

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 Гірництво та нафтогазові технології  
Освітня програма Буріння нафтових і газових свердловин

**ЗАТВЕРДЖУЮ**

Гарант освітньої програми  
геології

Харченко М.О.

«20» 01 2026 року

Завідувач кафедри буріння та

Винников Ю.Л.

«20» 01 2026 року

**КВАЛІФІКАЦІЙНА РОБОТА**

на тему Вплив хімічної природи емульгатора на властивості гідрофобно-емульсійних бурових розчинів

**Пояснювальна записка**

Керівник

Д.т.н., професор

кафедри буріння та геології

Винников Ю.Л.

посада, наук. ступінь, ПІБ

Винников

підпис, дата

Виконавець роботи

студент група 601-НБ

Шарана Владислав Володимирович

студент, ПІБ

Шарана

підпис, дата,

Консультант за 1 розділом

к.т.н., доцент кафедри буріння та геології

А.М. Ягольник

посада, наук. ступінь, ПІБ, підпис

Консультант за 2 розділом

к.т.н., доцент кафедри буріння та геології

М.О. Харченко

посада, наук. ступінь, ПІБ, підпис

Консультант за 3 розділом

к.т.н., доцент кафедри буріння та геології

М.О. Харченко

посада, наук. ступінь, ПІБ, підпис

Дата захисту 21.01.2026р.

Полтава, 2026

Національний університет  
«Полтавська політехніка імені Юрія Кондратюка»

Навчально-науковий інститут:  
Кафедра:  
Освітньо-кваліфікаційний рівень:  
Спеціальність:  
Освітня програма:

Нафти і газу  
Буріння та геології  
Магістр  
185 Нафтогазова інженерія та технології  
Буріння нафтових і газових свердловин

**ЗАТВЕРДЖУЮ**

Завідувач кафедри буріння та геології  
Винников Ю.Л.

« 3 » 09 В.В.В. 2025 року

**ЗАВДАННЯ**  
НА КВАЛІФІКАЦІЙНУ РОБОТУ СТУДЕНТА

**Шарапа Владислав Володимирович**

(прізвище, ім'я, по батькові)

1. Тема роботи Вплив хімічної природи емульгатора на властивості гідрофобно-емульсійних бурових розчинів

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 № 1015-ФР

3. Строк подання студентом роботи 21-01-2026р.

4. Вихідні дані до роботи

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

2. Проекти на влаштування свердловин (за необхідності).

3. Геологічні звіти за профілем роботи (за необхідності)

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

Анотація

Вступ

1. Аналітичний огляд літературних джерел та сучасного стану досліджуваної проблеми

2. Обґрунтування об'єкта дослідження, вихідних даних та методів розв'язання поставлених задач.

3. Дослідження, розрахунки та експериментальне обґрунтування прийнятих технічних рішень.

Загальні висновки по роботі

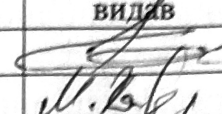
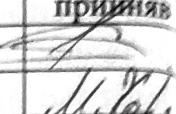
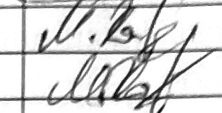
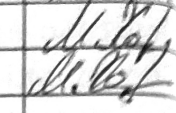
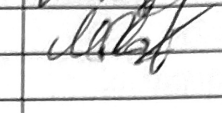
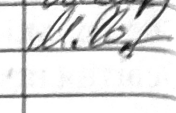
Список використаних джерел

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	Лисоник Р.М., к.т.н., доц.		
2	Ларичко М.Д., к.т.н., доц.		
3	Ларичко М.Д., к.т.н., доц.		

8. Дата видачі завдання 3.09.2025р.

**КАЛЕНДАРНИЙ ПЛАН**

№ з/п	Етапи підготовки	Термін виконання
1	Аналіз літературних джерел та сучасного стану проблеми	13.10.2025 02.11.2025
2	Формування мети, задач, обґрунтування об'єкта і 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, формування висновків	29.12.2025 05.01.2026
5	Оформлення та узгодження 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

 Шарапа В.В.  
(підпис) (прізвище та ініціали)

Керівник роботи

 Ларичко М.Д.  
(підпис) (прізвище та ініціали)

## АНОТАЦІЯ

Шарапа Владислав Володимирович. Вплив хімічної природи емульгатора на властивості гідрофобно-емульсійних бурових розчинів: кваліфікаційна магістерська робота. – Полтава: Національний університет «Полтавська політехніка імені Юрія Кондратюка», 2026.

Магістерська робота присвячена дослідженню впливу хімічної природи емульгаторів на фізико-хімічні та технологічні властивості гідрофобно-емульсійних бурових розчинів, що застосовуються при бурінні нафтових і газових свердловин.

У першому розділі виконано аналітичний огляд літературних джерел, у якому розглянуто бурові розчини на вуглеводневій основі, основні поняття теорії емульсій, механізми утворення та стабілізації зворотних емульсій. Проаналізовано функції емульгаторів у складі гідрофобно-емульсійних бурових розчинів та наведено класифікацію поверхнево-активних речовин, що використовуються для їх отримання і стабілізації.

У другому розділі наведено методика проведення експериментальних досліджень та опис лабораторного обладнання. Розроблено методики приготування модельних бурових розчинів, визначення електростабільності, реологічних характеристик, фільтраційних властивостей та густини гідрофобно-емульсійних систем.

Третій розділ присвячено аналізу результатів експериментальних досліджень впливу емульгаторів різної хімічної природи (похідних жирних кислот та етаноламінів) на властивості гідрофобно-емульсійних бурових розчинів. Досліджено вплив умов синтезу емульгатора типу DcD на електростабільність, реологічні та фільтраційні показники розчинів.

**Ключові слова:** бурові розчини, гідрофобно-емульсійний буровий розчин, емульгатор, поверхнево-активні речовини, електростабільність, реологічні властивості.

## ABSTRACT

Sharapa Vladyslav Volodymyrovych. Influence of the Chemical Nature of an Emulsifier on the Properties of Hydrophobic Emulsion Drilling Fluids: qualifying master's thesis. – Poltava: National University “Yuri Kondratyuk Poltava Polytechnic”, 2026.

The master's thesis is devoted to the study of the influence of the chemical nature of emulsifiers on the physicochemical and technological properties of hydrophobic emulsion drilling fluids used in oil and gas well drilling.

The first chapter presents an analytical review of the literature, which considers hydrocarbon-based drilling fluids, the basic concepts of emulsion theory, and the mechanisms of formation and stabilization of inverse emulsions. The functions of emulsifiers in hydrophobic emulsion drilling fluids are analyzed, and a classification of surfactants used for their production and stabilization is provided.

The second chapter describes the methodology of experimental studies and the laboratory equipment used. Methods for preparing model drilling fluids and for determining electrical stability, rheological characteristics, filtration properties, and density of hydrophobic emulsion systems are developed.

The third chapter is devoted to the analysis of experimental results on the influence of emulsifiers of different chemical nature (fatty acid derivatives and ethanolamines) on the properties of hydrophobic emulsion drilling fluids. The effect of synthesis conditions of a DcD-type emulsifier on the electrical stability, rheological, and filtration parameters of the fluids is investigated.

**Keywords:** drilling fluids, hydrophobic emulsion drilling fluid, emulsifier, surfactants, electrical stability, rheological properties.

## ЗМІСТ

ВСТУП.....	5
РОЗДІЛ 1. АНАЛІЗ СУЧАСНОГО СТАНУ ПИТАННЯ. МЕТА ТА ЗАДАЧІ ДОСЛІДЖЕННЯ.....	8
1.1 Бурові розчини на вуглеводневій основі.....	9
1.2 Загальні поняття про емульсії, гідрофобно-емульсійні бурові розчини.....	14
1.3 Функції емульгатора в складі розчину на вуглеводневій основі, емульгування .....	15
1.4 Класифікація поверхнево-активних речовин, що використовуються для отримання і стабілізації зворотніх емульсій.....	24
1.5 Висновки до розділу 1. Мета та задачі дослідження.....	29
РОЗДІЛ 2. МЕТОДИКА ПРОВЕДЕННЯ ДОСЛІДЖЕНЬ І ОБЛАДНАННЯ.....	32
2.1 Методика приготування модельного бурового розчину.....	32
2.2 Методика досліджень електростабільності розчину на вуглеводневій основі.....	33
2.3 Методика вимірювання реологічних характеристик.....	35
2.4 Методика вимірювання фільтрації бурового розчину.....	36
2.5 Методика вимірювання густини бурового розчину.....	37
2.6 Висновки до розділу 2.....	39
РОЗДІЛ 3. РЕЗУЛЬТАТИ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ.....	41
3.1 Вплив хімічної природи емульгаторів ряду похідних жирних кислот і етаноламінів на властивості гідрофобно-емульсійний буровий розчин.....	41
3.2 Вплив умов синтезу емульгатора DcD на властивості гідрофобно-емульсійних бурових розчинів.....	49
3.3 Висновки до розділу 3.....	55
ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ.....	56
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	58

## ВСТУП

**Актуальність теми.** Освоєння нових нафтогазових родовищ, що характеризуються складними геолого-технічними та природно-кліматичними умовами, висуває все більш високі вимоги до ефективності проведення бурових робіт в цілому і до використовуваних при цьому бурових розчинів, зокрема. У зв'язку з чим, у вітчизняній та зарубіжній практиці все більш широке поширення при бурінні і особливо при закінчуванні свердловин отримують розчини на вуглеводневій основі (РВО).

**Метою магістерської роботи** є дослідження впливу хімічної природи емульгатора на властивості гідрофобно-емульсійних бурових розчинів в залежності від складу емульгаторів, їх концентрації, умов їх синтезу, класів реагуючих речовин для їх отримання.

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

- провести аналіз літературних джерел щодо бурових розчинів на вуглеводневій основі;
- окреслити загальні поняття про емульсії, гідрофобно-емульсійні бурові розчини та навести функції емульгатора в складі розчину на вуглеводневій основі;
- проаналізувати класифікацію поверхнево-активних речовин, що використовуються для отримання і стабілізації зворотніх емульсій;
- провести детальне вивчення методики приготування модельного бурового розчину та проведення досліджень із визначення електростабільності розчину на вуглеводневій основі, вимірювання реологічних характеристик, вимірювання фільтрації бурового розчину, вимірювання густини бурового розчину;
- проаналізувати результати експериментальних досліджень щодо впливу хімічної природи емульгаторів ряду похідних жирних кислот і етаноламінів на властивості гідрофобно-емульсійний буровий розчин та впливу умов синтезу емульгатора DcD на властивості гідрофобно-емульсійних бурових розчинів;
- зробити відповідні висновки.

**Об'єктом дослідження** взаємодія гідрофобно-емульсійних бурових розчинів, стабілізованих емульгаторами, які є продуктами реакції жирних кислот талового масла і моноетаноламіну, діетаноламіну, триетаноламіну, поліетиленполіаміну з продуктами руйнування гірських порід у свердловині.

**Предмет дослідження** – властивості гідрофобно-емульсійних бурових розчинів.

**Методи дослідження:** аналітичні і інструментальні методи; аналіз інформаційних джерел; синтез; абстрагування; узагальнення; пояснення; класифікація; моделювання; експериментальні дослідження.

**Наукова новизна отриманих результатів** – отримано нові дослідні дані властивостей бурових розчинів на вуглеводневій основі, стабілізованих емульгаторами, які є продуктами реакції жирних кислот талового масла і похідних амінів; доведено, що гідрофобно-емульсійні бурові розчини, стабілізовані досліджуваними емульгаторами, мають максимум електростабільності, причому цей пік електростабільності сильно залежить від проведення реакції амідування; встановлено, що для більшості зразків, включаючи промисловий емульгатор, присутність у своєму складі вапна призводить до погіршення реологічних властивостей, ослаблення агрегативної стійкості емульсії.

**Практичне значення роботи** полягає в тому, що отримані автором у процесі експериментальних досліджень стабільності модельного бурового розчину, його фільтраційних і структурно-механічних властивостей з метою виявлення закономірностей між цими властивостями і хімічною природою емульгатора, температурою і часом його синтезу.

**Методи дослідження:** аналіз наукових джерел; порівняльний аналіз; системний підхід; узагальнення; класифікація; техніко-економічне оцінювання; аналіз виробничого досвіду.

**Структура і обсяг роботи.** Магістерська робота складається зі вступу, трьох розділів, висновків та списку використаних джерел. Вона викладена на 60

сторінках, у тому числі 56 сторінок основного тексту, 18 рисунків, 3 таблиць, 4 сторінок списку використаних джерел (63 найменування).

Магістерська робота виконана у Навчально-науковому інституті нафти і газу Національного університету «Полтавська політехніка імені Юрія Кондратюка» в 2025 році під керівництвом викладача д.т.н., проф. Винникова Ю.Л.

## **РОЗДІЛ 1. АНАЛІЗ СУЧАСНОГО СТАНУ ПИТАННЯ. МЕТА ТА ЗАДАЧІ ДОСЛІДЖЕННЯ**

Ряд незаперечних переваг РВО перед розчинами на водній основі сприяє все більш широкому їх впровадженню в технологію буріння нафтових і газових свердловин. До таких переваг в першу чергу відносяться: інертність до розбурюваної гірської породи, відсутність впливу на колекторські властивості продуктивних пластів, високі триботехнічні властивості і термостабільність. Крім цього, РВО легко обважуються в широкому діапазоні густин, стійкі до забруднень і легко очищаються від шламу, що робить можливим їх багаторазове застосування. Незважаючи на більш високу вартість в порівнянні з БР на водній основі, РВО надзвичайно ефективні при проходці нестійких хомогенних порід, при розкритті заглинених продуктивних пластів з низькою проникністю, при бурінні свердловин зі складними профілями і протяжними горизонтальними ділянками, а також при бурінні в умовах високих позитивних і негативних вибієних температур.

Ключовим компонентом РВО є емульгатор. У складі бурового розчину він виконує основну функцію – робить можливим тривале існування емульсії як гетерогенної системи, тобто забезпечує її агрегативну стійкість. Крім цього, емульгатор прямо або опосередковано впливає на весь комплекс технологічних властивостей РВО, в першу чергу на їх реологічні та фільтраційні показники. Управління властивостями бурового розчину неможливе без розуміння взаємозв'язку між хімічною будовою стабілізатора емульсії та параметрами бурового розчину.

В даний час асортимент і тоннаж вітчизняних і хімічних реагентів для отримання і регулювання властивостей зворотних емульсій невеликий і не задовольняє все зростаючі потреби в такого роду продуктах, у зв'язку з чим ведуться роботи по розробці нових типів емульгаторів, їх адаптація під умови буріння, впровадження у виробництво.

## 1.1 Бурові розчини на вуглеводневій основі

Відомо, що бурові розчини на водній основі мають ряд властивостей, які можуть негативно впливати на якість розкриття продуктивних пластів, стійкість стінок свердловин у теригенних відкладах, а також викликати розчинення сульфатно-галоїдних порід. У зв'язку з цим, починаючи з 20-х років минулого століття і до теперішнього часу ведуться розробки і безперервні поліпшення систем, в яких дисперсійне середовище являє собою неполярну рідину: нафта, дизельне паливо, мінеральні масла і т.д. Дані типи розчинів отримали назву розчинів на вуглеводневій основі (РВО) [1,2].

Вперше у вітчизняній історії РВО були застосовані в 1955 році з ініціативи професора К.Ф. Жигача. До рецептури першого вітчизняного РВО входили: дизельне паливо (дисперсійне середовище), бітум високоокислений (дисперсна фаза), парафін окислений і гідроксид натрію. Використання в якості основи бурового розчину вуглеводневої фази призвело до появи наступних типів розчинів:

- Вапняно-бітумний буровий розчин (ВБР);
- Інвертно-емульсійні розчини (ІЕР);
- Висококонцентрований інвертний емульсійний розчин;

Найбільшу увагу на сьогоднішній момент отримали ІЕР. За умовами застосування в бурінні і властивостями вони дуже близькі до розчинів на вуглеводневій основі, проте за рахунок вмісту в їх складі великої кількості води – стають значно дешевшими. Основним недоліком ІЕР у порівнянні з РВО є його оборотність при сильному зростанні твердої фази [3,4].

