісахаридів, виділених з деревини, є сумішшю ароматичних полімерів спорідненої будови і не є індивідуальною речовиною [4, 18, 20, 21, 37].

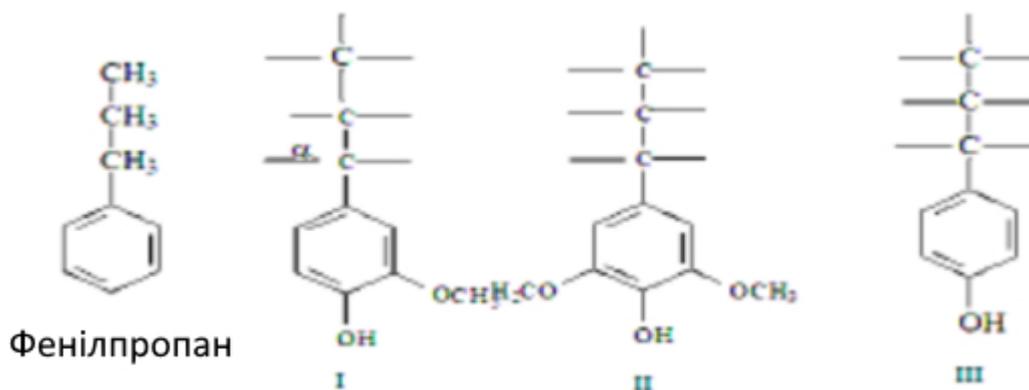
Лігнін, що являє собою полімер, складається з фенілпропанових структурних одиниць (мономерних складових ланок) – феніл пропанові одиниці, що позначаються скорочено С6-С3, або одиниці С9.

Лігнін хвойних порід, складається в основному з феніл пропанових одиниць одного типу - гваяцилпропанових структурних одиниць (I), а до складу лігніну листяних порід, крім гваяцилпропанових одиниць, входять сиригилпропанові одиниці (II).

Гваяцилпропанові одиниці (G-одиниці) є похідними пірокатехіну, а сиригилпропанові одиниці (S-одиниці) - похідними пірогалолу. Крім гваяцилпропанових одиниць до складу хвойних і листяних лігнінів входять - p-гідроксифенілпропанові одиниці (III) (рисунок 1.1) [4, 18, 38].

Лігнін є органічним гетеро-ланцюговим кисневмісним полімером, у якого поряд із вуглецево-кисневими (простим ефірними) зв'язками С-О-С присутні й вуглецево-вуглецеві зв'язки С-С між мономерними ланками.

Лігнін є полярним полімером і проявляє поліелектролітні властивості завдяки наявності в структурних одиницях лігніну різноманітних полярних груп: здатних до іонізації (кислих) фенольних гідроксилів і в невеликій кількості карбоксильних груп, що сприяє значному розвитку водневих зв'язків (внутрішньо- і міжмолекулярних).



Рисун. 1.1 – Структурні одиниці лігніну і споріднені з ними
низькомолекулярні ароматичні сполуки

Лігнін - аморфний полімер і через високий ступінь розгалуженості макромолекули лігнінів мають глобулярну форму. Як і будь-який полімер, лігнін у хімічному відношенні є вельми реакційно-здатним до реакцій функціональних груп (ароматичне кільце, гідроксильні та карбонільні групи), внутрішньо-молекулярних перегрупувань і до макромолекулярних реакцій.

Особливо яскраво у лігніну проявляється характерна властивість полімерів - одночасне протікання реакцій декількох типів [20, 23, 37].

У хімічному відношенні лігносульфонати являють собою складну сполуку похідних фенілпропану, з ефірними, ацетальними і вуглець-вуглецевими зв'язками, будучи, таким чином, модифікованим лігніном.

Якісний і кількісний склад лігносульфонатів, одержуваних під час проведення процесу делігніфікації деревини, залежить від перебігу основних хімічних процесів за різних способів варіння, від властивостей компонентів деревини, з якими реагують варильні розчини, а також від складу варильних розчинів і умов варіння [11].

Відомі та застосовуються три основні способи сульфитної делігніфікації деревини: кисле сульфитне варіння за рН 1,5.....3; бісульфитне за рН 4...5; нейтрально-сульфитне варіння за рН 6...9.

Залежно від наявної на підприємстві-виробнику лігносульфонатів технологічної схеми варіння деревини та очищення сульфітних лугів перебувають якість та компонентний склад вихідної сировини для виробництва лігносульфонатних реагентів для буріння свердловин і, в кінцевому підсумку, їх ефективність, термосолестійкість і можлива сфера використання.

Регулювання умов делігніфікації деревини при сульфітних варіннях дає змогу керувати макромолекулярною структурою лігніну, отримуючи низькомолекулярні лінійні, рідко зшиті сфероколоїди або тривимірні високомолекулярні глобули. Широкий можливий діапазон рН (від сильнокислого до лужного), температур і часу процесу делігніфікації створює можливість керування функціональним складом лігносульфонатів, забезпечуючи тим самим здатність технічних лігносульфонатів до подальших модифікацій шляхом поліконденсації, комплексоутворення, біохімічного очищення з метою отримання поліаніонних лігносульфонатів - перспективної сировини для виробництва хімічних реагентів для буріння свердловин [11, 36, 37].

При сульфітному варінні деревини в процесі сульфування близько 90% мас лігніну стає водорозчинним. При нейтрально-сульфітному варінні тільки 20...30% мас лігніну стає розчинним навіть при тривалому варінні (до 20 год).

У кислому середовищі (при сульфітному варінні) сольволітична деструкція сітчастої структури лігніну здійснюється переважно унаслідок розщеплення зв'язків бензилового ефіру у фенольних і нефенольних одиницях, а так само відбувається розщеплення хімічного зв'язку лігніну з вуглеводами. Усе це забезпечує достатній ступінь делігніфікації.

У нейтральному і лужному середовищах (при нейтрально-сульфітному варінні) сольволітична деструкція відбувається тільки у фенольних одиницях.

З реакціями сульфування і деструкції, конкурують реакції конденсації. Сульфитні методи варіння за посиленням реакцій конденсації можна розташувати в такий ряд: нейтрально-сульфитна < бісульфитна < кисла сульфитна.

Ступінь конденсації залежить від способу варіння і складу сировини (хвойна або листяна деревина) і характеризує нестабільний молекулярно-масовий розподіл фракцій лігносульфонатів. Підвищена дисперсність має місце у лігносульфонатів сульфитних варок целюлози високого виходу з деревини ялини. Майже цілком відсутня високомолекулярна фракція, незалежно від варіанту сульфитних варок, у лігносульфонатів, що утворилися з деревини листяних порід. Це особливо проявляється у лігносульфонатів нейтрально-сульфитних варок, що складаються головним чином з олігомерів з молекулярною масою від 800 а.о.м до 1700 а.о.м, тобто це частинки, які містять усього від 4 до 8 фенілпропанових одиниць [11, 21, 22, 23, 26, 37, 38]. У процесі сульфитного варіння відбувається гідроліз геміцелюлоз з отриманням моносахаридів (маноза, ксилоза, арабіноза, галактози тощо).

У процесі варіння одночасно з лігніном сульфуються і вуглеводи з утворенням міцних вуглеводсульфонових кислот, які зазвичай відносять до міцнозв'язаної сірки, тобто до лігносульфонових кислот, оскільки розділити їх дуже важко. При нейтрально-сульфитному варінні гідроліз полісахаридів протікає менш інтенсивно, внаслідок цього у відпрацьованому розчині присутні полісахариди геміцелюлоз у полімерній формі, а прості цукри практично не виявлені [18, 22, 31, 40].