З плином часу склад РВО зазнав колосальних змін: в якості структуроутворювача стали застосовувати органічну глину, дисперсною фазою є водні розчини ( $\text{CaCl}_2$  наприклад), в ІЕР для створення стабільних емульсій почали застосовувати поверхнево-активні речовини.

В даний час 16% всього обсягу буріння забезпечується буровими розчинами, основним компонентом яких є вуглеводнева рідина.

Використання РВО в якості бурового розчину позбавляє від багатьох проблем, що виникають в процесі проходки свердловини, разом з тим їх використання ставить перед інженерами нові завдання. Структурно, переваги і недоліки бурових промивних рідин на вуглеводневій основі представлені в таблиці 1.1.

Таблиця 1.1 – Переваги і недоліки РВО над буровим розчинами на водній основі

Переваги	Недоліки
Має високу стабільність у часі (є можливість тривалого зберігання та багаторазового використання)	Дефіцит компонентів для його приготування
Інертність щодо глин і солей	Висока вартість
Мають тонку фільтраційну кірку	Складність очищення від шламу
Висока термостійкість (до 220 °С)	Складність проведення електрометричних робіт
Хороші антикорозійні та триботехнічні властивості	Пожежонебезпека
Можливість обваження з використання будь-яких стандартних обважнювачів	Екологічна шкідливість
Відсутність води у фільтраті	Потрібне використання спеціальних миючих буферів для РВО
Відсутність шкідливого впливу фільтрату на продуктивні нафтові горизонти	Важко видаляються з бурового інструменту та обладнання
При колонковому бурінні зберігається природна водонасиченість і проникність керну	

Повсюдне використання РВО обмежується його дорожнечою: стартова вартість приготування і заміщення глинистого розчину не окупається отримуваними в ході експлуатації дебітами. Розвиток обладнання нафтогазового профілю, вдосконалення технологій буріння: застосування буріння на депресії, послідовне декількох схожих секцій поспіль на декількох свердловинах – з точки зору окупності, виводять застосування РВО в якості промивної рідини на один рівень з водними системами безглинистими системами.

На сьогоднішній день всі основні нафтосервісні компанії, що надають послуги з сервісного супроводу бурових розчинів, мають у своєму запасі кілька різновидів систем бурових розчинів, основним компонентом якого є вуглеводнева рідина. У таблиці 1.2 представлені найбільші компанії, що надають послуги з бурових розчинів на українському ринку та їх системи РВО.

Таблиця 1.2 – Нафтосервісні компанії України і пропоновані ними РВО

Назва нафтосервісної компанії	Запропоновані на ринок системи РВО
Schlumberger	Megadril, Rheliant plus, Envirovert, Versadril/versaclean
Філія «Халлібуртон Інтернешнл Інк»	Intergrade, Enviromul
ТОВ «УБС»	Undril
АТ «Бейкер Хьюз» (Baker Hughes)	Carbo-drill
«НК «Газінвестпроект»	Atren SAFE-R, Емулькарб Д, Емулькарб М, Емулькарб ЕКО
ТОВ «Геосинтез»	Ewo drill

Компанія «Газінвестпроект» [5] розробила цілу серію інвертно-емульсійних бурових розчинів. В якості вуглеводневої основи в них використовується дизельне паливо («Емулькарб Д»), мінеральне або гідравлічне масло («Емулькарб М»), складний ефір, походження якого не розкривається («Емулькарб ЕКО»).

Системи «Versaclean» і «Megadril» є буровими розчинами на вуглеводневій основі, розробленими компанією «M-I SWACO» і застосовуються в Україні [6]. Єдиною відмінністю двох даних систем одна від одної є те, що в системі «Megadril» використовується мінеральне масло високої очистки, а в системі «Versaclean» використовується дизельне паливо в якості зовнішньої безперервної фази (дисперсійного середовища). Основною дисперсною фазою є вода, мінералізована хлоридом кальцію.

Дані системи мають термостійкість при бурінні горизонтальних свердловин великої протяжності. Елементи, що входять до їх складу, забезпечують захист від кислих газів, таких як CO<sub>2</sub> і H<sub>2</sub>S, захист від корозії.

«Enviromul», «InvermuL» - системи РВО, розроблені компанією «Халлібуртон Інтернешнл Інк» [7] активно застосовуються на родовищах ДДЗ. Базова рідина першої - мінеральне масло високої очистки, другої – дизельне паливо. До складу цих систем входять: суміш окисленого талового масла і поліамінованої жирної кислоти EZ-MUL (емульгатор 1-го роду), органофільна глина (загущувач), органофільний леонардит, асфальти (знижувачі фільтрації), дисперсія рідкого лецитину Driltreat (змочувальний агент – гідрофобізатор). Для збільшення реологічних характеристик використовується модифікована жирна кислота RM-63.

Система бурового розчину «Enviromul» має виняткові інгібуючі та фільтраційні властивості, що дозволяють знизити ймовірність ускладнень, викликаних осипами та обвалами стінок свердловини. Мінеральне масло забезпечує зниження крутного моменту і сил тертя, що виникають при бурінні свердловин з великими відходами забою від вертикалі. Розкриття продуктивних горизонтів на емульсійному розчині збільшує продуктивність пласта, за рахунок збереження природної проникності приствольної зони колектора.

Також необхідно детальніше зупинитися на розчинах на синтетичній основі, біорозкладних в умовах суші і моря. У цих системах в якості вуглеводневої фази використовуються синтетичні продукти, що отримуються або з рослинної сировини, або з синтетичних вуглеводнів. Зберігаючи всі переваги вуглеводневих систем, вони можуть скидатися в море без шкоди для морської фауни. Вважається, що ці розчини повністю безпечні з точки зору екології, можуть використовуватися в широкому діапазоні температур і геолого-технічних умов, мають хорошу утримуючу і транспортуючу здатність.

Необхідно відзначити, що застосування нових високотехнологічних бурових розчинів на вуглеводневій основі дозволяє реалізовувати унікальні проекти вітчизняних і зарубіжних компаній, де здійснюється буріння свердловин з великою протяжністю горизонтальної ділянки.

Одним з таких проектів є «Старо-Вірівська-1», де компанія «Укргазвидобування» побила власний рекорд буріння свердловин, пробуривши на родовищі свердловину протяжністю 6700 м (довжина горизонтальної ділянки 1500 м). Буріння із застосуванням розчинів на синтетичній основі дозволяє здійснювати споруджування таких складних свердловин.

Таким чином, застосування розчинів на вуглеводневій основі – найбільш ефективний метод, що забезпечує прокладку горизонтальних і похило-скерованих свердловин у складних гірничо-геологічних умовах. З огляду на той факт, що найбільші нерозвідані запаси вуглеводневої сировини знаходяться на морських акваторіях, можна з упевненістю стверджувати, що «майбутнє» за інвертно-емульсійними розчинами, незважаючи на їх високу собівартість.

Ключовим компонентом РВО є емульгатор. У складі бурового розчину він виконує основну функцію – робить можливим тривале існування емульсії як гетерогенної системи, тобто забезпечує її агрегативну стійкість. При цьому роль емульгатора не зводиться тільки до зниження міжфазного натягу на межі: вода – неполярна рідина, важливим фактором також є міцність створюваного емульгатором на поверхні глобул адсорбційного шару та інших надмолекулярних структур, що формують так званий «структурно-механічний бар'єр». Крім цього, емульгатор прямо або опосередковано впливає на весь комплекс технологічних властивостей РВО: реологію, фільтрацію, глиноємність тощо. Таким чином, ефективність емульсії багато в чому визначається природою використовуваного емульгатора. Створення нових емульгаторів і рецептур гідрофобно-емульсійних бурових розчинів, управління їх властивостями неможливе без розуміння взаємозв'язку між

хімічною будовою стабілізатора емульсії і параметрами бурового розчину [9,10].

## **1.2 Загальні поняття про емульсії, гідрофобно-емульсійні бурові розчини**

Емульсії являють собою термодинамічні нестійкі дисперсні системи, утворені двома (або більше) взаємонерозчинними або слаборозчинними одна в одній рідинами.

При цьому рідина, яка є безперервною в емульсії, називається дисперсійним середовищем (зовнішнім), а диспергована рідина – дисперсною (внутрішньою) фазою. Якщо дисперсійне середовище в емульсії представлене полярною рідиною, то така емульсія називається прямою або емульсією I роду – масло у воді (м/в). Якщо ж дисперсійне середовище представлене неполярною або малополярною рідиною, яка, як правило, називається маслом, то емульсія називається зворотною або емульсією II роду – вода в маслі (в/м) [11].

Для забезпечення заданого типу емульсії слід дотримуватися і порядку введення фаз. Рідина, що представляє в емульсії дисперсну фазу, повинна вводитися в рідину, що представляє дисперсійне середовище. Цей же спосіб використовується для обернення фаз емульсії. У цьому випадку емульсію вводять при інтенсивному перемішуванні в рідину, яка повинна стати дисперсійним середовищем. Так, для перетворення емульсії М/В в В/М, її при інтенсивному перемішуванні невеликими порціями вводять в вуглеводневе середовище [12].

У бурінні, в якості бурового розчину найбільшу увагу отримали емульсії типу В/М, які називаються гідрофобно-емульсійними буровими розчинами (ГЕБР). Розчини такого типу в своєму складі можуть містити до 50 і більше відсотків води. Вода міститься у вигляді найдрібніших крапель, рівномірно диспергованих у зовнішньому вуглеводневому середовищі. Краплі води

утримуються у зваженому стані і не зливаються одна з одною завдяки дії поверхнево-активних речовин (ПАР) [13].

При змішуванні вуглеводневої і водної фази відбувається збільшення площі контакту між поверхнями цих фаз. Присутність величезної кількості крапель в емульсії призводить до збільшення в'язкості рідини. При цьому дія крапель подібна до дії дрібнодисперсної твердої фази, доданої в розчин на водній основі і підвищує його пластичну в'язкість. Чим менший розмір крапель, тим вища стійкість емульсії, оскільки великі краплі зливаються одна з одною набагато легше, ніж дрібні. В результаті утворення дрібних однорідних крапель збільшуються в'язкість і статична напруга зсуву, що підвищує здатність рідини утримувати обважнюючий матеріал у зваженому стані і знижує її фільтрацію через глинисту кірку.

В результаті збільшення вмісту води (внутрішньої фази) в інвертній емульсії:

1. Збільшується розмір крапель води;
2. Підвищується ймовірність злипання крапель;
3. Підвищується пластична в'язкість емульсії;
4. Збільшується потреба в емульгаторі, необхідному для створення стійкої емульсії;
5. Знижується стійкість емульсії.

### **1.3 Функції емульгатора в складі розчину на вуглеводневій основі, емульгування**

Емульгатори – група речовин різної хімічної природи, які призначені для створення рівномірних емульсій. Дані речовини мають гідрофільну «голову» («гідро»-вода, «філ»-любити) і гідрофобний («гідро»- вода, «фоб»-боязнь) «хвіст». Емульгатор взаємодіє і з водною, і масляною складовою: при попаданні молекули емульгатора в емульсію гідрофільна частина молекули

занурюється у воду, а ліпофільна (гідрофобна) – в олію, тим самим зменшуючи

поверхневий натяг на межі двох фаз, виступаючи в ролі буфера. Будова молекули емульгатора і схема взаємодії з фазою і середовищем представлена на рисунку 1.1.

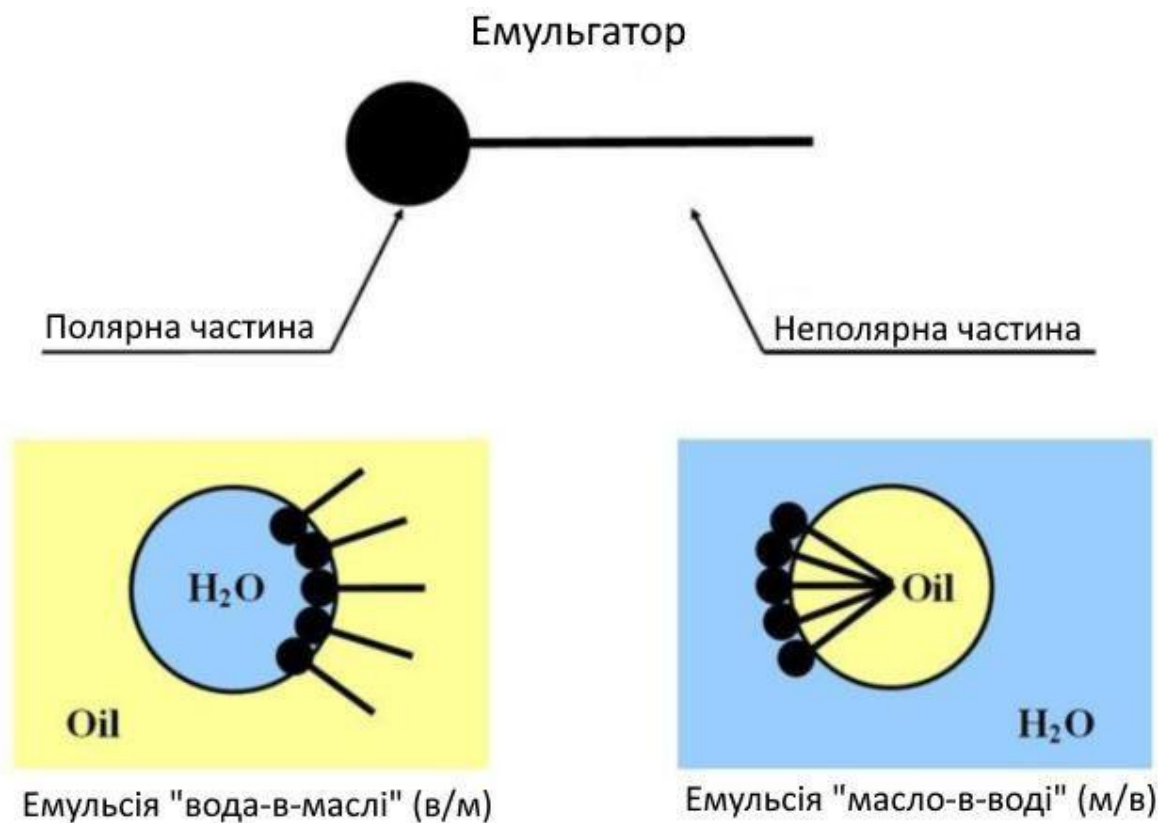


Рисунок 1.1 – будова молекули емульгатора і схема взаємодії із фазою і середовищем

Основне призначення емульгатора – запобігання коалесценції (об'єднання) крапельок води і стабілізація емульсії, також знижує реологічні параметри, показник фільтрації. Для емульгування води і масла, необхідна певна концентрація емульгатора і механічний вплив (диспергування). При механічному впливі емульгатори створюють безперервну оболонку навколо водяних / масляних крапель і дозволяють таким чином змішатися двом фазам в емульсію. Одна фаза стає дисперсним середовищем, а друга носить назву дисперсної фази.

Емульгуюча здатність ПАР може бути охарактеризована гідрофільно-ліпофільним балансом (ГЛБ). Якщо емульгатор у воді розчиняється краще, ніж в олії, то, як правило, отримана емульсія стає В/М, краща розчинність у неполярній рідині призводить до отримання емульсії типу М/В (Правило Банкрофта). Необхідне число ГЛБ для отримання кожного з типів емульгатора-стабілізатора ГЕБР представлена на рисунку 1.2.



Рисунок 1.2 – Гідрофільно-ліпофільний баланс: співвідношення значень і типів поверхнево активних речовин.

Одним з основних завдань при створенні розчинів на вуглеводневій основі є емульгування однієї фази в об'ємі іншої. У процесі емульгування дисперсної фази в дисперсійному середовищі одночасно протікають два діаметрально протилежних процеси: диспергування і коалесценція. Якщо баланс процесу зміщений у бік диспергування, утворюється емульсія. При цьому енергія, що підводиться для емульгування, виконує корисну роботу.