Під час вивчення відпрацьованого розчину, отриманого нейтрально-сульфитним способом, виявлено молочну, гліконову та мурашину кислоти. Встановлено утворення вуглевод-сульфонових кислот.

Внаслідок невеликого вмісту омилених продуктів, геміцелюлоз і екстрактивних речовин, нейтрально-сульфитний луг піниться слабо.

Відсутність у складі нейтрально-сульфітного лігносульфонату фурфуролу та оксиметилфурфуролу є його позитивною особливістю [11, 20, 31, 30, 32].

На сьогоднішній день практично всі вироблені у світі лігносульфонатні реагенти для буріння отримують на основі сульфітних лігносульфонатів, що утворюються при варінні деревини хвойних порід [26].

Основні зарубіжні виробники лігносульфонатних реагентів у США, Норвегії, Фінляндії, Великій Британії, Німеччині, Канаді, Франції донедавна виробляли різноманітні модифікації лігнополімерних розріджувачів (диспергаторів, дефлокулянтів) бурових розчинів: хроматів, ферохромових і безхромових. Більшість виробників використовували лігносульфонатну сировину вищого ступеня очищення. Очищення лігносульфонатів відбувається в процесі звільнення сульфітних лугів від гексоз (глюкози, 30 манози) з підвищенням частки лігносульфонатів до 70% мас, на другій стадії за рахунок видалення пентоз (ксилози, арабінози) та альдонових кислот відбувається подальше збільшення частки лігносульфонатів до 88% мас і більше [15, 25, 26].

Процес отримання сульфітних лугів, до сьогоднішнього дня, був переважним і відповідав усім необхідним вимогам: дешеві вихідні хімікати, доволі високий вихід з деревини, можливість простого отримання з відходів цінних побічних продуктів за умови не порушення вимог охорони довкілля.

Однак, нині нормативи на вміст забруднень у стічних водах і газових викидах посилюються, спостерігається зниження сировини для проведення сульфітного способу варіння, внаслідок цього целюлозно-паперові комбінати переходять на переробку низькосортної сировини нейтрально-сульфітним способом, що відповідає вимогам екологічної безпеки і сприяє отриманню технічних лігносульфонатів, які відрізняються зниженим вмістом основного компонента - лігносульфонату (не більше 49% мас, на відміну від сульфітного 60% мас), що складається переважно з низькомолекулярних фракцій (до 7 500 а.о.м на відміну від сульфітного до 20 000 а.о.м), і

наявністю у складі нерозчинних речовин, що не дає змоги отримати реагенти відповідної якості.

Зміни, що відбуваються, пов'язані з якістю та обсягами випуску лігносульфонату, призвели до того, що низка зарубіжних виробників (наприклад, «M-I SWACO», Фінляндія) порахували нерентабельним подальший випуск модифікованих лігносульфонатів і згорнули виробництво.

В Україні для виробництва лігносульфонатних реагентів, на протязі останніх десятиліть використовували неочищений сульфітний лігносульфонат, а надалі, для збереження випуску лігносульфонатних реагентів, передбачається використовувати нейтральносульфітний.

1.5 Розвиток компонентів бурових розчинів на водній основі

В таблиці 1.1 представлено основні реагенти, що використовуються для бурових розчинів відповідно до їхніх спеціальних функцій. Підкреслимо, що деякі з описаних тут компонентів не використовуються виключно для застосування в бурових розчинах. Наприклад, агент, що контролює втрати фільтрату розчину, має важливе значення при цементуванні. Навпаки, застосування долотного мастила має сенс лише для систем, у яких це долото використовується.

Таблиця 1.1 – Функції компонентів бурового розчину

1	Контроль в'язкості
2	Реагент, що впливає на густину
3	Інгібітор корозії
4	Бактерицид
5	Інгібітор глин
6	Матеріал по боротьбі із поглинаннями
7	Лубрикант
8	Емульгатор
9	Піногасник

Реагенти, що підвищують і понижують густину бурового розчину. На сьогодні існує безліч обважнювачів, зокрема барит і оксиди заліза.

Використовуються вони, як нескладно здогадатися, для збільшення густини бурового розчину. І навпаки, питому вагу розчину можна зменшити шляхом спінювання або додаванням порожнистих реагентів, наприклад, органічного скла.

Барит використовують, як обважнювач у бурових розчинах, він кращий за інші матеріали через його високу щільність, низькі виробничі витрати, низьку абразивність і простоту в обігу. Інші обважнювачі також використовуються, але є набагато дорожчими і складнішими в експлуатації. Виробники бариту іноді змішують руди з різних джерел, щоб отримати необхідну середню густину для відповідності специфікаціям Американського Нафтового Інституту (АНИ).

Деякі баритові руди містять лужнорозчинні карбонатні мінерали, такі як карбонат заліза (сідерит), карбонат свинцю (церусит) і карбонат цинку (смітсоніт), які можуть завдати шкоди буровому розчину. Барит може бути модифікований, щоб стати олеофільним. Для вилучення бариту з бурових розчинів було описано пряму флотацію без попереднього зневоднення і промивання бурових розчинів. Як збираючий і спінюючий реагент бариту використовують алкілфосфат.

Екологічні аспекти передбачають заміну бариту ільменітом. Однак використання ільменіту як обважнюючого матеріалу може призвести до серйозних проблем, пов'язаних з ерозією. Використання ільменіту з вузьким розподілом частинок за розмірами може, однак, зменшити ерозію до рівня, характерного для бариту.

Якщо в цих умовах буріння не потрібен високий ступінь обважнення бурових розчинів, логічно замінити обважнювач на основі бариту і заліза карбонатом (CaCO_3). Крім того, що мармурова крихта дешевша за барит, карбонатний матеріал менш абразивний, що особливо важливо під час розкриття продуктивних пластів. Також карбонат кальцію легко розчинний у соляній кислоті. Основні недоліки карбонатних реагентів зумовлені великим фракційним складом і не карбонатними домішками.

Двоокис марганцю, Mn_3O_4 , відносно нещодавно почала використовуватися, як обважнюючий матеріал для бурових розчинів на водній основі. Mn_3O_4 має питому вагу $4,8 \text{ г/см}^3$ і використовується в бурових розчинах для буріння глибоких газових свердловин. Фільтраційна кірка, утворена цим розчином, також містить Mn_3O_4 .

Кілька статей, присвячених використанню тетроксиду марганцю сукупно з іншими реагентами у складах бурових розчинів, свідчать про негативний вплив на продуктивність пласта. Проникність пласта зменшується, коли він взаємодіє з такими буровими розчинами. Було доведено, що необхідні спеціальні та дорогі методи інтенсифікації припливу. Водночас, існують дослідження, які навпаки свідчать про те, що склад бурового розчину, який містить тетраоксид марганцю, практично не зменшує проникність продуктивного пласта.

На відміну від $CaCO_3$, Mn_3O_4 є сильним окислювачем. У зв'язку з цим використання HCl не рекомендується для видалення фільтраційної кірки, утвореної даним реагентом. Різні органічні кислоти, хелатуючі агенти та ферменти були випробувані за температур близьких до вибухонепридатних, до $150 \text{ }^\circ\text{C}$.

Ці розчини особливо корисні в свердловинах, в яких досить важко інтенсифікувати приплив. Зворотна проникність у районі 90% досягається без необхідності обробки кислотою. Для досягнення цих рівнів продуктивності розчин повинен володіти певними реологічними властивостями, густиною, температурою і фільтрацією. «Порівняно із синтетичним розчином на основі лужних солей мурашиної кислоти, де зворотна проникність становить 66% від початкового об'єму матеріалу, що вводиться, проникність при використанні розчину з тетраоксидом становить $93\%»$.

Спочатку скляні мікросфери використовувалися для запобігання катастрофічним поглинанням бурового розчину. Ця технологія також знайшла застосування і в інших нафтовидобувних регіонах. Порожністі скляні мікросфери зменшують густину бурового розчину і можуть

використовуватися для буріння пластів з аномально низьким пластовим тиском.

Лубриканти. Під час буріння бурильна колона піддається тертю об стінки свердловини в результаті ексцентриситету. Як підсумок, може виникнути прихоплення інструменту. Коли такі ускладнення відбуваються, бурильна колона не може бути піднята, опущена або повернута. Основними факторами, що призводять до цієї проблеми, є:

- Скупчення вибуреної породи в кільцевому просторі свердловини;
- Утворення пухкої фільтраційної кірки або відсутність її в силу занадто великих механічних швидкостей буріння;
- Несподівана зміна диференціального тиску в свердловині в результаті розбурювання певної товщі порід.

Диференціальний прихват відбувається тоді, коли бурильна колона «прилипає» до фільтраційної кірки, сформованої на проникному пласті.

Різниця між гідростатичним тиском і тиском пласта може притиснути бурильну колону таким чином, що відбудеться прихват. Диференціальному прихопленню можна запобігти, і прихоплену бурильну колону буде звільнено, якщо використати розчин на вуглеводневій основі або водну композицію поверхнево активних речовин. Така композиція зменшує тертя, просочує фільтраційну кірку бурового розчину, руйнуючи її, і знижує диференціальний тиск. На жаль, багато таких композицій токсичні та їх застосування лімітовано в деяких нафтовидобувних регіонах.

Поляризований графіт - класичний лубрикант, застосовуваний у бурових розчинах. Через проблеми з навколишнім середовищем були розроблені композиції твердих мастильних матеріалів з метою заміни дисульфиду молібдену. Ці композиції склалися з графіту, молібдату натрію і фосфату натрію. Пізніше такі склади стали називати поляризованим графітом. Поляризований графіт може використовуватися, як змащувальна добавка для буріння різних гірських порід. На відміну від графіту, поляризований графіт

є унікальним матеріалом, що має надзвичайно хорошу витримувальну здатність і протизношувальні властивості.

Графіт складається з шаруватого вуглецю, а відсутність полярності перешкоджає утворенню графітового порошку та прилипанню до металевих поверхонь. Поляризація графіту призводить до того, що матеріал починає володіти адгезією по відношенню до металу і утворює мастильну плівку, яка може витримувати надзвичайно високі навантаження. Звичайний графіт має ламінарну гексагональну кристалічну решітку, а замкнені кільця атомів вуглецю зазвичай не мають жодної електричної полярності. Отже, графіт має хорошу змащувальну здатність, яка полягає в тому, що його шари легко піддаються зсуву і знижують тертя.

Графіт можна обробляти лужними молібдатами або вольфраматами, щоб зробити поверхню графіту поляризованою. На поверхні утворюються чергуються позитивні та негативні заряди. Оброблений графіт демонструє надзвичайно хорошу виносну здатність і протизношувальні характеристики, дещо подібні до дисульфиду молібдену. Поляризований графіт має хорошу адгезію частинок на металевих поверхнях і хороші плівкоутворюючі властивості.

Адгезійні властивості поляризованого графіту дають йому змогу прилипати до металевих поверхонь і утворювати плівку, яка служить фізичним бар'єром між суміжними поверхнями. Поляризований графіт, на відміну від графіту неполяризованого, сприяє поліпшенню адгезії і таким чином, склад мастила може витримувати набагато важчі навантаження з меншим коефіцієнтом тертя.

Інгібітори набухання глинистих відкладів. Вкрай важливо підтримувати стабільність стовбура свердловини під час буріння, особливо в чутливих до води сланцевих і глинистих відкладеннях. Породи в цих пластах поглинають рідку фазу бурового розчину. Це поглинання спричиняє набухання породи і може призвести до обвалення стовбура свердловини. Набухання глини і

проблеми, які можуть виникнути в результаті цього процесу, були розглянуті.

Солі холіну є ефективними реагентами – інгібіторами набухання глинистих відкладень для буріння «на депресії», тобто коли пластовий тиск перевищує тиск, який створює розчин. Холін розглядають як сіль четвертинного амонію, що містить катіон N, N, N - триметилетаноламонію. Прикладом солі холінгалогеніду є холінхлорид.

Була описана кватернізація полімеру з диметиламіноетилметакрилату. До водного розчину мономера диметиламіноетилметакрилату додають гідрохлорид натрію для доведення рН до 8 - 9. Потім знову додають деяку кількість води і гексадецилбромід, як алкілувальний агент і додатково вводять бензилметенілдиметиламонійбромід як емульгатор. Потім цю суміш нагрівають при перемішуванні до 60 °С протягом 24 годин.

Асфальт являє собою тверду фракцію з чорного бітуму, яка розм'якшується під час нагрівання і знову твердне під час охолодження. Асфальт не є водорозчинним і важко диспергується або емульгується у воді. Сульфований асфальт може бути отриманий шляхом взаємодії асфальту з сірчаною кислотою і триоксидом сірки. При нейтралізації лужними гідроксидами, такими як NaOH або NH₃, утворюються сульфонатні солі. Лише обмежену частину сульфованого продукту можна екстрагувати гарячою водою. Однак отримана таким чином водорозчинна фракція має вирішальне значення для якості цього реагенту.

Сульфований асфальт переважно використовують для бурових розчинів на водній основі, однак може бути використаний і в розчинах на вуглеводневій основі. Крім зменшення значень фільтрації та поліпшених властивостей фільтраційної кірки, сульфований асфальт також забезпечує хороше змащування долота і знижує шкоду, що завдається розбурюваному продуктивному пласту. При використанні бурових розчинів із сульфованим асфальтом також поліпшується інгібування глинистих відкладень.

Механізм дії сульфованого асфальту, як інгібітора набухання глини в буровому розчині пояснюється тим, що електронегативні сульфоновані макромолекули адсорбуються на позитивно заряджених гранях глинистих пластинок. Тим самим створюється нейтралізуючий бар'єр, який пригнічує поглинання глиною води. Крім того, оскільки сульфований асфальт частково ліпофільний і, отже, водовідштовхувальний, приплив води в глину також обмежується. Як уже згадувалося, розчинність у воді сульфованого асфальту має вирішальне значення для його належного застосування. При введенні водорозчинного та аніонного полімерного реагенту частка нерозчинного асфальту може бути помітно зменшена. Особливо для цих цілей підходять лігносульфонати, а також фенольні, кетоніві, нафталінові, нафталінові, ацетоніві та амінопластифікуючі сульфовані смоли.

Понижувачі в'язкості. У сфері бурових промивальних рідин полімери переважно використовуються для контролю фільтрації та реологічних параметрів. Залежно від притаманних полімеру властивостей, функціональних груп, молекулярної маси та густини заряду полімер може діяти як флокулянт, диспергатор, дефлокулянт або реагент для контролю фільтрації.