Процес емульгування може розглядатися як двостадійний. На першій стадії в результаті механічного впливу виникає одночасно як емульсія М/В, так і В/М. На другій – відбувається стабілізація одного з типів емульсій залежно від властивостей емульгатора, присутнього в системі. Вважається, що тип утворюваної емульсії залежить від умов вибіркового змочування в процесі емульгування і природи емульгатора (рисунок 1.2).

Час приготування РВО істотно впливає на властивості емульсії. У початковий період перемішування рівновага зміщується в бік диспергування, але з часом він переходить в рівноважний процес, і подальше перемішування

емульсії не призводить до зміни властивостей, крім того температура емульсії при тривалому інтенсивному перемішуванні може зрости, що призведе до зміни в'язкості системи і адсорбції емульгатора в буровому розчині.

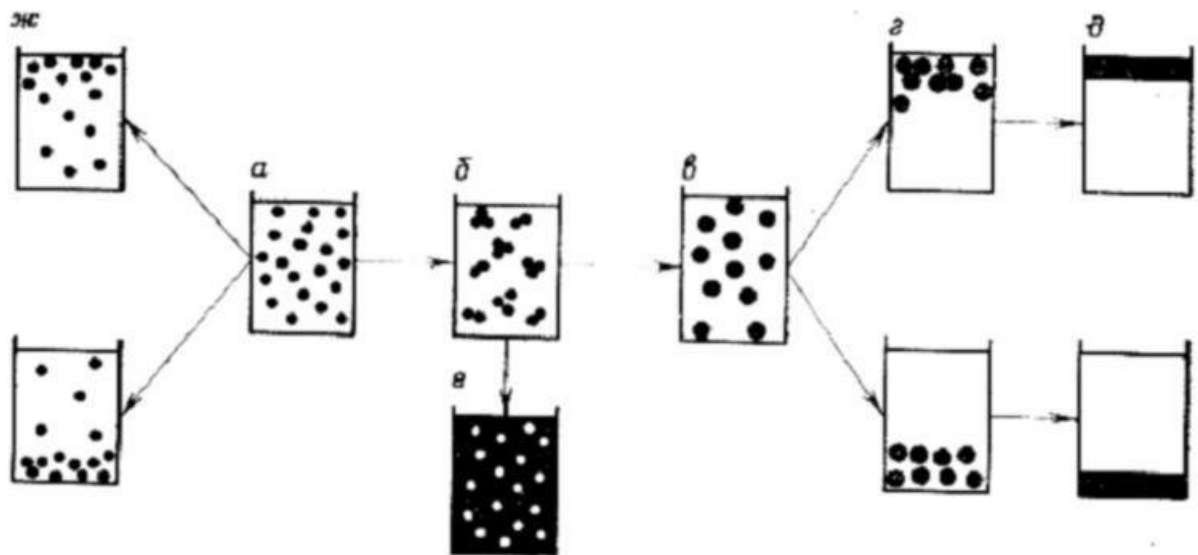
Для кожної системи ГЕБР є оптимальний час емульгування, що залежить від складу самої емульсії, типу емульгатора, співвідношення фаз полярної і неполярної рідини. Теоретично цей час не перевищує 10 хвилин, але отримання емульсії в умовах бурової установки вимагає набагато більше часу для приготування готової емульсії, з огляду на необхідність великих об'ємів приготування і недостатньо високих швидкостей перемішування бурового обладнання.

Це залежить від багатьох факторів, з яких найбільш важливими можуть бути: кількість поданої енергії, спосіб емульгування, конструктивні особливості обладнання, властивості компонентів фаз. Зокрема, густина і в'язкість фаз мають істотний вплив на процеси емульгування. З збільшенням різниці щільності дисперсійного середовища і дисперсної фази збільшується ступінь дисперсності системи. Це можна пояснити збільшенням градієнта швидкості глобул дисперсної фази і, отже, збільшенням дотичних напружень, які викликають деформацію кульки і її диспергування.

Процес емульгування зазвичай забезпечує максимально можливе зменшення розміру глобули дисперсної фази. У реальних умовах, однак, існує велика кількість великих крапель на додаток до маленьких кульках.

Важливим завданням, крім процесу емульгування, є стабілізація дисперсної фази емульсії. В.І. Токунов і Б. Хейфец [15,16] стверджує, що умовою стійкої рівноваги розподіленої системи є мінімум вільної енергії. Отже, емульсії пов'язані з нерівноважними і термодинамічно нестабільними системами, в яких постійно відбувається злиття глобул дисперсної фази, що призводить до зменшення межі розділу. Це може призвести до повного розділення на водну і вуглеводневу фази або до інверсії фази, що відповідає мінімальній міжфазній поверхні і вільній поверхні.

Процес руйнування емульсії можна розділити на такі фази: флокуляція (агрегація), коалесценція, седиментація і обертання фаз (рис. 1.3).



а - стабільна емульсія; б - флокуляція (агрегування); в - коалесценція;  
г, ж - седиментація; д - відслоювання фаз; е - обертання фаз

Рисунок 1.3 – Види нестабільності емульсії

Ці фази нестабільності змінюють одна одну і закінчуються повним злиттям (розділенням) або інверсією фази. Винятком є нестабільність седиментації, яка може існувати незалежно без переходу до наступної фази (рис. 1.3 г). Флокуляція дисперсних систем (рис. 1.3, б) певною мірою пояснюється співвідношенням сил молекулярного притягання та електростатичного відштовхування. Сили взаємодії частинок зростають дуже швидко в міру їх зближення. Агрегація глобул дисперсної фази в деяких випадках залежить від інверсії фази. Фазова інверсія є формою нестабільності емульсії, при якій системи В / М переводяться в тип М / В і навпаки. На інверсію фази істотний вплив має об'ємна концентрація дисперсної фази. Найбільш сприятливі умови для інверсії фази виникають, коли вміст дисперсної рідкої фази становить більше 75%, і менше в деяких випадках [14]. Крім співвідношення фаз, на інверсію фаз істотно впливають тип і концентрація поверхнево-

активних речовин, температура і в'язкість

дисперсійного середовища. У міру того як концентрація емульгатора збільшується, точка інверсії фази зміщується в бік збільшення концентрації дисперсної фази і зменшується із зростанням температури і зменшенням в'язкості дисперсійного середовища. У процесі інверсії фази можуть утворюватися кілька емульсій типу В / М. Такі емульсії слід розглядати як проміжну ланку цього процесу.

Коалесценція - це процес, пов'язаний з флокуляцією і подальшим плавленням кульок дисперсної фази, що супроводжується зменшенням поверхневої енергії і поверхні розділу (рис. 1.3в). У цьому випадку система переходить у більш стабільний термодинамічний стан. В результаті коалесценції система може в кінцевому підсумку розділитися на дві незалежні фази з мінімальною межею розділу і вільною енергією і стати термодинамічно стабільною (малюнок 1.3 е). Нестабільність седиментації (рис. 1.3 г, ж) пов'язана з різницею щільності дисперсійного середовища і дисперсної фази. Зазвичай спостерігається в емульсіях з низькою концентрацією дисперсної фази.

Чим більша відстань між глобулами, тим більша ймовірність седиментаційного розшарування.

Проблеми стабілізації та дестабілізації емульсій постійно перебувають у центрі уваги вітчизняних і зарубіжних дослідників. Однак немає єдиної думки про тип стабілізації навіть для класичних емульсій, стабілізованих звичайними милами.

Існування подвійного електричного іонного шару на поверхні глобул (рис. 1.4а) визначається теорією ДЛФО (Дерягіна, Ландау, Фервея і Овербека), існує енергетичний бар'єр, що перешкоджає видаленню аналогічно заряджених частинок, де інтенсивні молекулярні Ван-дерваальсові сили тяжіння [17].

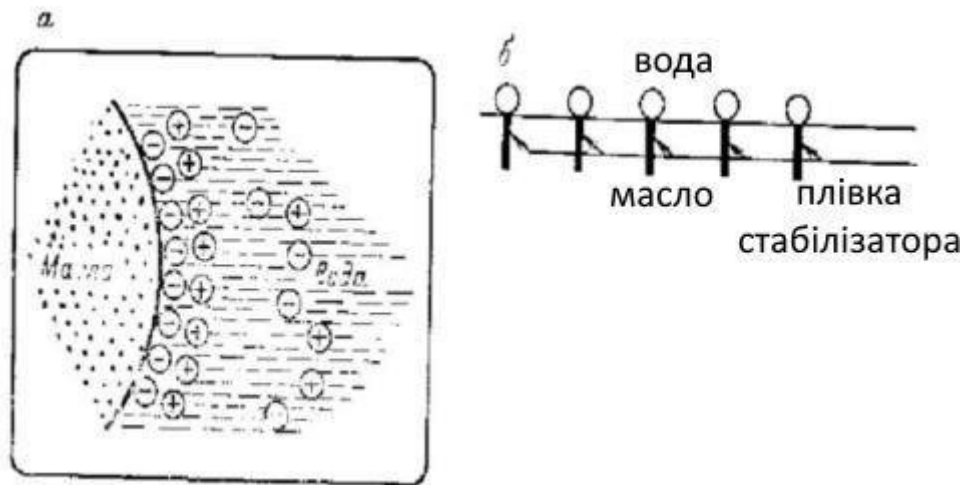


Рисунок 1.4 – Схема стабілізації емульсії М/В подвійним електричним шаром (а) і моно шаром дифільних молекул (б)

Згідно з цією теорією, такий шар, зовнішня оболонка якого зазвичай має дифузний характер, є результатом селективної адсорбції одного з іонів електроліту. Для хорошої адсорбції дисперсною фазою органічний іон повинен мати довгий вуглеводневий ланцюг. Отже, мила, що використовуються для стабілізації М/В емульсій, повинні бути з високою молекулярною масою, тобто виготовлені на основі високомолекулярних жирних кислот.

С.С. Воюцький [18] виявив, що високомолекулярні мила мають величезну адсорбуючу здатність, що дозволяє отримувати висококонцентровані емульсії. Він пояснює існування подвійного електричного шару тим, що при високих концентраціях мила їх емульгуючі здатність зменшується. Л.Я. Кремнєв [19,20] вважає, що в деяких випадках, коли використовуються висококонцентровані розчини мила, емульсія взагалі не може бути приготована. Він також показав, що концентрація мила впливає на дисперсію системи. Це пов'язано зі стисненням подвійного електричного шару через високу концентрацію стабілізуючого електроліту.

Незалежно від типу сил, які стабілізують емульсії, деякі дослідники вважають, що необхідно дотримуватися належного інтервалу між глобулами.

За А.А. Абрамзоном [17], він повинен бути не менше 1,2 нм. Для виконання цієї умови необхідно: по-перше, щоб довжина частини молекул поверхнево-активної речовини в кожній з фаз перевищувала 0,6 нм; по-друге, молекули ПАР не повинні десорбуватися в жодній з фаз; по-третє, молекули ПАР не повинні вільно переміщатися по поверхні, тому адсорбція повинна бути максимальною.

Теорія «структурно-механічного бар'єру», розроблена П.А. Ребіндером [21], ґрунтується на механічному зв'язку дисперсної фази з дисперсійним середовищем з виникненням у сполучному шарі структурно-механічних властивостей, відмінних від властивостей кожної з фаз. Механізм цього явища був описаний Л.Я. Кремневим і Н.І. Куйбіною, і заснований на одночасному зв'язуванні обох рідин з використанням анти полярних частин молекули стабілізатора для формування двох шарів з аномальними властивостями на поверхні глобул і всередині них.

За цією теорією такий шар, зовнішня оболонка якого зазвичай має дифузний характер, виникає в результаті вибіркової адсорбції одного з іонів електроліту. Для хорошої адсорбції дисперсною фазою органічний іон повинен мати довгий вуглеводневий ланцюг. Тому мила, що застосовуються для стабілізації емульсій М/В, повинні бути високомолекулярними, тобто приготованими на основі високомолекулярних жирних кислот.

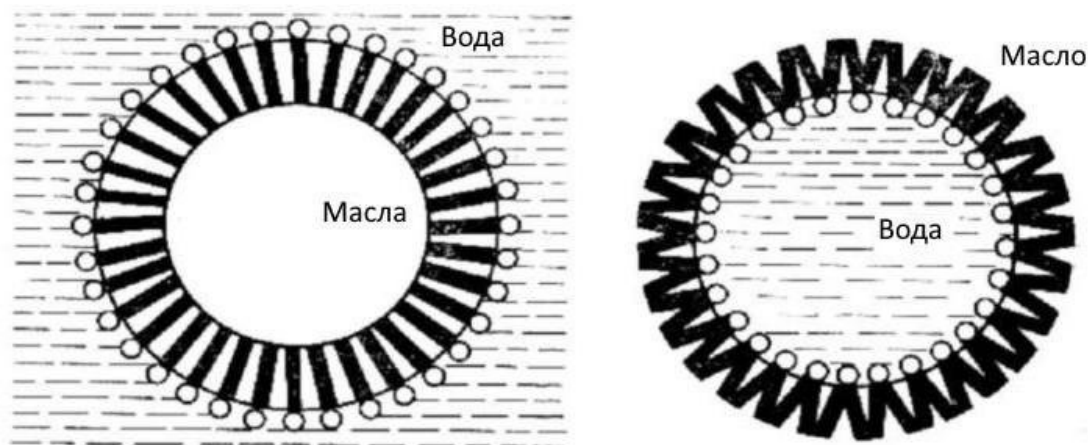


Рисунок 1.5 – Схема стабілізації емульсії типу М/В (а) і В/М (б)

Стійкість емульсії може значно збільшитися за рахунок стабілізації межі твердими високодисперсними наповнювачами, які П.А. Ребіндер назвав активними наповнювачами. Активні наповнювачі повинні відповідати таким вимогам: розмір частинок повинен бути значно меншим за розмір глобул; частинки повинні мати певний кут змочування в системі вуглеводневе середовище – вода – тверда фаза.

Незважаючи на те, що емульсійні системи є буровими розчинами, до них не застосовується більшість положень і рекомендацій, наведених у численних посібниках з бурових розчинів. Багато в чому це можна пояснити відсутністю значної кількості публікацій, в яких основні положення фізико-хімічних властивостей дисперсних систем були б викладені стосовно РВО.

Незважаючи на велику кількість ПАР, досліднику часом важко вибрати з них таку сполуку або їх композицію, яка була б ефективним стабілізатором конкретної емульсії, а її дія в складі емульсії піддавалася б науковій інтерпретації, якщо при цьому не керуватися рядом емпірично встановлених фактів.

Так, для характеристики ПАР, обраного в якості емульгатора, істотну роль відіграє, поряд з адсорбцією і міжфазним натягом, міцність утримання ПАР у складі шару. Очевидно, що вона залежить від виду ПАР, складу фаз і температури. У цьому випадку користуються значеннями вільної енергії взаємодії молекул ПАР або її окремих функціональних груп з навколишнім середовищем, тобто енергією, необхідною для розриву всіх міжмолекулярних зв'язків і видалення молекули ПАР зі складу, шару в об'єм розчину, фізичний сенс цієї величини полягає в тому, що чим вище інтенсивність взаємодії ПАР з дисперсійним середовищем, тим нижче величина його адсорбції на міжфазній поверхні і тим менш стабільна емульсія утворюється, і навпаки.

З даних випливає, що для ПАР, обраного в якості емульгатора зворотних емульсій, переважно наявність в його складі таких функціональних груп як: -COOH, -OH, -NH<sub>2</sub>, -CO, -CN, -COOR і прямоланцюгового гідрофобного радикала.

У цьому випадку вільна енергія взаємодії молекул ПАР з органічним середовищем буде мінімальною, а з водним - максимальною, що забезпечить оптимальні значення адсорбції ПАР, міжфазної активності та його утримання в складі адсорбційного шару.