Застосування полімерів для досягнення бажаної функції в значній мірі залежить від типу, електрохімічної активності та кількості твердої фази в буровому розчині.

Вибурена порода, що потрапляє в буровий розчин у процесі поглиблення свердловини, є найпоширенішою домішкою, уникнути впливу якої не представляється можливим. Своєю чергою, вона може класифікуватися на інертну й активну. Інертна тверда фаза не вступає у фізико-хімічну взаємодію з бентонітом системи, що є основним структуроутворювачем. Активна вибурена порода, своєю чергою, у цю взаємодію вступає завдяки катіонно-обмінній ємності (КОЕ). Це означає, що компенсуючі катіони, адсорбовані на поверхні глинистої частинки, можуть

бути заміщені на інші катіони. КОТ виражається в міліеквівалентах на 100 г сухої глини (мекв/100 г).

Колоїдна тверда фаза чинить сильний вплив на реологічні та фільтраційні властивості бурового розчину. Коли колоїдна фракція досягає критичної концентрації, відбувається агрегація частинок і значно погіршуються властивості бурового розчину. Зокрема, зростають реологічні параметри, що своєю чергою призводить до зростання зсувних навантажень бурового розчину та можливого гідророзриву пласта. Коли сили, що притягують частинки, перевищують сили відштовхування, відбувається агрегація твердої фази.

Глинисті активні частинки, що навмисно додаються до бурового розчину, а також вибурена порода, що зустрічається в процесі поглиблення свердловини, постійно піддаються диспергації, поділу на більш дрібні частинки з плином часу. Причини цього пов'язані з хімічною взаємодією, що відбувається в системі. Натрієвий монтморилоніт (бентоніт) природно гідратується та диспергується в прісній воді з формуванням суспензії та забезпечує можливість очищення стовбура свердловини завдяки своїм реологічним властивостям. Подальше подрібнення глинистих частинок тягне за собою сукупне зростання питомої поверхні системи, здатної вступати у взаємодію як з іншими частинками, так і з водою. У результаті електричні взаємодії між частинками глини стають надмірними. Щоб нівелювати цей негативний ефект, застосовуються як органічні, так і неорганічні дефлокулянти. Дефлокулянти є високо-аніонними сполуками й адсорбуються на частинках активної твердої фази в бурових розчинах. Адсорбований полімер нейтралізує позитивні заряди на агрегованих частинках, що призводить до взаємного відштовхування та дефлокуляції (рисунок 1.2).

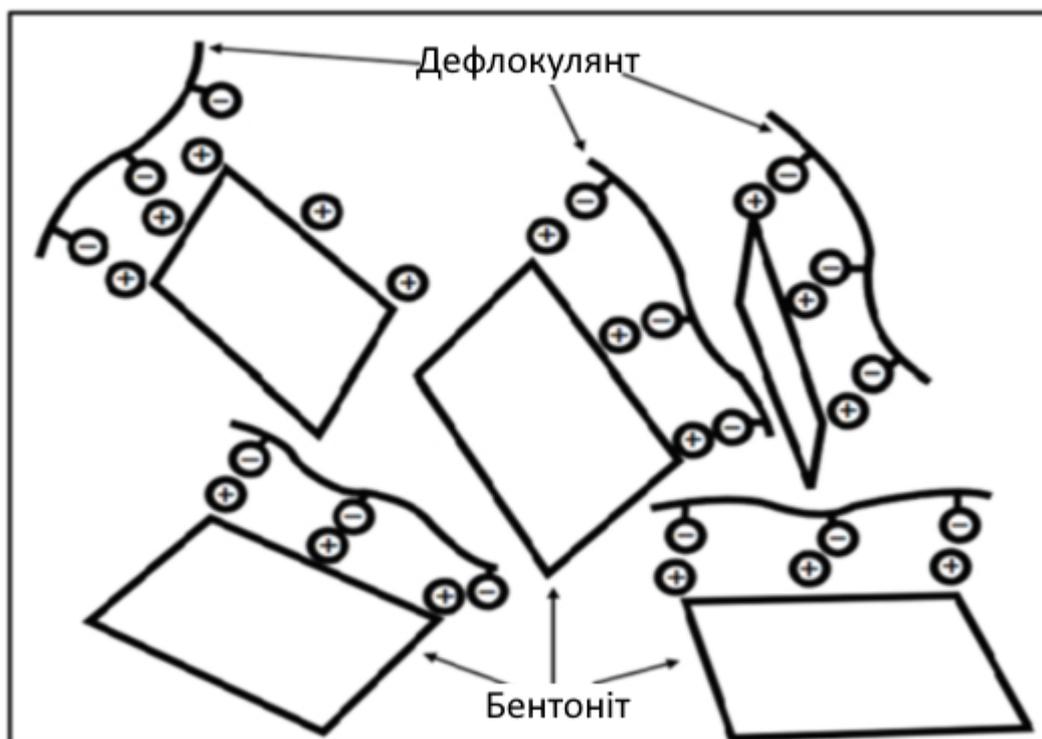


Рисунок 1.2 – Механізм дії дефлокулянта

Найкраще для таких цілей підходять полімери з короткою довжиною ланцюжка. Такі полімери створюють максимальну адсорбцію на поверхнях частинок і усувають ефект флокуляції, який виникає, коли один полімер одночасно адсорбується на декількох частинках. Для того, щоб ці дефлокулянти ефективно функціонували і не піддавалися термічному розкладанню, потрібне високолужне середовище ($\text{pH} > 9,5$). Однак ці високі лужності насправді сприяють подальшому диспергуванню глинистих частинок. Розчинення частинок бентоніту виникає також, якщо концентрація гідроксильних іонів стає надмірною ($\text{pH} > 11$). Ця дисперсія та можливе розчинення глини значно впливають на операції, що проводяться в бурінні. Водночас час, згубні наслідки можуть виникнути внаслідок взаємодії частинок колоїдної фази ($< 2 \text{ мкм}$) із продуктивним пластом.

Лігносульфонати на основі хрому почали використовуватися, як дефлокулянти в розчинах на водній основі в найрізноманітніших умовах буріння та в широкому температурному діапазоні. Використання хром-лігносульфонату в бурових розчинах було припинено в деяких районах через

можливу шкоду для навколишнього середовища. Загальноприйнятим правилом для бурової промисловості є таке: реагенти бурового розчину, які містять шестивалентний хром, є токсичними для довкілля. Варто зазначити, що запропоновані як альтернатива лігносульфонати, що не містять хрому, у багатьох випадках виявилися не такими ефективними, як хром - лігносульфонати. Зокрема, розчини, оброблені такими лігносульфонатами, менш толерантні до високої концентрації активної вибуреної породи. Крім того, добавки, що не містять хрому, демонстрували низьку продуктивність при додаванні до розчинів на основі мінералізованої води та інших інгібованих бурових розчинів. Ці розчини також не демонстрували необхідних значень статичної напруги зсуву та виявилися чутливими до зміни рН. Було також розроблено модифікацію лігносульфонату на основі титану, проте широкого застосування в бурінні воно не знайшло.

Одним з основних критеріїв вибору відповідного де флокулянта є його термостабільність. Висока температура - одне із семи забруднень бурового розчину. Звичайно, не варто думати про високу температуру як про забруднювач, ідентичний до гіпсу, цементу або солі, тим не менше вона може вкрай негативно впливати як на фільтраційні, так і на реологічні властивості бурового розчину. Висока температура призводить до флокуляції частинок твердої фази, так само, як це робить сіль, але спричиняє це опосередковано через деградацію або десорбцію реагентів-стабілізаторів реологічних властивостей. Однак, якщо сіль піддається обробці в процесі буріння, то до впливу високих температур можна тільки пристосуватися, підібравши відповідні термостійкі реагенти.