#### **1.4 Класифікація поверхнево-активних речовин, що використовуються для отримання і стабілізації зворотніх емульсій**

Для емульгаторів основна характеристика ефективності в складі емульсій – це міжфазне натягнення, а для стабілізатора – робота адсорбції груп до водної фази, площа, яку вона займає в складі конденсованого адсорбційного шару, довжина і будова вуглеводневого радикала. ПАР – стабілізатори зворотніх емульсій повинні знижувати міжфазне натягнення до декількох або навіть десяти мільйонів на метр при збереженні розчинності в вуглеводневому середовищі без помітного диспергування в дистильованій воді. Це може бути забезпечено наявністю в молекулі ПАР гідрофобного радикала парафінової будови з числом вуглеводневих атомів більше 17 і функціональних груп з високою когезією до водної фази і мінімальною площею в складі конденсованого адсорбційного шару.

Загальноприйнятий поділ ПАР за хімічною природою полярної групи на три великі класи: іонні (аніонні та катіонні), неіонні та амфолітні.

Вказуючи на хімічну приналежність ПАР до того чи іншого класу, дана класифікація не дає відповіді на питання про їх поверхнево-активні та стабілізуючі властивості на межі розділу фаз.

Абстрагуючись від хімічної будови ПАР, Н.К. Адам ділить їх на чотири групи за механізмом дії, тобто за здатністю до колоїдоутворення в розчинах, прояву поверхневої активності та стабілізації дисперсних систем [22,23].

*Аніонні ПАР.* До цього підкласу відносяться ПАР, які при їх розчинності у воді дисоціюють на негативно заряджений поверхнево-активний аніон і позитивно заряджений катіон (рис. 1.6.).



Рисунок 1.6 – Моделі ПАР різноманітних класів

Найбільш типові представники таких ПАР - водорозчинні мила вищих карбонових (насичених і ненасичених), смоляних або нафтенкових кислот, що представляють собою продукти взаємодії цих кислот з гідроокисами лужних металів, низькомолекулярних амінів або аміноспиртів. Їх можна використовувати для отримання стабільних зворотних емульсій з дисперсною фазою, представленою розчинами солей багатовалентних металів.

При цьому безпосередньо в складі емульсій відбувається заміна лужного металу або аміну на катіон важкого металу з утворенням олієрозчинних металевих мил цих кислот, які є ефективними стабілізаторами емульсій в/м. Такі мила вже відносяться до неіонних ПАР. Процес їх отримання може також включати обробку названих раніше кислот або їх похідних оксидами або гідрооксидами лужноземельних металів, виділення з водних розчинів мил одновалентних металів введенням водорозчинних солей багатовалентних металів або обробкою зворотних емульсій, що містять такі кислоти, оксидами лужноземельних металів.

Металеві мила високомолекулярних кислот знайшли дуже широке застосування в нафтовій промисловості як емульгатори і стабілізатори зворотних емульсій як у нас в країні, так і за кордоном.

В якості емульгаторів зворотних емульсій іноді використовують олієрозчинні мила сульфатних ПАР з двовалентними металами. Наявність нейтралізованої сульфогрупи (що володіє найбільш полярними властивостями) в молекулі цих ПАР надає їм високу поверхневу активність на межі з водною фазою і адсорбційну здатність на поверхні дисперсних

мінералів основної природи. Невисокі стабілізуючі властивості таких ПАР у складі зворотних емульсій компенсуються введенням у неї додаткових стабілізаторів органічного або мінерального походження.

*Катіонні ПАР.* ПАР цього підкласу дисоціюють у водних розчинах на поверхнево-активний катіон і аніон, представлений іоном галогену, сірчаної, фосфорної або іншої кислоти (рис.1.6, в). Незважаючи на обмежене виробництво, пов'язане зі складністю отримання і дефіцитністю вихідної сировини, практична роль цих ПАР безперервно зростає.

З урахуванням їх високої і незворотної адсорбційної здатності на мінералах стрічкової будови і кварцовому піску, ці ПАР використовують для їх гідрофобізації. При певній довжині радикала в молекулі катіонного ПАР, як правило, С16 більше, бентонітова глина, оброблена ними, набуває здатності до інтенсивного набухання в вуглеводневому середовищі і значного його загущення навіть при температурах понад 200 °С.

Внаслідок високої полярності катіонних ПАР їх не використовують в якості самостійних емульгаторів. Однак додаткова присутність катіонних ПАР у зворотних емульсіях значно підвищує їх гідрофобізуючі властивості по відношенню до породи теригенного колектора, глиноємність і термостабільність, особливо при наявності глинистих мінералів азбесту або гуматів.

Слід також мати на увазі, що спільне використання водорозчинних аніонних і катіонних ПАР виключається, оскільки призводить до утворення інактивних олієрозчинних сполук.

*Неіонні ПАР.* ПАР цього класу не дисоціюють у водних розчинах на іони (рис. 1.6,а). Типові його представники - оксиетильовані хімічні сполуки з рухомим атомом водню в молекулі: алкілфеноли, спирти, жирні кислоти, амідни та ін.

Кількістю груп окису етилену (або пропілену) в молекулі регулюють розчинність цих ПАР, поверхневу активність, стабілізуючі властивості у складі піни та емульсій.

Наприклад, нонілфенол, з приєднаними до нього чотирма молекулами окису етилену (ОП-4), є олієрозчинним ПАР і стабілізує зворотні емульсії. Цей же продукт з 10-ма молекулами окису етилену (ОП-10) буде водорозчинною сполукою і стабілізує піни та прямі емульсії. Неіонні ПАР з оксиетильованими полярними групами і не містять у своєму складі функціональних груп іншого хімічного будови відрізняє значний розмір посадочної площадки в складі адсорбційного шару, низький ступінь адсорбції на твердих поверхнях і незначна її гідрофобізація (аж до гідрофілізації). З огляду на це дані ПАР дуже рідко використовують в якості самостійних емульгаторів зворотних емульсій в нафтовій промисловості.

До складу неіонних ПАР входять також високомолекулярні олієрозчинні аміни, аміди, імідазоліни, оксазоліни карбонові кислоти та їх складні ефіри з одно- і багатоатомними спиртами (аміноспиртами), металеві мила цих кислот з багатовалентними металами.

Перераховані ПАР включають найбільшу кількість емульгаторів зворотних емульсій завдяки їх щільному упакуванню в складі адсорбційного шару за рахунок незначного розміру полярних груп і їх неіонної природи, стійкості в жорсткій воді, а в ряді випадків і по відношенню до рН, високій температурі, задовільним гідрофобізуючим властивостям по відношенню до мінеральних наповнювачів.

У зарубіжній практиці при роботі зі зворотними емульсіями для потреб нафтової промисловості використовують як емульгатори зворотних емульсій різні похідні амінів і аміноспиртів наступної будови рис. 1.7.

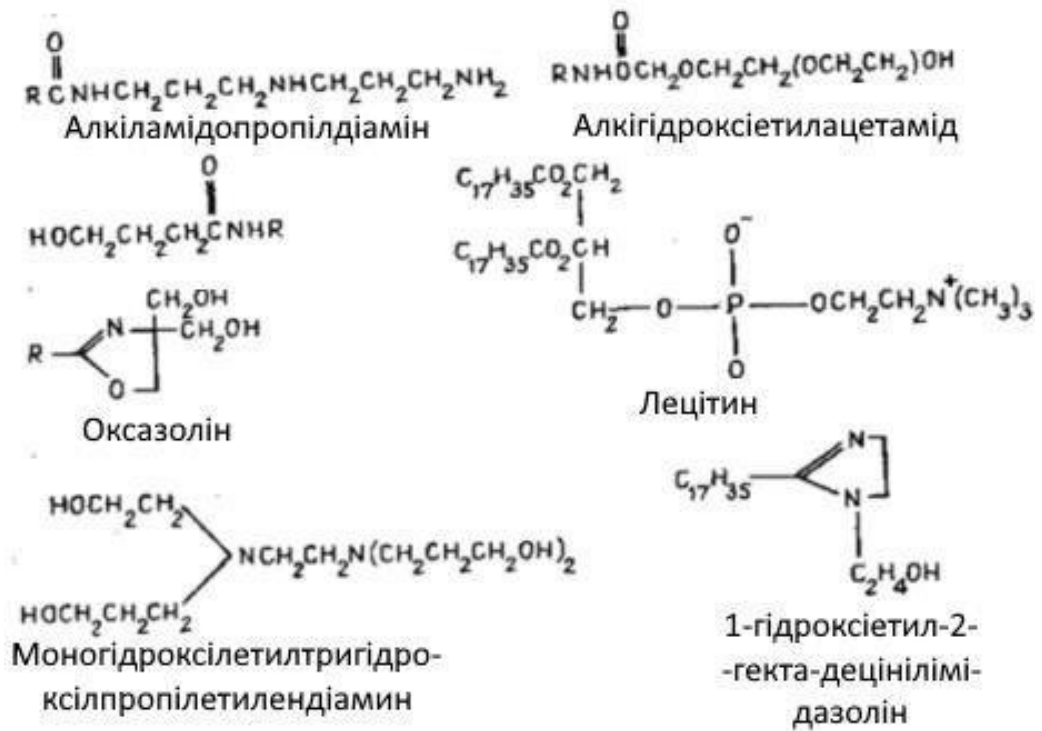


Рисунок 1.7 – Похідні амінів та аміноспиртів

*Амфолітні ПАР.* ПАР цього класу являють собою органічні сполуки, у яких полярна група може мати позитивний негативний або нульовий заряд. Фактичний заряд амфолітного ПАР залежить від рН системи і взаємопов'язаний між рН і іонним зарядом ПАР. Приклади таких сполук - сульфонат аміну  $\text{RNH}(\text{CH}_2)_m\text{SO}_3\text{H}$  фосфат аміну  $\text{RNH}(\text{CH}_2)_m\text{OPO}_3\text{H}$ , амінокарбонова кислота  $\text{H}_2\text{NRCOOH}$  і їх солі з лужними металами  $\text{H}_2\text{NRCOONa}$ . Амфолітні ПАР використовують в зарубіжній нафтовій промисловості обмежено, лише як інгібітори корозії металу і піноутворюючі агенти.

В даний час асортимент і тоннаж вітчизняних і хімічних реагентів для отримання і регулювання властивостей зворотних емульсій невеликий і не задовольняє все зростаючі потреби в такого роду продуктах.

## 1.5 Висновки до розділу 1. Мета та задачі дослідження.

Бурові розчини на вуглеводневій основі (РВО) – це високоефективні промивальні рідини, які використовуються в складних умовах буріння, зокрема в інтервалах із нестійкими глинистими породами або за високих температур і тиску. Вони є прикладом зворотних емульсій, де безперервною (зовнішньою) фазою є вуглеводень (наприклад, дизельне паливо, мінеральна олива), а диспергованою (внутрішньою) фазою – вода або сольовий розчин.

Емульсія – це дисперсна система, що складається з двох або більше незмішуваних рідин, одна з яких (дисперсна фаза) розподілена в іншій (дисперсійне середовище) у вигляді дрібних крапель.

- Прямі емульсії ("олія у воді", О/В): вода є зовнішньою фазою.
- Зворотні (інвертні) емульсії ("вода в олії", В/О): вуглеводень є зовнішньою фазою, що надає розчину гідрофобних властивостей.

Гідрофобно-емульсійні бурові розчини (БРВО) характеризуються низьким вмістом водної фази та високими інгібуючими властивостями, що запобігає диспергуванню вибурених порід і зберігає стійкість стінок свердловини.

Емульгатор – це поверхнево-активна речовина (ПАР), яка сприяє утворенню та підвищенню стійкості емульсії шляхом зниження поверхневого натягу на межі розділу фаз і створення захисних адсорбційних шарів навколо крапель дисперсної фази. Основні функції:

- Стабілізація емульсії: забезпечує довготривалу стабільність суміші води та вуглеводню, запобігаючи їх швидкому розшаруванню.
- Контроль фільтрації: допомагає підтримувати низький показник фільтрації розчину в пласт.
- Покращення термостабільності: підвищує стійкість розчину до високих температур у глибоких свердловинах.

- Змочування твердої фази: забезпечує олеофільне (жирове) змочування частинок вибуреної породи та обважнювачів, що важливо для реологічних властивостей розчину.

Поверхнево-активні речовини (ПАР) класифікують за їхньою здатністю до іонізації у водному розчині:

- Аніонні ПАР: дисоціюють з утворенням поверхнево-активного аніона.
- Катіонні ПАР: дисоціюють з утворенням поверхнево-активного катіона.
- Амфолітні (амфотерні) ПАР: можуть проявляти властивості як аніонних, так і катіонних ПАР залежно від рН середовища.
- Неіоногенні ПАР: не дисоціюють у воді. Вони є менш токсичними і часто використовуються як емульгатори для зворотних емульсій.

Для стабілізації зворотних емульсій (В/О) найчастіше застосовують оливорозчинні (гідрофобні) емульгатори з низьким значенням гідрофільно-ліпофільного балансу (ГЛБ), зазвичай в діапазоні від 3 до 6.

Отже, бурові розчини на вуглеводневій основі є критично важливими для ефективного буріння в складних геологічних умовах, використовуючи принцип зворотної емульсії для забезпечення стабільності стовбура свердловини та високої продуктивності. Емульгатори, зокрема неіоногенні ПАР з низьким ГЛБ, відіграють ключову роль у створенні та підтримці цієї стабільної системи.

**Метою роботи** є дослідження впливу хімічної природи емульгатора на властивості гідрофобно-емульсійних бурових розчинів в залежності від складу емульгаторів, їх концентрації, умов їх синтезу, класів реагуючих речовин для їх отримання

Для досягнення поставленої мети були вирішені наступні **задачі**:

- провести детальне вивчення методики приготування модельного бурового розчину та проведення досліджень із визначення електростабільності розчину на вуглеводневій основі, вимірювання

реологічних характеристик, вимірювання фільтрації бурового розчину, вимірювання густини бурового розчину;

- проаналізувати результати експериментальних досліджень щодо впливу хімічної природи емульгаторів ряду похідних жирних кислот і етаноламінів на властивості гідрофобно-емульсійний буровий розчин та впливу умов синтезу емульгатора DcD на властивості гідрофобно-емульсійних бурових розчинів;

- зробити відповідні висновки.

## РОЗДІЛ 2. МЕТОДИКА ПРОВЕДЕННЯ ДОСЛІДЖЕНЬ І ОБЛАДНАННЯ

### 2.1 Методика приготування модельного бурового розчину

Приготування модельного бурового розчину проводиться в залізному циліндричному стакані об'ємом 1000 см<sup>3</sup>. Незважаючи на те, що в залежності від серії експериментів, предмета дослідження, методика приготування РВО зазнає змін (окремо про це буде сказано в розділі №3), загальний вигляд приготування модельного бурового розчину здійснюється наступним чином:

1. У склянці змішують необхідну кількість дизельного палива і досліджуваного емульгатора, домагаються повного розчинення емульгатора в ДП за допомогою високообертової мішалки (10000 об/хв);

2. Не вимикаючи мішалку, порційно вводять заздалегідь приготовлений 25% розсіл CaCl<sub>2</sub> і перемішують протягом 10±0,2 хв. зі швидкістю 10000 об/хв;

3. У розчин додають гашене вапно (CaO) у кількості, встановленій рецептурою, після чого перемішують ще 5±0,1 хв.;

4. Далі поступовим введенням додають органобентоніт, після чого залишають перемішувати протягом 10±0,2 хв. при незмінній швидкості мішалки;

5. В отриману емульсію поступовим введенням додається необхідна кількість обважнювача (CaCO<sub>3</sub>), після чого залишають перемішувати ще на 10±0,2 хв при 10000 об/хв;

6. Проводиться дегазація приготованого модельного бурового розчину за допомогою вакуумного насоса протягом 10 хв.;

7. У разі необхідності, отримана емульсія охолоджується до кімнатної температури (25±2C°).

## 2.2 Методика досліджень електростабільності розчину на вуглеводневій основі

Електростабільність – один з найважливіших параметрів, що застосовуються для оцінки фазової стабільності розчину на вуглеводневій основі та його змочувальної здатності. Високі показники електростабільності вказують на високу стійкість емульсії та стабільність рідини. Вимірювання параметра електростабільності проводиться спеціальним приладом – тестером стабільності емульсії (рис. 2.2).

Вимірювання параметра електростабільності відбувається в момент появи в емульсії моста провідності, що виникає при подачі синусоїдального електричного сигналу з прецизійно регульованою швидкістю наростання амплітуди на пару плоских паралельних електродів, занурених в буровий розчин на нафтовій основі. Результируючий струм залишається малим ( $61 \pm 5 \mu\text{A}$ ) до тих пір, поки напруга не досягне порогового значення. При перевищенні порогової напруги струм швидко зростає, а аналізатор стабільності емульсії фіксує це зростання. Значення порогової напруги розглядають як показник електростабільності бурового розчину [30,31].



Рисунок 2.1 – Тестер стабільності емульсій «Ofite testing equipment»

Значення електростабільності залежить від багатьох факторів, таких як:

- Швидкість перемішування бурового розчину (значення зростає із зростанням швидкості перемішування);
- Співвідношення фаз (збільшується при зміщенні в бік вуглеводневої фази);
- Ступінь мінералізації дисперсної фази (При збільшенні концентрації солей електростабільність збільшується до певної величини);
- Концентрації емульгатора;
- Температури;
- Обважнюючого матеріалу;

Вимірювання електростабільності бурового розчину в рамках даної магістерської роботи проводилося при кімнатній температурі  $25\pm 2^\circ\text{C}$ , відповідно до наступної послідовності [32,33]:

1. Налити буровий розчин у скляний або пластмасовий стакан;
2. Протерти внутрішні поверхні електродів щупа спиртовим або іншим знежирювальним розчином;
3. Переконатися в працездатності приладу утриманням кнопки вимірювання електростабільності. При цьому показання приладу в повітрі повинно показувати  $>2000\text{В}$ ;
4. Повільно занурити щуп в буровий розчин так, щоб весь простір між електродами був повністю заповнений, а електроди були повністю закриті буровим розчином, щуп не торкався стінок і дна склянки;
5. Вручну перемішати зразок з щупом протягом 10-15 секунд для вирівнювання параметрів бурового розчину;
6. Утримуючи щуп у статичному положенні, зняти показання електричної стабільності бурового розчину, записати результат;
7. Перемішати розчин за допомогою щупа і повторити вимірювання (не менше 5-6 разів);
8. В якості результату записати середнє арифметичне значення вимірювань.

### 2.3 Методика вимірювання реологічних характеристик

Незважаючи на те, що характер течії рідин на вуглеводневій основі підпорядковується закону течії рідини Гершеля-Балклі, для порівняння та оцінки реологічних характеристик, також, як і для рідин на водній основі, проводиться вимірювання параметрів, властивих моделі течії рідини Бінгама-Шведова – динамічного напруження зсуву (ДНС), пластичної в'язкості (ПВ), статичного напруження зсуву (СНЗ). Для проведення вимірювань використовується віскозиметр зарубіжного виробництва «Ofite-800» (рис. 2.2).



Рисунок 2.2 – Віскозиметр виробництва «Ofite-800»

Вимірювання реологічних характеристик проводиться при кімнатній температурі ( $25 \pm 2^\circ\text{C}$ ) в порядку дій, що відповідає стандартам АНІ [34]:

1. У склянку налити буровий розчин до позначки і поставити її на платформу віскозиметра;
2. Підняти платформу вгору до тих пір, поки рівень рідини в склянці не досягне риски на муфті ротора;

3. Повернути ручку вибору швидкості в положення STIR (перемішування) і перемішуйте зразок протягом декількох секунд;

4. Встановивши ручку вибору швидкості в положення 600 RPM (об/хв), дочекатися стабілізації показань на шкалі лімба і записати показання при 600 об/хв і температуру зразка;

5. Повернувши ручку вибору швидкості в положення 300 об/хв, дочекатися стабілізації показань на шкалі лімба і записати показання при 300 об/хв. і температуру зразка;

6. Провести ту ж операцію для швидкості обертання ротора 200, 100, 60, 30, 6, 3 об/хв.

Після отримання показань віскозиметра, розрахунок пластичної в'язкості (PV, PV) і динамічного напруження зсуву (ДНЗ,  $\gamma P$ ) слід, дотримуючись формул:

$PV, \text{ сП} = \text{Показання при } 600 \text{ об/хв} - \text{показання при } 300 \text{ об/хв}$

$\gamma P, (\text{фунт}/100 \text{ фут}^2) = \text{Показання при } 300 \text{ об/хв} - \text{пластична в'язкість}$

## 2.4 Методика вимірювання фільтрації бурового розчину

Фільтрація - параметр, що визначається об'ємом рідкої фази, відфільтрованої з РВО під дією перепаду тиску при певній температурі за 7,5/30 хвилин. На відміну від водних систем фільтрат РВО може бути представлений емульсією і вуглеводневою рідиною.

Для вимірювання фільтрації в статичних умовах використовується фільтр прес «OFITE-800» (рис. 2.3), з робочим перепадом тиску в 7 атм.

Випробування бурового розчину на фільтрацію проводять у такому порядку:

- Кошик фільтр-преса беруть догори дном (широким відкритим кінцем вгору) 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 в тримачі;

-



Рисунок 2.3 – Фільтр-прес настільний з модулем тиску CO<sub>2</sub>

- Поміщають чистий сухий градуйований циліндр під вихідний отвір і відкривають впускний клапан;

- Створюють у фільтраційній камері тиск 100 фунтів/дюйм<sup>2</sup> (0,7 МПа) і фільтрують протягом 30 хвилин;

- Через 30 хвилин скидають тиск, закривають впускний клапан і вимірюють об'єм зібраного фільтрату в мл.

## **2.5 Методика вимірювання густини бурового розчину**

Для визначення густини бурового розчину використовуються ричажні ваги-густиноміри ВРП-1 ( рисунок 2.4).



Рисунок 2.4 – Ричажні ваги-густиноміри ВРП-1

Ваги з важелем складаються зі склянки для розчину, кришки склянки, подушки, призми, важеля зі шкалою, пересувного вантажу і стійки. Вимірювання за верхньою шкалою здійснюються шляхом установки ваг на праву призму і переміщення рухомого вантажу, вимірювання за нижньою шкалою здійснюються шляхом установки ваг на ліву призму і переміщення рухомого вантажу.

Принцип роботи ВРП-1 заснований на врівноважуванні моментів лівої і правої сторін рухомої частини ваг щодо опори на призмах. Розчин заливається в мірний стакан до верхнього краю і закривається кришкою. Надлишки розчину, які витікають зі спеціального отвору на кришці, видаляються. Далі рухома частина ваг встановлюється на стійці за допомогою правої призми. Шляхом переміщення рухомого вантажу важіль встановлюється в рівноважне положення і відбувається вимірювання густини розчину за верхньою шкалою. Якщо густина розчину більша, ніж межа вимірювання за верхньою шкалою, рухома частина ваг переставляється на ліву призму і вимірювання густини проводиться за нижньою шкалою. Після вимірювання кришку склянки знімають, розчин зливають зі склянки, склянку промивають від розчину водою, після протирають насухо.

Джерелом помилок визначення істинної густини розчину може бути забруднення води (густина води у відрі не повинна відрізнитися більше ніж на  $\pm 3 \text{ кг/м}^3$ ), потрапляння повітря в цементний розчин під час його приготування,

несправність приладу, бульбашки повітря, що затримуються на торцевих поверхнях і поглибленнях у деталях приладу.

## 2.6 Висновки до розділу 2

В цьому розділі було наведено основні методики, що застосовуються в лабораторних умовах для приготування та контролю ключових параметрів бурових розчинів на вуглеводневій основі (РВО), відповідно до стандартів АРІ та ДСТУ. Приготування модельного розчину – це імітація промислового процесу змішування компонентів у лабораторних умовах. Послідовність приготування за допомогою спеціалізованого обладнання: Відміряють необхідну кількість вуглеводневої основи (наприклад, дизельне паливо або мінеральна олива). Додають первинний емульгатор та перемішують для рівномірного розподілу. Поступово додають водну фазу (воду або розсіл  $\text{CaCl}_2/\text{NaCl}$ ) при інтенсивному перемішуванні для створення стійкої зворотної емульсії. Додають обважнювач (барит, гематит) та вторинні емульгатори, луги (вапно) або загущувачі. Суміш інтенсивно перемішують протягом заданого часу (зазвичай 15-30 хвилин) для досягнення однорідності та стабілізації емульсії.

Електростабільність – це кількісна міра стійкості емульсії, яка відображає силу струму, необхідну для пробію емульсійного шару. Високе значення ЕС свідчить про якісну стабілізацію. Послідовність досліджень за допомогою спеціалізованого обладнання: Зразок розчину поміщають у вимірвальну комірку приладу. Електроди занурюють у розчин. Плавно збільшують напругу між електродами. Фіксують показник напруги (у вольтах), при якому відбувається пробій емульсійного шару (різкий стрибок струму). Це значення і є показником електростабільності (ЕС).

Реологічні характеристики (умовна в'язкість, динамічна та статична напруга зсуву) визначають здатність розчину транспортувати шлам та утримувати його в стані спокою. Послідовність досліджень за допомогою

спеціалізованого обладнання: Розчин заливають у вимірювальну склянку віскозиметра. Проводять вимірювання при різних швидкостях зсуву (наприклад, 600 об/хв та 300 об/хв). За отриманими показаннями розраховують пластичну в'язкість та граничне напруження зсуву за моделлю Бінгама або іншими моделями. Вимірюють статичну напругу зсуву (СНЗ) через певні проміжки часу (наприклад, 1 хв, 10 хв).

Фільтрація характеризує здатність розчину віддавати рідку фазу в пласт під дією перепаду тиску та утворювати тонку, щільну кірку. Послідовність досліджень за допомогою спеціалізованого обладнання: Комірку фільтр-преса заповнюють розчином і встановлюють фільтрувальний папір. Створюють робочий тиск (наприклад, 7 атм для стандартного тесту або до 350 атм для НРНТ). Фіксують об'єм фільтрату, що зібрався в мірному циліндрі за певний час (зазвичай 30 хвилин).

Густина (питома вага) – ключовий параметр для створення необхідного гідростатичного тиску в свердловині та запобігання флюїдопроявам. Послідовність досліджень за допомогою спеціалізованого обладнання: Заповнюють чашу ареометра розчином до країв, видаляють бульбашки повітря та надлишок рідини. Встановлюють кришку, переконуючись у відсутності повітря. Встановлюють прилад на опору і переміщують важіль по шкалі до досягнення рівноваги. Зчитують значення густини на шкалі (в  $\text{г/см}^3$  або  $\text{кг/м}^3$ ).

Представлені методики становлять основу комплексного лабораторного контролю якості бурового розчину на вуглеводневій основі. Регулярне та точне вимірювання цих параметрів – густини, реологічних властивостей, фільтрації та електростабільності – дає змогу інженерам оперативно коригувати рецептуру розчину, забезпечуючи його ефективність, стабільність та безпеку процесу буріння в різних геологічних та термобаричних умовах.

## РОЗДІЛ 3. РЕЗУЛЬТАТИ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ

### 3.1 Вплив хімічної природи емульгаторів ряду похідних жирних кислот і етаноламінів на властивості гідрофобно-емульсійний буровий розчин

Даний розділ присвячений порівняльному дослідженню властивостей гідрофобно-емульсійного бурового розчину ГЕБР, стабілізованих продуктами конденсації жирних і смоляних кислот талового масла з етаноламінами. Подібні продукти, а саме етаноламід та ефіри жирних кислот, широко використовуються як недорога основа емульгуючих композицій різного призначення, в тому числі для приготування бурових розчинів. Незважаючи на це, для даної групи ПАР на сьогоднішній день відсутні комплексні дослідження, присвячені питанню впливу особливостей будови емульгатора на властивості емульсій. Дана робота також є продовженням серії досліджень, присвячених синтезу і практичному застосуванню алкілоламідів жирних кислот в якості емульгаторів інвертних емульсій.

Синтез досліджуваних емульгаторів здійснювався методом прямого амідування/етерифікації дистильованої талової олії відповідно моно-, ди- або триетаноламіном в умовах видалення реакційної води. Будова і склад емульгаторів наведені на рисунку 3.1.

Моноетаноламід (DcM) і ефіри триетаноламіну (DcT) можна умовно назвати однокомпонентними реагентами, оскільки вони складаються переважно з одного типу похідних жирних кислот. Діетаноламід (DcD) мають більш складний склад і крім аміду 3.1а містять значні кількості амідоефіру 3.1в. Такі відмінності зумовлені специфікою реакцій конденсації жирних кислот з етаноламінами і обговорюються, наприклад, в роботах. Крім зазначених на рисунку 3.1 сполук, всі емульгатори містять залишкову кількість жирних кислот у вигляді їх солей з відповідними амінами, а також деяку кількість вільного аміну. Незважаючи на деякі відмінності в складі, загальними ознаками

для всіх емульгаторів даного ряду є:

- 1) однакові гідрофобні радикали;
- 2) споріднена природа гідрофільних ділянок, представлених оксиетильними та амідними групами;
- 3) ідентичні умови синтезу.

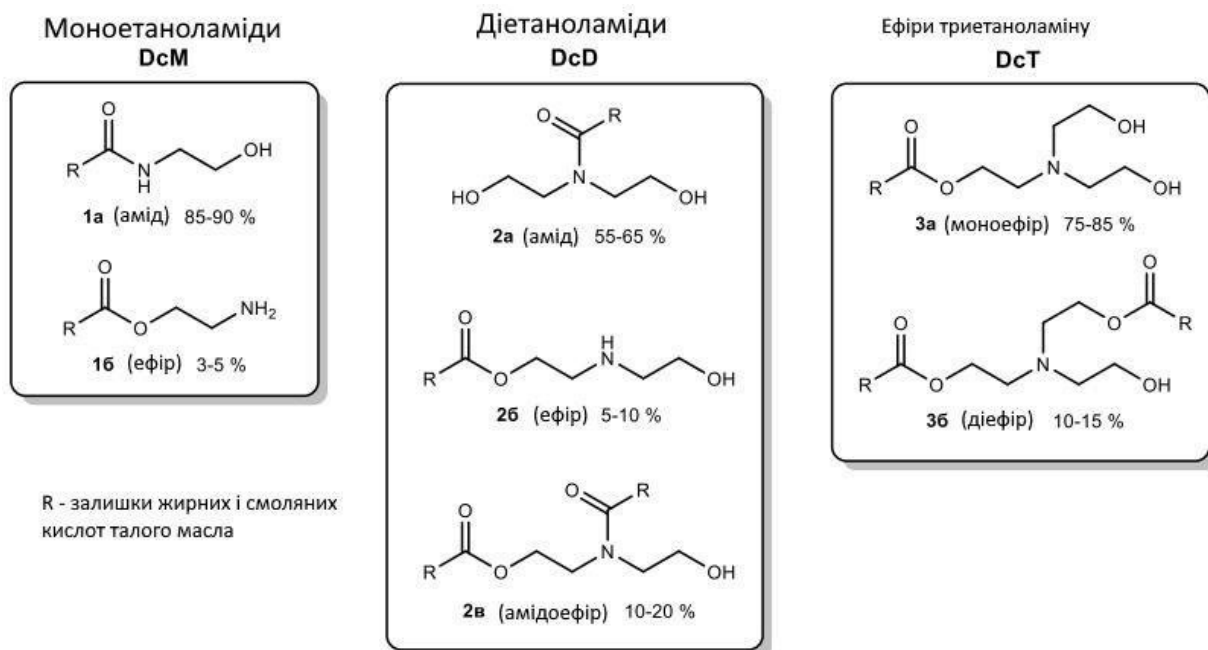


Рисунок 3.1 – Будова і склад емульгаторів

Дослідження проводилися на модельних бурових розчинах, методика приготування та компонентний склад яких були описані в розділі 2.1.

Було обрано дві серії ГЕБР, що відрізнялися об'ємними співвідношеннями: водна фаза : вуглеводнева фаза, які в нашому випадку становили 30:70 і 40:60 відповідно. У межах кожної серії варіювалися концентрації емульгатора, вміст інших компонентів був постійним.