Вплив підвищених вибійних температур став абсолютно очевидним уже дуже давно, коли дефлокулянти поліфосфатного типу були стандартними розріджувачами глинистих суспензій, зокрема кислий пірофосфат натрію. Фосфатні розріджувачі піддаються термічному розкладанню або поверненню в ортоформу в температурному діапазоні від 65,5 до 93,3 °C і, таким чином, стають неефективними для підтримання задовільних реологічних

властивостей розчину, оскільки найчастіше температура в стовбурі свердловини перевищує цей діапазон.

Таннінові сполуки, передусім екстракти квебрахо, стали популярними дефлокулянтами для бурових розчинів, які застосовували для буріння більш високотемпературних свердловин. Ці «червоні бурові розчини», названі так через колір, що надається їм квебрахо, були більш стійкими як до температури, так і до механічних забруднень, але їхній діапазон ефективності також було перевершено, щойно збільшилися глибини буріння.

Широко використовувалися бурові системи на основі вапна, до складу яких входили або квебрахо, або лігносульфонат кальцію. Ці системи, однак, проявили нестабільність до впливу високих температур, що призводило до сильного гелеутворення або, так званого, «стрибка» в'язкості. Цей ефект може бути описаний як високотемпературне затвердіння вапняних бурових розчинів. Процес затвердіння є результатом реакції вапна та глини, каталізований високою температурою. У результаті реакції утворювався тоберморит - мінерал, що зазвичай зустрічається в портландцементі. Проблема різкого стрибка статичного напруження зсуву або гелеутворення може зустрічатися не тільки у вапняних системах, а й, наприклад, під час розбурювання цементної склянки звичайною глинистою суспензією.

Оброблений гіпсом і ферохром-лігносульфонатом буровий розчин широко використовували, як альтернативу вапняним системам, схильним до гелеутворення. Хоча гіпсові системи показали кращу термостабільність порівняно з вапняними розчинами, вони все ще були схильні до проблеми «стрибка» в'язкості у високотемпературних свердловинах.

Основним буровим розчином для буріння високотемпературних свердловин є лігносульфонатна система. Її рецептура, вочевидь, містить інші компоненти, як-от бентоніт, лігніти, регулятори рН тощо, проте ключовим компонентом підтримання реологічної стабільності є лігносульфонат. Основна відмінна риса цієї системи полягає в тому, що як дисперсійне середовище в ній виступає полівалентний розсіл. Існують численні

модифікації лігносульфонату, але переважними є ферохром і хром - лігносульфонати. Модифіковані лігносульфонати мають значно більшу температурну стабільність, ніж поліфосфати, і набагато ефективніше підтримують необхідні властивості розчину при підвищених температурах, ніж сполуки таніну. Однак, незважаючи на ці переваги, вони не мають достатньої стабільності для безпроблемної роботи в більш високих температурних діапазонах.

У загальному випадку до високотемпературного дефлокулянта можуть бути висунуті такі вимоги:

1. високотемпературний де флокулянт повинен бути термічно стійким при температурах, що зустрічаються під час буріння нафтових і газових свердловин;
2. ефективний, як дефлокулянт у заданому температурному діапазоні;
3. економічно ефективний;
4. безпечний і екологічно прийнятний.

Є експериментальні дані про те, що лігносульфонати не можуть залишатися значною мірою адсорбованими на частинках твердої фази в умовах високої температури. Наприклад, ступінь флокуляції обробленого лігносульфонатом бурового розчину в умовах низьких швидкостей зсуву зростала при нагріванні до 160 °С. При охолодженні лігносульфонат міг відтворити початкові реологічні властивості бурового розчину, тому можна зробити висновок, що флокуляція не була зумовлена термічною деградацією лігносульфонату. Ефект десорбції був ще більш детально пояснений роботою, в якій відображено, що вищі концентрації лігносульфонату можуть призводити до достатньої адсорбції дефлокулянта навіть за 160 °С. Ці результати узгоджуються із загальним правилом про те, що ступінь фізичної адсорбції зменшується при збільшенні температури.

На практиці недоцільно вказувати конкретну вибійну температуру, за якої той чи інший дефлокулянт – розріджувач стає неефективним, тому що температура ця залежить не тільки від конкретної модифікації

лігносульфонату, а й від таких чинників, як густина бурового розчину, концентрація твердої фази низької густини, тип твердої фази, а також вибурена порода і можливі домішки. В одному випадку лігносульфонатний розчин витримує температури до 232 °С, тоді як в іншому - деградує вже при 121 °С. Було досліджено термічний розклад кількох комерційних лігносульфонатів і виявлено, що під час їхнього випробування втрата стабільності розпочалася за температури 165,6 °С і прогресувала безперервно доти, доки не було помічено серйозне розкладення за температури 232 °С [97]. Досвід показав, що при перевищенні 177 °С має місце бути збільшене споживання лігносульфонату і утруднення в підтримці необхідних властивостей розчину. Негативний ефект посилюється, якщо необхідна густина бурового розчину перевищує 1797 кг/м³, і в разі, коли вибурена порода містить молоді глинисті породи. У зв'язку з цим актуалізується підбір специфічного дефлокулянта під конкретну систему бурового розчину.

Термічне старіння серйозно впливає на властивості обробленого дефлокулянтами бурового розчину. Воно має вирішальне значення для буріння геотермальних свердловин, в яких бентонітові суспензії піддаються гелеутворенню, а природні немодифіковані полімери можуть втратити свою стійкість. Термічне старіння згущує зразки бурового розчину і створює більш високе напруження зсуву, що фактично призводить до більш високих реологічних властивостей. Це можна пояснити тим, що підвищення температури сприяє розшаруванню частинок бентоніту, збільшується площа питомої поверхні і, отже, зростає опірність потоку. Слід мати на увазі, що розшарування частинок є процесом, у якому розмір частинок зменшується, а питома площа поверхні збільшується, відповідно під час термічного впливу зростає, зокрема, і пластична в'язкість.

Сухі частинки дефлокулянта перебувають в агрегованому стані. Коли частинки, наприклад, лігносульфонату, надходять у воду, окремі шари реагенту адсорбують її на своїх поверхнях, що призводить до збільшення відстані між шарами, а відтак - набрякання. Набухання відбувається

внаслідок двох різних процесів, а саме, внутрішньокристалічної та осмотичної гідратації. У разі внутрішньокристалічного набрякання катіони, що врівноважують заряд, схильні гідратуватися під час взаємодії з водою, тим самим змушуючи шари лігносульфонату розсуватися. У разі осмотичного набухання процес гідратації пояснюється необмеженою адсорбцією води через неврівноважену концентрацію іонів порової води та поверхневого шару дефлокулянта [106]. У цьому «розширеному» стані вплив швидкістю зсуву викликає розшарування частинок, тобто дисперсію. У результаті загальний об'єм частинок, кількість частинок і площа поверхні стають у багато разів більшими, ніж у вихідних сухих частинок. З цієї причини збільшується пластична в'язкість, багато в чому через велику кількість присутніх частинок твердої фази в системі. У свою чергу, за низької швидкості зсуву динамічна напруга зсуву, яка є показником притягання негативно заряджених шарів глини та формування флокульованої структури, зростає через збільшення площі поверхні. Отже, статична напруга зсуву, необхідна для ініціювання потоку рідини, що перебувала без руху протягом певного періоду часу, збільшується.