Електростабільність ГЕБР закономірно підвищується із зростанням концентрації емульгатора (малюнок 3.2). Ця залежність справедлива при будь-яких співвідношеннях фаз у буровому розчині, вона пояснюється зростанням величини адсорбції молекул емульгатора на поверхні глобул і, як наслідком, підвищенням стабільності емульсії проти коалесценції. Очевидно, що

електростабільність бурового розчину прагне до певного граничного для кожного конкретного складу і емульгатора значення, що відповідає максимальному заповненню адсорбційного шару, після якого вона перестає залежати від концентрації емульгатора. Криві, наведені на рисунку 3.2, підтверджують це положення.

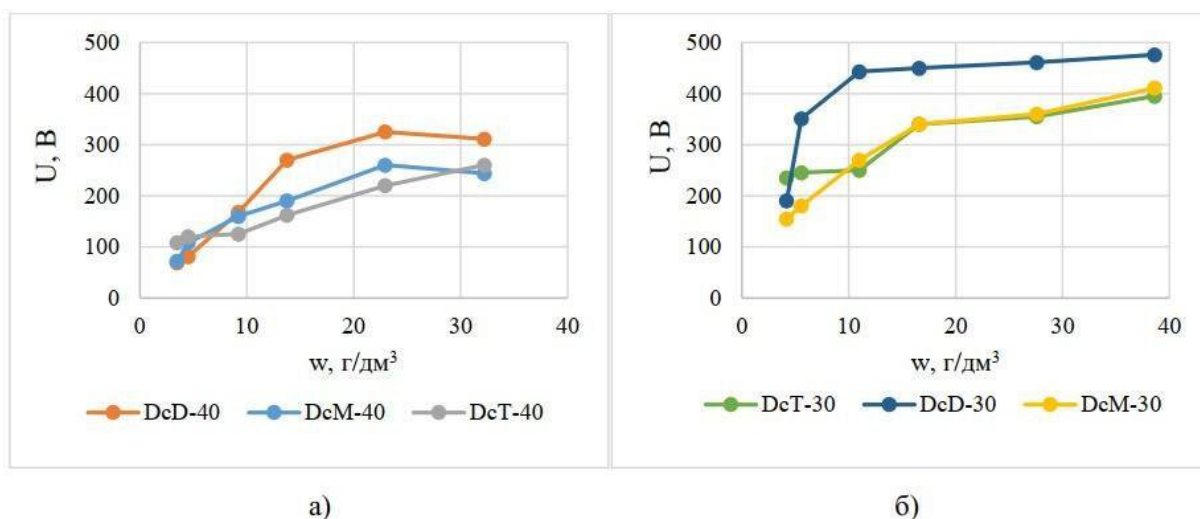


Рисунок 3.2 – Залежність електростабільності ГЕБР (U) від вмісту емульгатора (w): а) 40 % водної фази; б) 30 % водної фази

Крім цього, отримані нами дані повністю узгоджуються з відомою залежністю електростабільності ГЕБР від співвідношення фаз [15], згідно з якою при збільшенні частки водної фази в зворотній емульсії її електростабільність зменшується. У нашому випадку бурові розчини, що містять 30 % водної фази, мають електростабільність в середньому на 120-150 В вище, ніж аналогічні розчини, що містять 40 % водної фази.

Згідно з рисунком 3.2 найбільша електростабільність спостерігається у ГЕБР, стабілізованих діетаноламидами, значення якої в області середніх і високих концентрацій емульгатора досягають 450-480 В. Розчини, що містять моноетаноламиди та ефіри триетаноламіну, мають нижчі показники електростабільності, що знаходяться на рівні 340-410 В у тому ж діапазоні концентрацій.

На реологічні властивості бурових розчинів досліджувані емульгатори мають принципово різний вплив. Пластична в'язкість (ПВ) розглянутих ГЕБР практично не залежить від концентрації емульгаторів у всьому досліджуваному діапазоні (малюнок 3.3).

Для розчинів, що містять 30 % водної фази, значення даного показника знаходяться в діапазоні 16-22 мПа·с. Пластична в'язкість ГЕБР, що складаються з 40 % водної фази, в середньому трохи вища і варіює в межах 20-25 мПа·с. Також можна відзначити, що бурові розчини, що містять емульгатор DcM, мають вищі показники ПВ у порівнянні з розчинами на основі інших емульгаторів.

Згідно з рисунком 3.4 динамічна напруга зсуву (ДНЗ) розчинів, приготованих з використанням емульгаторів DcD і DcT, знаходиться в діапазоні 50-100 дПа і, на наш погляд, не виявляє будь-якої явної залежності від вмісту емульгатора. Навпаки, у розчинів, стабілізованих DcM, на кривих залежності ДНЗ від концентрації емульгатора можна виділити дві ділянки, розділені максимумом. Перша ділянка має вигляд висхідної кривої, причому представлені дані дозволяють припустити, що крутизна цієї кривої визначається співвідношенням водної і вуглеводневої фаз в ГЕБР. Друга ділянка близька до лінійної залежності і описує плавне зниження ДНЗ при збільшенні вмісту емульгатора. Таким чином, в області середніх і високих концентрацій емульгатора значення ДНЗ бурових розчинів, стабілізованих DcM і містять 30% водної фази, приблизно в 2-2,5 рази вище, ніж у аналогічних, стабілізованих DcD або DcT. Для серії ГЕБР, що містить 40 % водної фази, спостерігається вже 2,5-3-кратне перевищення даного показника.

Також різним виявляється вплив природи емульгатора на статичну напругу зсуву (СНЗ) бурових розчинів. СНЗ розчинів, що містять в якості емульгаторів DcD або DcT, в цілому має тенденцію до поступового зниження, яка особливо помітна в області високих концентрацій.

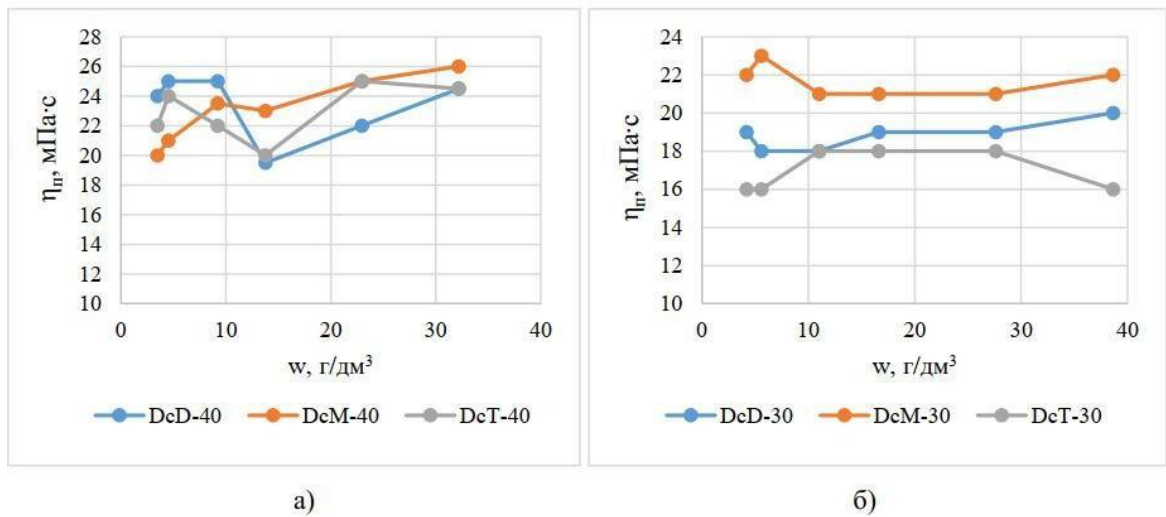


Рисунок 3.3 – Залежність пластичної в'язкості ГЕБР ( $\eta_{пр}$ ) від вмісту емульгатора ( $w$ ): а) 40 % водної фази; б) 30% водної фази

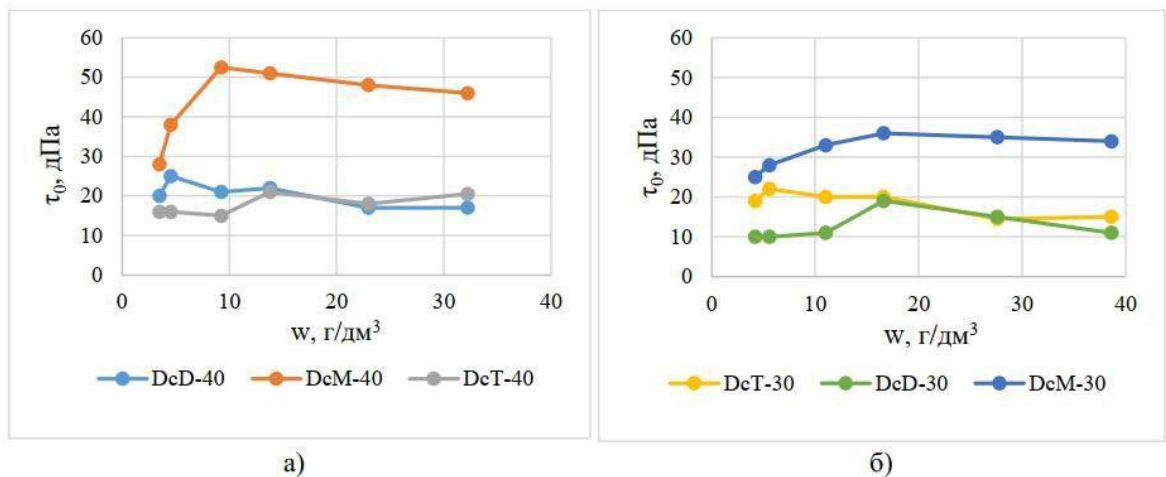


Рисунок 3.4 – Залежність динамічного напруження зсуву ГЕБР ( $\tau_0$ ) від вмісту емульгатора ( $w$ ): а) 40 % водної фази; б) 30 % водної фази

Значення СНЗ даних розчинів укладаються в діапазон 30-65 дПа, при цьому розчини, що містять 40 % водної фази, в середньому мають більш високі значення СНЗ. Залежність СНЗ бурових розчинів від вмісту емульгатора DcM нагадує аналогічну залежність ДНЗ для цього ж емульгатора: в області низьких концентрацій відбувається зростання СНЗ, в області середніх і високих – незначне зниження. Як і у випадку ДНЗ, в даному діапазоні концентрацій СНЗ розчинів на основі DcM приблизно в 2-2,5 рази перевищує аналогічні показники розчинів, що містять емульгатори DcD і DcT. Слід також зазначити, що всі

досліджувані емульгатори утворюють ГЕБР з досить низькими тиксотропними властивостями, про що свідчать дуже близькі значення величин  $\theta_{10}$  і  $\theta_{600}$ .

Природа досліджуваних емульгаторів викликає кардинальні відмінності в фільтраційних властивостях ГЕБР. Результати випробувань представлені в таблиці 3.1. Фільтрація бурових розчинів, приготованих з використанням DcD і DcT, в цілому, знаходиться на досить низькому рівні. Для середніх і високих концентрацій емульгаторів показник фільтрації за 30 хв ( $\Phi_{30}$ ) для обох обраних співвідношень фаз, як правило, не перевищує 4-5 мл, що є типовим для ГЕБР. Дані, представлені в таблиці 3.1, свідчать про зниження середніх втрат фільтрату із зростанням вмісту емульгатора в буровому розчині, а також про зменшення частки вуглеводневої фази у фільтраті. Тобто збільшення концентрації даних емульгаторів покращує фільтраційні властивості ГЕБР, істотно знижуючи при цьому втрати вуглеводневої фази. Фільтрація розчинів, стабілізованих емульгаторами DcD і DcT, являє собою в певному ступені рівномірний процес: значення  $\Phi_{30}$  перевищують  $\Phi_{\text{мит}}$  (миттєва фільтрація) в середньому в 3-4 рази. Товщина фільтраційної кірки не перевищує 2-3 мм.

Зовсім інший характер фільтрації мають бурові розчини, стабілізовані емульгатором DcM. У таких розчинів фільтрація ( $\Phi_{30}$ ) нелінійно зростає, причому, зростання помітно прискорюється в області високих концентрацій емульгатора, досягаючи надзвичайно високих для ГЕБР значень – 20-22 мл. Динаміка фільтрації також сильно відрізняється від динаміки фільтрації розчинів, отриманих на основі інших емульгаторів. У випадку моноетаноламідів більша частина фільтрату – в середньому це 65-70 %, виділяється в перші секунди випробувань, тобто відношення  $\Phi_{30}:\Phi_{\text{мг}}$  в даному випадку не перевищує 1,5. Відрізняється також і отримана фільтраційна кірка, яка для даних розчинів має товщину 5-7 мм.

Крім цього, необхідно зазначити, що для всіх досліджуваних ГЕБР фільтрат являє собою систему: вуглеводень – інвертна емульсія, що не містить навіть слідів водної фази, що свідчить про відносно високу стабілізуючу здатність всіх трьох емульгаторів проти коалесценції глобул.

Таблиця 3.1 – Результати фільтраційних досліджень модельних ГЕБР

Емульгатор	Вміст емульгатора, г/дм <sup>3</sup>	Фільтрація, мл			Співвідношення фаз у фільтраті: вуглеводнева фаза:емульсія
		Φ <sub>мит</sub>	Φ <sub>7,5</sub>	Φ <sub>30</sub>	
30:70*					
DcM	4,2	3,6	7,4	9,6	60:40
	5,6	4,0	7,6	10,2	60:40
	11,0	7,0	9,2	12,2	65:35
	16,6	5,2	6,8	8,8	50:50
	27,6	9,8	13,0	15,0	35:65
	38,6	9,6	12,6	14,6	35:65
DcD	4,2	2,6	5,0	7,4	65:35
	5,6	2,2	4,4	6,6	60:40
	11,0	1,8	3,6	5,2	55:45
	16,6	1,8	3,2	4,6	50:50
	27,6	1,0	2,0	3,2	40:60
	38,6	1,2	2,8	4,2	25:75
DcT	4,2	2,8	5,6	8,4	60:40
	5,6	2,2	4,2	6,8	75:25
	11,0	1,4	2,8	4,4	70:30
	16,6	1,8	3,0	4,6	40:60
	27,6	2,2	3,8	5,2	35:65
	38,6	1,2	2,2	3,6	30:70
40:60*					
DcM	3,48	6,0	7,2	9,2	40:60
	4,53	4,0	5,6	6,6	30:70
	9,23	4,0	5,0	6,0	40:60
	13,77	5,0	7,2	8,2	30:70
	22,96	7,5	9,5	10,0	20:80
	32,21	15,0	20,6	21,8	10:90
DcD	3,48	2,6	4,0	5,4	60:40
	4,53	1,2	2,0	3,0	65:35
	9,23	1,6	2,8	3,8	70:30
	13,77	0,6	1,6	2,8	70:30
	22,96	0,4	1,4	2,2	50:50
	32,21	1,2	2,0	2,8	45:55
DcT	3,48	2,0	2,6	4,0	80:20
	4,53	1,0	3,8	6,0	70:30
	9,23	1,4	2,6	4,0	50:50
	13,77	1,0	2,0	3,2	45:55
	22,96	1,8	2,8	3,6	20:80
	32,21	0,8	1,6	2,6	20:80

\* - відношення фаз в ГЕБР: водна-вуглеводнева

Раніше, в роботі, було показано, що моноетаноламід жирних кислот

талового масла утворюють інвертні емульсії з більш високими реологічними показниками, ніж, наприклад, аналогічні діетаноламіді. Причому ці відмінності стають явно помітними при вмісті водної фази в емульсії менше 70 %. Пояснення цих закономірностей базувалося на підвищеній в'язкості дисперсійного середовища, що містить розчинений емульгатор. Таким чином, більш високі значення реологічних показників ГЕБР, стабілізованих ДсМ, у порівнянні з іншими емульгаторами корелюють з отриманими раніше на модельних емульсіях результатами і є передбачуваними.