Варто зауважити, що утворення структури відбувається внаслідок роботи двох механізмів: перший - це електростатичне тяжіння між негативно зарядженою поверхнею та позитивно зарядженим краєм частинки, а другий - фронтальна та крайова взаємодія за умови довготривалої електростатичної двошарової відштовхувальної взаємодії.

Зазначимо, що ці два механізми можуть працювати разом. Коли сухі частинки бентоніту додають у досліджуваний розчин, пластинки швидко гідратуються та набухають. Отже, розшарування частинок відбудеться після докладання зсувних напружень до системи. У цьому стані доданий дефлокулянт адсорбуватиметься на краях заряджених пластин монтморилоніту та нейтралізує їхні позитивні заряди, пригнічуючи здатність шарів глини зв'язуватися разом.

1.6 Висновки до розділу 1. Мета та задачі досліджень

1. Використання модифікованих лігносульфонатів є економічно вигідним та екологічно виправданим способом стабілізації параметрів розчину навіть у складних термобаричних умовах.

2. Понижувачі в'язкості дають змогу контролювати процес. Замість того, щоб постійно розбавляти розчин водою (що дорого і неефективно), буровики додають невелику кількість реагенту, який повертає системі необхідну текучість, зберігаючи при цьому її густину та захисні властивості.

3. Тому метою магістерської роботи є аналіз вивчення впливу понижувачів в'язкості на реологічні параметри глинистих бурових розчинів на основі бентоніту, визначення фільтраційних і інгібуючих властивостей, для підвищення ефективності застосування глинистих бурових розчинів при бурінні свердловин в умовах Єлизаветівського родовища Західно-Машівської площі.

4. Для досягнення зазначеної мети поставлені такі задачі:

- Проаналізувати гірничо-геологічні умови Єлизаветівського родовища для проведення бурових робіт;

- Провести експериментальні дослідження у лабораторних умовах реологічних властивостей бурових розчинів;

- Навести результати отриманих досліджень;

- Впровадити підібрану рецептуру для буріння свердловин на Єлизаветівському родовищі.

РОЗДІЛ 3. РЕЗУЛЬТАТИ ЛАБАРАТОРНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ РЕОЛОГІЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ БУРОВОГО РОЗЧИНУ ТА ВПРОВАДЖЕННЯ ПІДБРАНОЇ РЕЦЕПТУРИ ДЛЯ БУРІННЯ СВЕРДЛОВИНИ НА ЄЛЕЗАВЕТІВСЬКОМУ РОДОВИЩІ

3.1 Методи досліджень. Методика вимірювань реологічних параметрів бурових розчинів

Обладнання для досліджень:

- ваги електронні;
- віскозиметр ВБР - 2;
- віскозиметр OFITE 800;
- верхньопривідна мішалка електронна Heidolph RZR 2051;

Порядок робіт:

1. При перемішуванні у високошвидкісній мішалці (10000 об/хв) до (1000±1) см³ води протягом інтервалу часу 60 с додають (0,5±0,01) г луґу, а також інші реагенти (глина, полімери, солі). Полімер слід додавати далеко від шпинделя крильчатки для мінімізації пилоутворення.

2. Після перемішування протягом (5,0±0,5) хв. Виймають контейнер із мішалки і скребуть його боки лопаткою для видалення полімеру, що прилип до стінок контейнера. Необхідно переконатися в тому, що весь полімер, який прилип до лопаточки, додано в розчин.

3. Встановлюють контейнер у мішалці і продовжують операцію перемішування. Може виникнути необхідність у видаленні контейнера з мішалки й очищенні його стінок від реагенту, що прилип до них, після завершення других 5 хв і через 10 хв. Повний час перемішування має становити (20 ± 1) хв.

4. Витримують розчин протягом (16±0,5) год. у герметизованому або закритому кришкою контейнері при кімнатній температурі або в пристрої, що підтримує постійну температуру 20 °С - 25 °С.

5. Після витримування перемішують розчин у мішалці протягом $(5,0 \pm 0,1)$ хв.

6. Наливають розчин у чашку віскозиметра, що поставляється разом з віскозиметром OFITE 800. Додають 2-3 краплі піногасника «Пента 465» (якщо є потреба у видаленні піни) і перемішують лопаткою, розбиваючи піну на поверхні. Показання на шкалі віскозиметра повинні зчитуватися при швидкості обертання ротора 600 об/хв. до досягнення постійного значення. Показання повинні зчитуватися при температурі випробовуваного розчину, що дорівнює (25 ± 3) °С.

3.2 Обладнання для дослідження реологічних властивостей бурових розчинів

3.2.1 Визначення умовної в'язкості за допомогою воронки ВБР-2

Віскозиметр ВБР - 2, зображений на рисунку 3.1, має такі параметри: постійна віскозиметра (час витікання 500 см^3 дистильованої води) при температурі (20 ± 5) °С - 15 с. Абсолютна похибка постійної віскозиметра - $\pm 0,5$. Діаметр отвору трубки віскозиметра - 5 мм. Довжина трубки віскозиметра 100 мм. Місткість при температурі 20 °С, воронки віскозиметра - 700 см^3 , кувалка мірного – 500 см^3 .



Рисунок 3.1 – Воронка ВБР-2

Методика визначення умовної в'язкості:

- тримаючи лійку у вертикальному положенні, закривають пальцем отвір зовні;
- наливають через сітку, у лійку перемішану пробу розчину до рівня сітки;
- прибирають палець від отвору і заміряють час закінчення 500 см^3 ;
- значення умовної в'язкості розраховують як середньоарифметичне з трьох послідовних вимірювань, відмінність між якими не повинна бути більше 2 секунд.

Після кожного використання віскозиметр промивають водою. Калібрування лійки ВБР - 2 здійснюють за часом витікання чистої прісної води ($15 \pm 0,5$) с при $21 \text{ }^\circ\text{C}$.

3.2.2 Ваги електронні Massa-K BK-600.1

Ваги лабораторні для вимірювання маси предметів, матеріалів, сипучих і рідких речовин (рисунок 3.2).



Рисунок 3.2 - Ваги електронні Massa-K BK-600.1

Загальні характеристики:

- рідкокристалічний індикатор з підсвічуванням;
- робота від вбудованого акумулятора;
- підрахунок сумарної маси товару;
- відсоткове зважування;
- рахунковий режим;
- інтерфейс RS-232 для зв'язку з PC;
- два види калібрування: лінійне та стандартне гирями класу F2.

Технічні характеристики:

- НМЗ (найбільша межа зважування) - 600 г.;
- дискретність - 0,02 г;
- калібрування - зовнішнє;
- розмір (діаметр) платформи - 120.

3.2.3 Віскозиметр OFITE 800

Восьмишвидкісний електронний віскозиметр Модель 800 сконструйований компанією OFI Testing Equipment, Inc, що володіє виключним правом на його виготовлення. Прилад широко використовується у всьому світі, як у польових, так і в лабораторних умовах для точного визначення реологічних властивостей флюїдів.