Більш несподіваними виявилися розглянуті вище результати фільтраційних досліджень, які неможливо пояснити особливостями реологічної поведінки емульсій. Високі показники фільтрації бурових розчинів, стабілізованих ДсМ, дозволяють говорити про те, що в присутності надлишку моноетаноламідів жирних кислот органогліні перестав виконувати функції знижувача фільтрації. На наш погляд, в даному випадку ми маємо справу зі специфічними взаємодіями в системі: емульгатор – органоглина. Дивним є той факт, що ДсМ вибірково діє тільки на фільтраційні характеристики бурового розчину, не погіршуючи при цьому його реологічних властивостей. Очевидне на перший погляд припущення про те, що моноетаноламіді перешкоджають утворенню структурованої системи органоглини в обсязі вуглеводневої фази в даному випадку не справедливе, оскільки при цьому спостерігалось б різке падіння таких структурно-механічних властивостей, як ДНЗ і СНЗ, чого на практиці не відбувається.

Головна відмінність моноетаноламідів жирних кислот від аналогічних похідних діетаноламіну і триетаноламіну полягає в розмірах полярної частини молекул. У досліджуваному ряді емульгаторів молекули ДсМ мають найменш розгалужену і найменш об'ємну полярну групу (рисунок 3.1). Наслідком цього може бути більш щільне, або специфічне, упакування молекул зазначеного ПАР при їх самоасоціації в надмолекулярні структури, такі як міцели, адсорбційні шари або різні рідкокристалічні фази. Ймовірно, утворенням таких структур пояснюється аномальна поведінка бурових розчинів, що містять даний

емульгатор. Необхідно відзначити, що раніше подібні питання в науковій літературі не висвітлювалися, у зв'язку з чим, вони вимагають спеціальних досліджень.

Таким чином, на прикладі продуктів конденсації жирних кислот з деякими етаноламінами було показано:

1. Хімічна природа емульгатора може чинити принципово різний вплив на властивості стабілізованих ними ГЕБР. Так, використання діетаноламідів жирних кислот і ефірів триетаноламіну дає бурові розчини з близькими реологічними і фільтраційними характеристиками, при цьому бурові розчини на основі діетаноламідів мають більш високу електростабільність;

2. Моноетаноламідів жирних кислот утворюють ГЕБР з істотно вищими структурно-механічними властивостями, такими як ДНЗ і СНЗ, у порівнянні з вищезазначеними емульгаторами, однак при цьому помітно погіршуються показники фільтрації бурових розчинів, особливо в області високих концентрацій емульгатора.

### **3.2 Вплив умов синтезу емульгатора DcD на властивості гідрофобно-емульсійних бурових розчинів**

Раніше було показано, що продукти конденсації жирних кислот з етаноламінами в залежності від структури аміну здатні надавати ГЕБР різні властивості. Даний розділ є продовженням досліджень з синтезу та застосування алкілоламідів жирних кислот в якості емульгаторів інвертних емульсій. Метою даного розділу було дослідження впливу умов синтезу діетаноламідів жирних кислот методом прямого амідування на властивості стабілізованих ними ГЕБР.

В якості модельного розчину використовувався розчин, описаний в розділі 2.1, з тією ж методикою приготування. Склад був постійним, варіювався тільки час синтезу емульгатора. У роботі визначалася залежність

основних технологічних параметрів ГЕБР (електростабільності, реологічних і фільтраційних) від температури і тривалості синтезу емульгатора.

Залежності ES ГЕБР від тривалості синтезу емульгатора при різних температурах представлені на рис. 3.5, з якого видно, що на всіх кривих відзначаються максимуми електростабільності, але положення піків максимумів, їх ширина і висота визначаються температурою синтезу. Зразки, отримані при температурі 190 °С, вже через 60 хв утворюють ГЕБР з максимальною ES, що досягає 600 В. При температурі 170 °С максимум ES спостерігається через 2 години синтезу, при температурі 150 °С – через 3 години, при цьому максимум електростабільності знижується до 530 В. Подальше збільшення тривалості синтезу емульгаторів зменшує ES бурових розчинів. Чим вища температура синтезу, тим різкіше знижується ES після досягнення максимального значення. Таким чином, чим вища температура синтезу, тим вищою стабілізуючою здатністю володіють отримані продукти і тим менше необхідний для цього час синтезу і його діапазон.

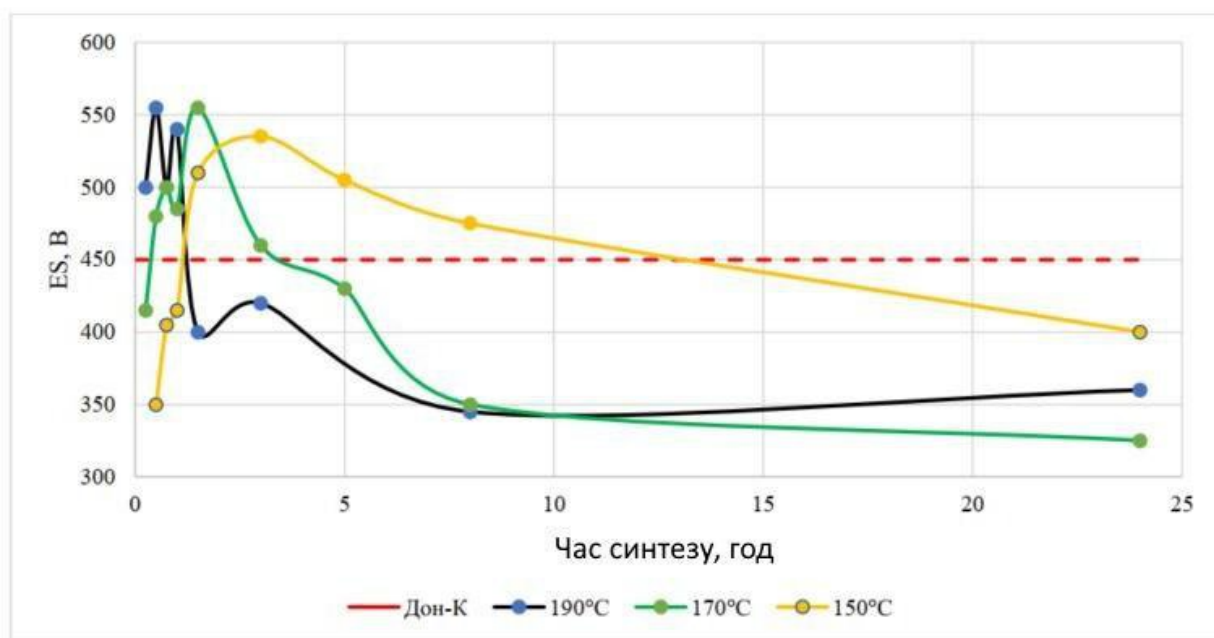


Рисунок 3.5 – Залежність ES ГЕБР від часу синтезу емульгатора DcD

Зростання ES на початкових етапах синтезу, на думку авторів, пов'язане з накопиченням у реакційній суміші діетаноламідів, що мають найбільшу здатність стабілізувати інвертні емульсії. Максимуми ES відповідають максимальним концентраціям діетаноламідів. Подальше зниження ES обумовлено вторинними реакціями, в результаті яких вміст діетаноламідів знижується, побічних продуктів – зростає. При цьому очевидно, що продукти побічних реакцій за стабілізуючою здатністю істотно поступаються діетаноламидам. Підвищені температури синтезу сприяють більш швидкому утворенню суміші сполук діетаноламідів, але в той же час прискорюють вторинні реакції, в яких дані речовини незворотно перетворюються в інші продукти. Цим пояснюються швидке зростання і таке ж швидке зниження ES бурових розчинів, стабілізованих емульгаторами, які отримані при підвищених температурах. Для порівняння на рис. 3.5 наведено ES бурового розчину, приготовленого з використанням емульгатора Дон-К. Його електростабільність приблизно на 100-150 В нижча за максимальні значення даного показника досліджуваних емульгаторів, проте при великій тривалості амідкування стабілізуюча здатність отриманих продуктів виявляється істотно нижчою, ніж у емульгатора Дон-К. Таким чином, підвищення температури синтезу діетаноламідів знижує час процесу і дозволяє отримувати більш агрегативно стійкі ГЕБР.

На відміну від пластичної в'язкості такі структурно-механічні властивості ГЕБР, як динамічне (ДНЗ) і статичне (СНЗ) напруження зсуву, більшою мірою залежать від умов синтезу емульгатора. Авторами показано, що всі залежності структурно-механічних властивостей бурових розчинів від тривалості синтезу проходять через мінімуми (рис. 3.6).

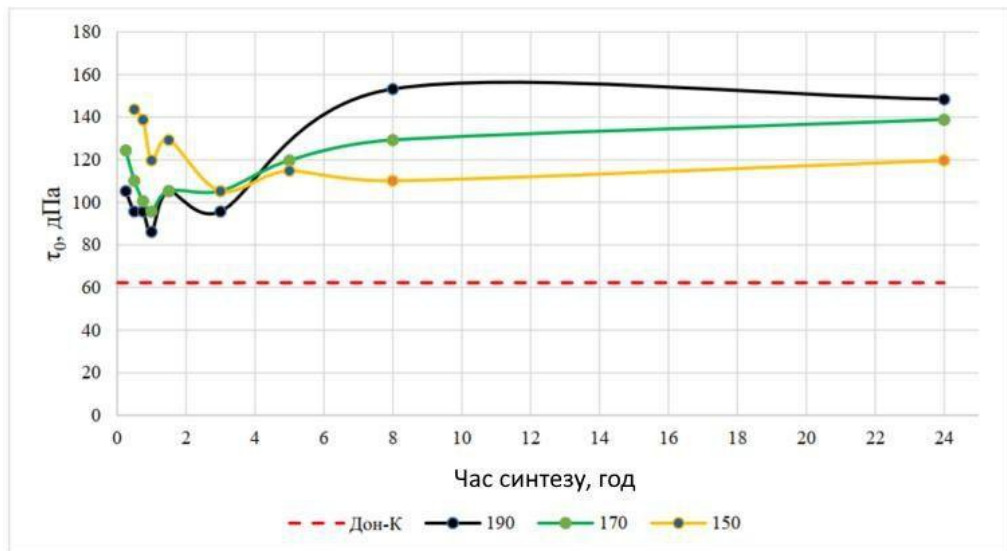


Рисунок 3.6 – Залежність ДНЗ ГЕБР від часу синтезу емульгатора DcD

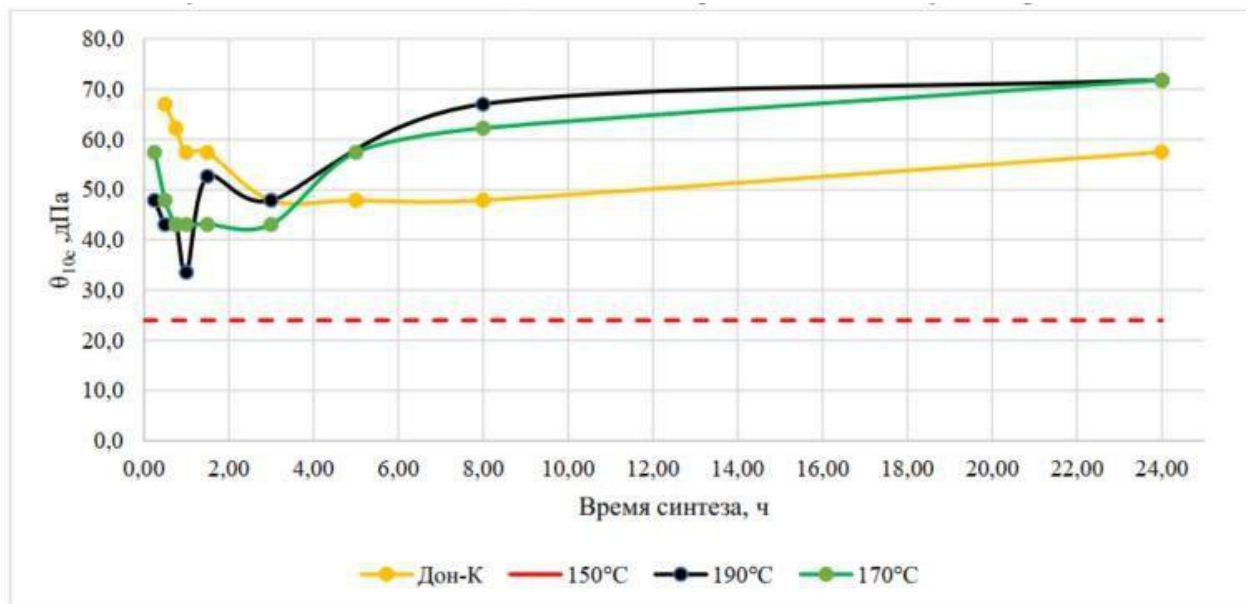


Рисунок 3.7 – Залежність СНЗ ГЕБР від часу синтезу емульгатор DcD

Як і у випадку ES, положення, глибина і ширина мінімуму визначаються температурою реакції: чим вона вища, тим швидше досягається мінімум, нижче значення показника при мінімумі і вже його діапазон. Аналіз отриманих даних показав, що мінімуми на кривих ДНЗ – час синтезу і СНЗ – час синтезу для кожної температури знаходяться практично в тих же часових діапазонах, що і максимуми ES (див. рис. 3.7). Це дозволяє припустити, що максимальний вміст діетаноламідів в емульгаторі відповідає максимальній ES бурового

розчину, але мінімальним ДНЗ і СНЗ. Зниження напружень зсуву на початкових ділянках залежностей пов'язане з першою фазою процесу, коли амонійна сіль перетворюється в діетаноламід. Зростання ДНЗ і СНЗ після мінімуму, ймовірно, обумовлено зазначеними вище вторинними реакціями, в результаті яких вміст суміші сполук 1 і 2 знижується, а побічних продуктів збільшується. Як видно з рис. 3.6, при температурах 170 і 190 °С після 24 год синтезу емульгатора ДНЗ бурових розчинів зростають приблизно в 1,5 рази, а СНЗ – в 2 рази в порівнянні з їх мінімальними значеннями.

Порівняння отриманих ДНЗ і СНЗ з аналогічними параметрами бурового розчину, приготованого з використанням емульгатора Дон-К, показує, що структурно-механічні показники ГЕБР на основі продуктів прямого амідуювання переважно мають більш високі значення. Винятком є зразки, синтез яких проводився при підвищених температурах протягом часу, що відповідає, на думку авторів, максимальним концентраціям суміші сполук 1 і 2 в продуктах реакції. Розглядаючи емульгатор Дон-К як «еталонні» діетаноламідні жирних кислот, що не містять побічних продуктів, характерних для прямого амідуювання, можна зробити висновок, що речовини, які утворюються на пізніх етапах синтезу, мають структуроутворюючі властивості, які обумовлюють зростання напружень зсуву бурового розчину. В якості таких речовин можуть бути не тільки зазначені вище побічні продукти, але і, наприклад, димери та олігомери ненасичених жирних кислот та їх похідних, які утворюються при високих температурах [9].

Цим, зокрема, можна пояснити більш різке зростання ДНЗ і СНЗ для емульгаторів, отриманих при температурах 170 і 190 °С. Слід також зазначити, що умови синтезу діетаноламиду не впливають на тиксотропні властивості ГЕБР, які у всіх без винятку зразків практично відсутні: коефіцієнт тиксотропії  $_{10/1} \approx 1$ . Досвід буріння свердловин показує, що дуже високі структурно-механічні властивості бурового розчину є причиною таких ускладнень: збільшення тиску на насосах при відновленні

циркуляції розчину; підвищення ймовірності гідророзриву пласта;  
зниження ефективності очищення бурового

розчину від шламу та ін. У даній роботі при виборі рецептури модельних ГЕБР авторами не ставилося завдання підбору його складу до конкретних умов буріння. Внаслідок того, що в модельних ГЕБР містилася досить висока частка водної фази (40 %), реологічні показники виявилися досить високими. На перший погляд, це не є проблемою, оскільки реологічні властивості ГЕБР на відміну від ES легко регулюються, наприклад, зміною співвідношення вмісту води – вуглеводню, а також кількістю вмісту води – вуглеводню, а також кількістю структуроутворювача в буровому розчині. Однак на практиці переважно використання ГЕБР з якомога вищою часткою водної фази, оскільки це істотно знижує вартість бурового розчину за умови, що його граничні напруження зсуву не перевищують заданих значень. Отже, додаткове зростання реологічних показників, обумовлене тільки властивостями емульгатора, є небажаним, оскільки при відновленні циркуляції розчину призводить до підвищеного навантаження на насосне обладнання, погіршення прокачуваності та інших негативних явищ. Як показали отримані результати, неправильно обрані умови синтезу емульгатора, зокрема діетаноламідів жирних кислот, можуть істотно вплинути на структурно-механічні властивості готового бурового розчину, що не дозволяє використовувати більш економічні варіанти його рецептури.

*Фільтрація.* Показник фільтрації (за 30 хв) всіх досліджуваних ГЕБР знаходиться на досить низькому рівні і варіюється в вузькому діапазоні – від 2,2 до 3,6 мл. При цьому залежності даного показника від умов синтезу емульгатора авторами не встановлено. Фільтрат являє собою інвертну емульсію, іноді з невеликою кількістю вільного дизельного палива, що виділяється на пізніх стадіях фільтрації. Водної фази немає, що свідчить про високу стабілізуючу здатність усіх зразків емульгаторів незалежно від умов їх синтезу. Товщина фільтраційної кірки не перевищує 2–3 мм.

Малі фільтраційні втрати і тонка кірка є одними з головних переваг ГЕБР у порівнянні з розчинами на водній основі. Зазначені властивості дозволяють ефективно проводити розкриття продуктивних низькопроникних колекторів,

що особливо актуально в даний час [2, 3]. Крім того, знижуються втрати бурового розчину в процесі його циркуляції. Відсутність водної фази у фільтраті досліджуваних розчинів також є позитивним фактором, оскільки виключається проникнення води в поровий простір колектора, що викликає його кольматацію і зниження проникності.

### 3.3 Висновки до розділу 3

1. Хімічна природа емульгатора: Емульгатори ряду похідних жирних кислот та етаноламінів ефективно стабілізують зворотні емульсії (вода в оліві) завдяки своїй амфіфільній структурі. Варіації в довжині вуглеводневого ланцюга жирної кислоти та типі амінової групи етаноламіну безпосередньо впливають на гідрофільно-ліпофільний баланс (ГЛБ) емульгатора, що критично важливо для стабільності кінцевого розчину. Правильний вибір співвідношення гідрофобних та гідрофільних частин молекули дозволяє досягти оптимальної електростабільності, низької фільтрації та бажаних реологічних властивостей розчину.

2. Умови синтезу емульгатора DcD: Параметри синтезу, такі як температура, час реакції та співвідношення реагентів, визначають кінцевий хімічний склад продукту (наприклад, ступінь етерифікації або амідування). Ці умови впливають на ефективність емульгатора DcD: оптимізований синтез забезпечує максимальну адсорбційну активність на межі розділу фаз, що підвищує термостабільність ГЕБР та його стійкість до агресивних середовищ (солоня вода, високий тиск).

Таким чином, цілеспрямоване регулювання хімічної структури емульгатора (шляхом вибору сировини) та контроль параметрів його синтезу дозволяють створювати "індивідуальні" гідрофобно-емульсійні бурові розчини з наперед заданими експлуатаційними характеристиками, що відповідають конкретним гірничо-геологічним умовам буріння.

## ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ

У роботі вирішено важливу науково-технічну задачу встановлення закономірностей впливу хімічної будови та умов синтезу органічних емульгаторів (похідних жирних кислот та етаноламінів) на ключові експлуатаційні властивості гідрофобно-емульсійних бурових розчинів для оптимізації їх рецептури.

1 У ході виконання магістерської дисертації проведено літературний огляд, в якому розглянуто основні системи РВО, представлені на ринку сервісу бурових розчинів. Наведено загальні поняття гідрофобно-емульсійних бурових розчинів, проаналізовано та описано основні класи емульгаторів, що використовуються для стабілізації зворотних емульсій.

2 За допомогою модельного бурового розчину, згідно з описаними в ході роботи методиками, були отримані графічні та табличні залежності властивостей електростабільності, реологічних параметрів, фільтраційних параметрів від концентрації досліджуваних емульгаторів, часу і температури синтезу емульгатора DcD, лужності середовища емульсії.

3 Гідрофобно-емульсійні бурові розчини, стабілізовані досліджуваними емульгаторами, мають максимум електростабільності, причому цей пік електростабільності сильно залежить від проведення реакції амідуювання. Для більшості зразків, включаючи промисловий емульгатор, присутність у своєму складі вапна призводить до погіршення реологічних властивостей, ослаблення агрегативної стійкості емульсії.

4 Проведення досліджень приводить до висновку, що при знанні кращих умов синтезу емульгатора можна отримувати ті ж властивості гідрофобно-емульсійного бурового розчину при різних співвідношеннях фаз. Це призводить до скорочення витрат на приготування куба розчину і до більшої рентабельності використання РВО в якості промивної рідини в бурінні.



## СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Алмерс В. / Стабільність емульсії води в нафті. // J. Colloid. Sei., 1959, v. 14. -510 p.
2. Арсланбеков А.Р., Лутфуллін А.А., Меденцев А.В., Мосін В.А., Корольов А.В. Розкриття гідрофобних колекторів з використанням бурових розчинів на вуглеводневій основі // Буріння і нафта. – 2014. – № 9. – С. 29-32
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. Бурові розчини на вуглеводневій основі. Демонстраційний матеріал компанії «M-I SWACO».
5. Бурові розчини на вуглеводневій основі. Демонстраційний матеріал компанії «Halliburton».
6. ВБН В.2.4-00013741-001:2008. Споруджування свердловин на газ і нафту. Основні положення.
7. Волков А.А., До питання руйнування стабільних водонафтових емульсій / А.А. Волков, В.Д. Балашова, О.Ю. Коновальчук // Нафтопромислова справа. – 2012. – №5. – с.40-42.
8. Глущенко В.Н., Кендіс М.Ш., Вакулко Т.Е., Орлов Г.А. Вплив в'язкості вуглеводневого середовища і об'ємного співвідношення на властивості зворотних емульсій.- Нафтове господарство.- 1985.- № 7.- 45-48 с.
9. ДСТУ EN 16297-1:2017 (EN 16297-1:2012, IDT) Насоси. Відцентрові насоси. Частина 1: Загальні вимоги та процедури для випробування та обчислення показника енергоефективності.
10. Іващенко А.П. Дослідження одномірного фільтраційного потоку в середовищах, що деформуються під дією градієнтів напору / А.П. Іващенко // Сучасні проблеми теорії фільтрації. Вісник УДАВГ. – Рівне, 1998. – С. 61–65.
11. Кондрат Р.М. Удосконалення технології експлуатації свердловини з високов'язкими нафтами / Р.М. Кондрат, Б.Б. Синюк, І.І. Хомин, О.Р.

Кондрат, Л.Р. Смоловик // Науковий вісник ІФНТУНГ. – 2007. - № 1(15). – С. 27-34.

12. Коцкулич Я.С. Закінчування свердловин: підручник / Я.С. Коцкулич, О.В. Тищенко. – К.: Інтерпрес ЛТД, 2009. – 366 с.

13. Коцкулич Я.С. Стан кріплення нафтогазових свердловин і шляхи його покращання / Я.С.Коцкулич, І.І. Витвицький // Науковий вісник ІФНТУНГ. – 2005. - №2. – С.41-44.

14. Кривуля С. В. Напрямки геологорозвідувальних робіт по нарощуванню ресурсів, запасів та видобутку газу на родовищах ДК «Укргазвидобування» у центральній та південно-східній частині ДДЗ [Текст] / С. В. Кривуля // Питання розвитку газової промисловості України: зб. наук. прць. – Х.: УкрНДІгаз, 2011. – Вип. XXXIX. – С. 3–11. Серія «Геологія. Географія. Екологія», випуск 43 - 45

15. Кунцяк Я.В. Експериментальні та промислові дослідження і прогнозування стійкості стовбурів горизонтальних свердловин в нестійких породах / Я.В. Кунцяк, Р.Я. Кунцяк // Розвідка та розробка нафтових і газових родовищ. – 2011. – № 1(38). – С. 62-68.

16. Мухін, Л.К. Промивні розчини на нафтовій основі / Л.К. Мухін // Праці Української науково-технічної конференції з термо- та солестійких рідин і тампонажних розчинів.- Київ.: АН УРСР, 1970.

17. Ребіндер, П.А. Сучасні проблеми колоїдної хімії / П.А. Ребіндер // Колоїдний журнал. – 1958. - т. 20. - № 5. - С. 527-539

18. СОУ 09.1-30019775-245:2015. Свердловини на нафту і газ. Попередження газонафтоводопроявів і відкритих фонтанів при бурінні та капітальному ремонті свердловин. ПАТ “Укргазвидобування”

19. СОУ 11.2-20077720-030:2008. Свердловини на нафту і газ. Кріплення. Основні положення. НАК “Нафтогаз України”

20. СОУ 11.2-30019775-030:2013. Свердловини на нафту і газ. Розрахунок обсадних колон. ПАТ “Укргазвидобування”.

21. СОУ 11.2-30019775-105:2007. Свердловини на нафту і газ. Попередження порушення стійкості стінок ствола при бурінні. ДК “Укргазвидобування”.
22. СТП 320.00158764.014-2001. Кріплення свердловин. ДК “Укргазвидобування”
23. СТП 320.00158764.067-2003. Інструкція по закінченню свердловин бурінням. ДК “Укргазвидобування”
24. Технологія і техніка буріння. Узагальнююча довідникова книга. / В.С. Войтенко, В.Г. Вітрик, Р.С. Яремійчук, Я.С. Яремійчук – Львів: Вид-во «Центр Європи», 2012. – 708 с.
25. ANSI/API 13/ISO 10416 Recommended Practice for Laboratory Testing of Drilling Fluids // American petroleum institute, 2004. – 137 p.
26. Barati R.; Liang J. A review of Fracturing Fluid Systems Used For Hydraulic Fracturing of Oil and Gas Wells. J. APPL. POLYM. SCI., DOI:10.1002/APP.40735, 2014.
27. Becker T. Correlations for Drill-Cuttings Transport in Directional-Well Drilling. PhD thesis, University of Tulsa, 1987.
28. Bittencourt A. C. Reservoir development and design optimization / A. C. Bittencourt, R.N. Home // SPE 38895. – 1997. – P.14. 168. Blanco E.R. Hydraulic fracturing requires extensive disciplinary interaction / E.R. Blanco // Oil and Gas J. –1990. – № 12. – P. 112–118.
29. Bomba A. Complex mathematical modeling of nonlinear processes of displacement considering inclusions / A. Bomba, A. Sinchuk, S. Yaroshchak // VIII International Conference POROUS MATERIALS. Theory and Experiment (INTERPOR’12) – L’viv, 2012. – С. 21-22.
30. Briggs P.J. Development of heavy-oil reserves / P.J. Briggs, R.P. Baron, R.J. Fulleylove, M.S. Wright // J.Petrol.Technjl. – 1988. – Vol.40.numb.2. – P.206 -214.
31. Carlson M. Practical Reservoir Simulation / M. Carlson // PennWell. – 2003. – 540 p.

32. Chen C.-C. Modeling a fractured well in a composite reservoir / C.-C. Chen, R. Raghavan // SPE Form. Eval.– 1995.– V. 10.– № 4.– P. 241–246.
33. Chenevert M.E. Oil base mud ballanced activity of water face for the drilling of caving schale. – J. of Petrol Techn. 1970, №10, p. 1309-1316.
34. Chu W. A new model for a fractured well in a radial composite reservoir / W. Chu, G.D. Shank // SPE Form. Eval.– 1993. – V. 8.– № 3.– P. 225– 233.
35. Cinco-Ley H. Evaluation of hydraulic fracturing by transient pressure analysis methods / H. Cinco-Ley // SPE Form. Eval. – 1982. – V. 4.– № 1.– P. 25–33. 150
36. Currie I. G. Fundamental Mechanics of Fluids. 3rd edition. / I. G Currie. – Marcel Dekker, Inc., New. York, – 2003. - 525 p.
37. Dahi-Taleghani A. Analysis of hydraulic fracture propagation in fractured reservoirs: an improved model for the interaction between induced and natural fractures, PhD Dissertation, University of of Texas at Austin, pp. 216, 2009.
38. Das D.B. Upscaling Multiphase Flow in Porous Media From Pore to Core and Beyond / D.B. Das, S.M. Hassanizadeh. // Springer. – 2005. – 257 p.
39. Dilts G.A. Moving-least-squares-particle hydrodynamics II: conservation and boundaries / G. A. Dilts // International Journal for Numerical Methods in Engineering. – 2000. – 48(10). – P. 1503 – 1524.
40. Economides M.J. Reservoir Stimulation / M.J. Economides, K.G.Nolte. – Eglewood Cliffs: New Jersey. – 1989.– 430 p.
41. Elbel J.L. Considerations for optimum fracture geometry design / J.L. Elbel // SPE Prod. Eng.– 1988.– V. 3.– № 3.– P. 323–327.
42. Geertsma J. A rapid method of predicting width and extent of hydraulically induced fractures / J. Geertsma, F. de Klerk // J. Petrol. Technol. – 1969. – № 12.– P. 1571–1581.
43. Gillard, N.; Thomas, A.; Favero, C. Novel Associative Acrylamide-based Polymers for Proppant Transport in Hydraulic Fracturing Fluids, in SPE International Symposium on Oilfield Chemistry, Woodlands, 2013

44. Guyaguler B. Optimization of well placement and assessment of uncertainty. A dissertation for the degree of doctor of philosophy / B. Guyaguler. – Stanford University, 2002. – 137 p.
45. Haber S. Boundary Conditions for Darcy' s Flow Through Porous Media / S. Haber, R. Mauri // J. Multiphase Flow. – 1983. – 9, №5. – P. 561–574.
46. Hoteit H. Numerical modeling of two-phase flow in heterogeneous permeable media with different capillarity pressures / H. Hoteit, A. Firoozabadi // Advances in Water Resources. – 2008. – Volume 31, Issue 1. – P. 56-73.
47. Instruction manual «Electrical Stability Meter» #131-50, updated 12/10/2015, ver. 3.0. OFI Testing Equipment, Inc.
48. Instruction manual «Model 800 Viscometer» #130-76-C, updated 8/10/2015, ver. 8.0. OFI Testing Equipment, Inc
49. Kazemi H.; Fakcharoenphol P.; Miskimins J. Simulation of Gel Filter Cake Formation, Gel Cleanup, and Post-Frac Well Performance in Hydraulically Fractured Gas Wells. SPE Production & Operations, 235-245, August 2013
50. Kenny P. Ester-based muds show promise for replacing some oil-base muds // Oil & Gas Journal, 1993, - Nov. 8, - pp. 89-91.
51. MFrac-II. Hydraulic Fracturing Simulator. - Meyer & Associates, Inc. Conroe, Texas, 1994. - Version 7.x. - 160 p
52. Oil-based muds and Synthetic-based muds: Formulation, Engineering, Field habits and Recommendations. Official manual of Halliburton Company, 2011.
53. Omland, T.H. Detection Techniques Determining Weighting Material Sag in Drilling Fluid and Relationship to Rheology / T.H. Omland, A. Saasen, P.A. Amundsen // Annual transactions of the Nordic rheology society, vol. 15, 2007.
54. Petroleum Geology of the Cusiana Field, Llanos Basin Foothills, Colombia; AAPG Bulletin, v. 79, no. 10, 1995, p. 1444-1463.
55. Schlumberger Company [Электронный ресурс]. - G., 2013.- Режим доступа: <http://slb.com>.
56. Smith M. B.; Montgomery C. T. Hydrauling Fracturing, CRC Press, 2015.

57. White W., McLean F. Better practices and synthetic fluid improve drilling rates // Oil & Gas Journal, 1995, - Feb. 20, - pp. 43-46.
58. Zamora, M. Taming of the Shoe / M. Zamora // American association of drilling engineers, 2011, p. 1-7.