Віскозиметр OFITE Модель 800 дає змогу визначати характеристики течії нафт і бурових розчинів в одиницях напруження зсуву, швидкості зсуву, а також часу і температури за атмосферного тиску. Швидкості легко змінюються за допомогою спеціального перемикача, а величини напруги зсуву відображаються на лімбі, підсвіченому і збільшеному для зручності зчитування показників. Додатково, для нагрівання досліджуваного зразка, може використовуватися нагрівач склянки.

Для збереження постійної швидкості зсуву в умовах перепаду напруги і потоку бурового розчину, що змінюється, частота обертання (RPM, об/хв)

двигуна віскозиметра безперервно контролюється і автоматично налаштовується електронним імпульсним регулятором швидкості OFITE. Є можливість вибору більш високої швидкості перемішування, причому за допомогою спеціального перемикача частоту обертання можна змінювати не зупиняючи двигун. Прилад забезпечений електронним блоком керування механічним приводом, що надає в розпорядження інженерів з бурових розчинів дуже точний і універсальний інструмент (рисунок 3.3).

Технічні характеристики:

1. Геометрія інструмента: коаксіальний циліндр Куетта.
2. Точність утримування швидкості: 0,001 об/хв.
3. Швидкість обертання: 6 встановлених швидкостей (600, 300, 200, 100, 60, 30, 6, 3) об/хв.
4. Виведення даних: проста шкала.
5. Термостакан: нерж. сталь, 150 Ватт, максимально рекомендована температура 88°C.
6. Електроживлення: 97-250 Вольт АС, 50/60 Гц.
7. Габаритні розміри (см) ДхВхШ: 56,0 x 36,0 x 25,4.
8. Вага нетто (кг): 12,5.



Рисунок 3.3 – Віскозиметр OFITE 800

3.2.4 Верхньоприводна мішалка електронний Heidolph RZR 2051

Верхньопривідні мішалки призначені для перемішування, гомогенізації, приготування суспензій, вливання газів і рециркуляції речовин із високою в'язкістю. Великий вибір перемішувальних насадок дає змогу застосовувати мішалки для різних завдань у будь-якій лабораторії. На рисунку 3.4 показано мішалку із закріпленням на ній контейнером.

Технічні характеристики:

- Діапазон числа обертів: 50 - 2000 об/хв
- Максимальний об'єм для перемішування: 40 л
- Розширена цифрова індикація числа обертів і обертового моменту
- Діапазон в'язкості: до 10.000 мПа·с



Рисунок 3.4 - Верхньоприводна мішалка електронний Heidolph RZR 2051

3.2.5 Обладнання для визначення фільтрації бурового розчину та проведення дослідження

1. Засоби вимірювання:

- фільтр-прес OFITE низького тиску;
- секундомір;
- градуйований циліндр, місткістю, $(10,0 \pm 0,1)$ см³.

2. Проведення випробування.

Осередок фільтр-преса беруть догори дном (широким відкритим кінцем догори) і заповнюють його перемішаним буровим розчином, не доходячи до верхнього краю 0,25 дюйма (0,6 см). Потім накривають сухим паперовим фільтром і закривають кришкою; перевертають зібраний прилад вертикально і закріплюють у тримачі. Поміщають чистий сухий градуйований циліндр під вихідний отвір і відкривають впускний клапан. Створюють у фільтраційній камері тиск 100 фунтів/дюйм² (0,7 МПа) і фільтрують протягом 30 хвилин. Через 30 хвилин скидають тиск, закривають впускний клапан і вимірюють об'єм зібраного фільтрату в мілілітрах.



Рисунок 3.5 – Фільтр-прес настільний

Поглинання бурового розчину об'ємом 10-20 мл. за 30 хвилин у більшості випадків вважається допустимим. Настільний фільтр-прес сприяє вивченню фільтраційних характеристик бурових розчинів. Вивчення товщини, хімічного складу і консистенції кірки, що утворилася за певний період фільтраційного аналізу бурового розчину, завжди було першочерговим завданням дослідників бурових розчинів. Перераховані вище фактори безпосередньо залежать від типу і кількості твердих домішок та їхніх фізичних і хімічних взаємодій, на які, в свою чергу, впливають перепади тиску і температури.

Конструкція фільтр-преса низького тиску OFITE включає в себе корпус осередку для бурового розчину, вузла створення тиску і підстави з ситом і фільтрувальним папером. Розроблені для польового і лабораторного використання ці установки стали промисловим стандартом для фільтрування в умовах низького тиску, низької температури.

3.3 Результати експериментальних досліджень

Під час проведеної роботи було виконано низку експериментів з вимірювання фільтрації, умовної та пластичної в'язкості, динамічної і статичної напруги зсуву для глинистих бурових розчинів різної рецептури. Результат вимірювань можна спостерігати в таблицях нижче.

3. Результатом виконаної роботи є експериментально продемонстрована ефективність застосування реагентів-понижувачів в'язкості, а саме: ФХЛС та Desco. Перевагою є те, що всі реологічні параметри продемонстрували тенденцію до зменшення після застосування вищевказаних реагентів. Недоліком є фільтрація промивної рідини, виміряні значення якої не свідчать про якийсь вплив додавання понижувачів в'язкості.

4. Практичне застосування підібраної рецептури при бурінні свердловин на Єлизаветівському родовищі підтвердило теоретичні розрахунки. Впровадження дозволило: Успішно розкрити продуктивні горизонти; Зменшити ризик прихоплення інструменту завдяки високим змащувальним властивостям розчину; Забезпечити стабільність стінок свердловини, складених нестійкими глинистими породами; Отримати високі показники припливу газу після закінчення свердловин завдяки мінімальному скин-ефекту.

кислотної обробки отримано промисловий приплив газу дебітом 119,5 тис. м³/добу на штуцері 11,1 мм.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Білецький В. С. Основи нафтогазової справи / В. С. Білецький, В. М. Орловський, В. І. Дмитренко, А. М. Похилко. — Полтава: ПолтНТУ, Київ: ФОП Халіков Р. Х., 2017. — 312 с.
2. Білуха М.Т. Методологія наукових досліджень: підруч. / М.Т. Білуха. – К.: АБУ, 2009. – 480 с.
3. Бойко В. С. Тлумачно-термінологічний словник-довідник з нафти і газу: в 2 т. / В. С. Бойко, Р. В. Бойко. — К., 2004—2006.
4. Булатов А. І. Освоєння нафтових і газових свердловин / Булатов А. І., Качмар Ю. Д., Савенок О. В., Яремійчук Р. С. «. Наука і практика – Львів: Соплом, 2018. - 476 с.
5. Васильченко А.О. Завершення нафтогазових свердловин в Україні: сучасний стан і можливі напрями розвитку технології / А.О. Васильченко, М.А. Мислюк // Нафт. і газова пром-сть. – 2008. – № 5. – С. 13–15.
6. Васильченко А.О. Завершення нафтогазових свердловин в Україні: сучасний стан і можливі напрями розвитку технології / А.О. Васильченко, М.А. Мислюк // Нафт. і газова пром-сть. – 2008. – № 5. – С. 13–15.
7. Вижва С. А. Петрофізичні параметри нетрадиційних порід-колекторів Південного нафтогазового регіону / Вижва С. А, Михайлов, В. А., Онищук, Д. І., Онищук, І. І. (2013).. Геоінформатика, 3, 17-25.
8. Вижва С.А. Аналіз фільтраційно-ємнісних властивостей карбонатних порід карбону РуденківськоПролетарського регіону за результатами петрофізичних досліджень / Вижва С.А., Безродна, І.М., Козіонова, О.О. (2012).. Геоінформатика, 1, 17-25.
9. Возняк Л.С. Чисельні методи: Методичний посібник для студентів природничих спеціальностей / Л.С. Возняк, С.В. Шарин. – Івано-Франківськ: «Плай», 2001. – 64 с.

10. Гошовський С.В. Вторинне розкриття нафтогазових пластів та шляхи підвищення його ефективності // Нафт. і газова пром-сть. – 1999. – № 4. – С. 24–27.
11. Данильян О.Г. Методологія наукових досліджень: підручник / О.Г. Данильян, О.П. Дзьобань. – Х.: Право, 2019. – 368 с.
12. Коцкулич Я.С., Тищенко О.В. Закінчування свердловин. – К.: Інтерпрес ЛТД, 2004. – 366 с.
13. М.М. Оринчак //Розвідка і розробка нафтових і газових родовищ. – 2006. – № 2(22). – С. 24-26.
14. Мислюк М.А. До оцінки первинного розкриття продуктивних горизонтів на родовищах України / М.А. Мислюк, І.М. Ковбасюк, В.М. Стасенко, М.В. Гунда // Нафт. і газова пром-сть. – 2005. – № 6. – С. 17–19.
15. Мислюк М.А. До оцінки первинного розкриття продуктивних горизонтів на родовищах України / М.А. Мислюк, І.М. Ковбасюк, В.М. Стасенко, М.В. Гунда // Нафт. і газова пром-сть. – 2005. – № 6. – С. 17–19.
16. Мислюк М.А., Ковбасюк І.М., Стасенко В.М., Гунда М.В. До оцінки первинного розкриття продуктивних горизонтів на родовищах України // Нафтова і газова промисловість. –2005. – № 6. – С. 17-19.
17. Мислюк М.А., Рибчич І.Й., Яремійчук Р.С. Буріння свердловин: Довідник: У 5 т. – К.: Інтерпрес ЛТД, 2002. – Т. 2: Промивання свердловин. Відробка доліт. – 303 с
18. Мислюк М.А., Рибчич І.Й., Яремійчук Р.С. Буріння свердловин: Довідник: У 5 т. – К.: Інтерпрес ЛТД, 2002. – Т. 2: Промивання свердловин. Відробка доліт. – 303 с
19. НПАОП 11.1-1.16-23. Правила безпеки в нафтогазодобувній промисловості України
20. Промивальні рідини в бурінні: Підручник для студентів спеціальностей 184 «Гірництво» та 185 «Нафтогазова інженерія та

технології» / Є.А. Коровяка, Ю.Л. Винников, А.О. Ігнатов, О.В. Матяш, В.О. Расцветаєв; М-во освіти і науки України, Нац. техн. ун-т «Дніпровська політехніка», 4-те вид., доп. – Дніпро: Журфонд, 2023. – 420 с.

21. Світлицький В.М. Сучасні проблеми розкриття та збереження продуктивних характеристик пластів / В.М. Світлицький, О.О. Іванків, Є.В. Вішнікін // Нафт. і газова пром-сть. – 2006. – № 6. – С. 16–18.

22. СОУ 09.1-30019775-196:2012. Свердловини на нафту і газ. Попередження та ліквідація аварій при бурінні. ДК “Укргазвидобування”

23. СОУ 09.1-30019775-224:2013. Свердловини на нафту і газ. Профілактична робота з попередження виникнення флюїдопроявів, відкритих газових і нафтових фонтанів та аварій. Організація і методика проведення. ПАТ “Укргазвидобування”

24. СОУ 09.1-30019775-328-6:2020 Влаштування свердловини. Частина 6. Виклик припливу вуглеводнів.

25. СОУ 11.2 - 30019775 – 155:2009. Свердловини на нафту і газ. Високоінгібовані бурові розчини для буріння свердловин в складних гірничо-геологічних умовах ДДЗ. Технологія приготування. ДК “Укргазвидобування”

26. СОУ 11.2 - 30019775 – 157:2009. Свердловини на нафту та газ. Розчини тампонажні для високих температур. Компонентний склад. Технологія приготування. ДК “Укргазвидобування”

27. СОУ 11.2- 30019775 –144:2008. Свердловини на нафту і газ. Промивальні рідини для буріння в розрізах з АНПТ, перфорації та консервації свердловин. Блокуючі рідини для вторинного розкриття продуктивних пластів. Технологія приготування. ДК “Укргазвидобування”

28. СОУ 11.2-30019775-105:2007. Свердловини на нафту і газ. Попередження порушення стійкості стінок ствола при бурінні. ДК “Укргазвидобування”.

29. СОУ 11.2-30019775-176:2010. Свердловини на нафту і газ. Високоінгібовані бурові розчини для буріння свердловин в складних гірничо – геологічних умовах ДДЗ. ДК “Укргазвидобування”

30. СТП 320.00158764.067-2003. Інструкція по закінченню свердловин бурінням. ДК “Укргазвидобування”
31. Тесленко В.М. Механізм деструкції водорозчинних ефірів целюлози та шляхи її уповільнення інгібіторами / Тесленко В.М., Тимохін І.М., Русаєв А.А., Колесникова Т.І. // Геологія, геофізика та розробка нафтових і газових родовищ. - 2000. - № 12. - С. 44-49.
32. Choo K.Y., Bai K., Effects of bentonite concentration and solution pH on the rheological properties and long-term stabilities of bentonite suspensions. // Appl. Clay Sci. – 2015 – № 108, P. 182–190
33. Darley H.C.H., Gray G. R. Composition and Properties of Drilling and Completion Fluids. // Gulf Professional Publishing – 2011.
34. Denton R.M., Lockstedt A.W., Rock bit with grease composition utilizing polarized graphite. // US Patent 7 121 365, assigned to Smith International, Inc., Houston, TX – 2006.
35. Eoff L.S., Reddy B.R., Wilson J.M. Compositions for and methods of stabilizing subterranean formations containing clays. // US Patent 7 091 159, assigned to Halliburton Energy Services, Inc., Duncan, OK – 2006.
36. Heller H., Keren R. Rheology of Na-rich montmorillonite suspension as affected by electrolyte concentration and shear rate. // Clay Clay Miner. – 2001 – №49, P. 286–291.
37. Huber J., Plank J., Heidlas J., Keilhofer G., Lange P., Additive for drilling fluids. // US Patent 7 576 039, assigned to BASF Construction Polymers GmbH, Trostberg, DE – 2009.
38. Kippie D.P., Gatlin L.W. Shale inhibition additive for oil/gas down hole fluids and methods for making and using same. // US Patent 7 566 686, assigned to Clearwater International, LLC, Houston, TX – 2009.
39. Moajil A.M.A., Nasr-El-Din H.A., Al-Yami A.S., Al-Aamri A.D., Al-Agil A.K. Removal of filter cake formed by manganese tetraoxide-based drilling fluids. // SPE International Symposium and Exhibition on Formation Damage Control, Society of Petroleum Engineers, Lafayette, Louisiana – 2008.

40. Qamar S.Z. Design and Manufacture of Swell Packers: Influence of Material Behavior // Materials and Manufacturing Processes. 2012. P. 721.
41. Saasen A., Hoset H., Rostad E.J., Fjogstad A., Aunan O., Westgard E. Application of ilmenite as weight material in water based and oil based drilling fluids. // Annual SPE Technical Conference, New Orleans, LA – 2001.
42. Wang Z.H. Design and New Product Development of Drilling Fluid chemicals. // Northwest University Press – 2006 – P.12.