

На правах рукописи

БОРОДИН СЕРГЕЙ АЛЕКСЕЕВИЧ

**РАЗРАБОТКА УСОВЕРШЕНСТВОВАННЫХ МЕТОДОВ
ИССЛЕДОВАНИЯ ИНГИБИРУЮЩЕЙ СПОСОБНОСТИ
СТАБИЛИЗАТОРОВ НАБУХАНИЯ ГЛИН ДЛЯ ЖИДКОСТЕЙ
ГИДРОРАЗРЫВА ПЛАСТА**

1.4.10. Коллоидная химия

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Москва – 2022

Работа выполнена на кафедре технологии химических веществ для нефтяной и газовой промышленности федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Российский государственный университет нефти и газа (национальный исследовательский университет) имени И.М. Губкина» (ФГАОУ ВО «РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина»).

Научный руководитель: **Магадова Любовь Абдулаевна**
Доктор технических наук, доцент
ФГАОУ ВО «РГУ нефти и газа (НИУ) имени
И.М. Губкина»

Официальные оппоненты: **Башкирцева Наталья Юрьевна**
Доктор технических наук, профессор
ФГБОУ ВО «Казанский национальный
исследовательский технологический
университет»

Пищухин Василий Михайлович
Кандидат технических наук
ООО «Газпром ВНИИГАЗ»

Ведущая организация: **АО «Всероссийский нефтегазовый
научно-исследовательский институт
имени академика А.П. Крылова»**

Защита диссертации состоится «16» февраля 2023 г. в 14⁰⁰ на заседании диссертационного совета 24.2.369.01 на базе ФГАОУ ВО «РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина» по адресу: 119991, Москва, Ленинский проспект, 65, корп. 1 (аудитория 541).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГАОУ ВО «РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина» и на сайте университета https://www.gubkin.ru/diss2/files/d01-Borodin/Dissertation_Borodin_SA.pdf

Автореферат разослан «__» _____ 2022 г.

Учёный секретарь
диссертационного совета
24.2.369.01, д.х.н.



Е.С. Бобкова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования. Гидравлический разрыв пласта (ГРП) представляет собой метод интенсификации работы скважины. Процесс включает закачку под высоким давлением жидкости для гидроразрыва в ствол скважины для создания трещин в продуктивных слоях породы, через которые фильтрация скважинных флюидов будет производиться легче. После завершения процесса ГРП гидравлическое давление, создающее трещины, сбрасывается и трещины удерживают от смыкания частицы расклинивающего материала (песок, пропант).

С момента перехода жидкостей ГРП с углеводородной основы на водную – на минерализованные воды, а затем на пресные, возникли дополнительные осложнения, связанные с совместимостью жидкости ГРП и ее остатков с породой коллектора и пластовыми флюидами.

Для ряда месторождений присуще наличие глинистых минералов в составе породы-коллектора. Глинистые минералы имеют слоистое строение. В кристаллической решетке слои удерживаются, в основном, силами Ван-дер-Ваальса, что при воздействии ионов, компенсирующих заряд, приводит к расщеплению кристаллической решетки вдоль базальных поверхностей с образованием мельчайших чешуек размером не более 2 мкм.

Структура кристаллической решетки определяет свойства глинистого минерала, важнейшим из которых является специфика взаимодействия с водой и водными растворами – набухание. Для некоторых типов глинистых минералов, например относящихся к группе смектитов, это взаимодействие протекает настолько энергично, что в результате приводит к изменению межслоевого расстояния (внутрикристаллическому набуханию) и значительно повышает их коллоидную активность, и приводит к многократному увеличению удельной поверхности. В условиях ограниченного объема процесс набухания сводится к заполнению глинистыми частицами свободного пространства – в условиях пористой среды к заполнению пор.

Пресная техническая вода, являющаяся основой большинства закачиваемых в пласт жидкостей для ГРП, приводит к изменению минералогического состава контактирующего с породой флюида. Смещение равновесия приводит к набуханию глинистых частиц, что в свою очередь может привести к снижению или полному отсутствию эффективности проведенных операций ГРП из-за коагуляции порового пространства продуктивного коллектора. Для решения такой проблемы в состав жидкостей ГРП на водной основе входят специальные реагенты – стабилизаторы глин, задачей которых является предотвращение набухания глинистых частиц за счет физико-химической модификации поверхности минералов.

Стабилизаторы глин представляют собой неорганические и органические соли, полимеры, катионные поверхностно-активные вещества (КПАВ). Для оценки их действия на территории Российской Федерации применяют различные методики, наиболее распространенными из которых являются:

- оценка набухания глины в свободном объеме по седиментационной стабильности суспензии;
- оценка набухания глин на таймере капиллярной пропитки;
- оценка стабильности кернового материала в роликовой печи;
- определение коэффициентов набухания на приборе Жигача-Ярова;
- исследование линейной деформации навески глинопорошка на приборе Жигача-Ярова или аналогичном;

В литературных источниках описывается дополнительно более десяти прямых и косвенных методов оценки влияния жидкости на породу. Набухание глин – сложный в изучении процесс, поскольку является результатом многих явлений, связанных между собой. Наличие различных методик, оборудования и методов интерпретации данных подтверждает этот факт.

Возрастающий интерес к технологии ГРП, обусловленный применением большого количества операций для интенсификации скважин, требует разработку более точных методик оценки влияния жидкости на набухание глиносодержащих пород. Недоработанность данного вопроса может приводить к снижению эффективности проводимых операций за счет снижения проницаемости притрещинных зон вызванных влиянием технологических жидкостей на водочувствительные участки породы.

Отсутствие единого стандарта тестирования ингибирующей способности стабилизаторов глин и наличие большого разнообразия методик исследования не позволяет однозначно оценить степень влияния жидкости на набухание глиносодержащих образцов. Оценка набухания глиносодержащих образцов породы с использованием обобщения и совершенствования методологии их исследования позволит наиболее полно изучить влияние жидкостей ГРП на породу пласта для предотвращения неблагоприятных последствий в виде снижения проницаемости продуктивной зоны.

Степень разработанности темы исследования. Способы оценки влияния жидкостей на породу, а именно влияния жидкостей ГРП на набухание глин в пласте, начали изучать с середины прошлого века – с момента замены углеводородных жидкостей на водные систем. Большой вклад в исследования вопроса об оценке влияния жидкостей на водочувствительные участки породы-коллектора внесли такие ученые, как Яров А.Н., Жигач К.Ф., Грей Д.

Р., Дарли Г.С.Г., Городнов В.Д., Осипов В. И., Соколов В. Н., Майер Дж., Хавкин А. Я., Финк Й.К., Ховард П.Р., Грим Р.Е. и многие другие.

Цель диссертационной работы. Совершенствование методологии исследования ингибирующей способности стабилизаторов набухания глин для жидкостей гидроразрыва пласта.

Основные задачи исследований:

1. Анализ методов оценки исследования ингибирующей способности стабилизаторов набухания глин для жидкостей ГРП;
2. Выделение наиболее применимых в Российской Федерации методов оценки ингибирующей способности стабилизаторов набухания глин для жидкостей ГРП;
3. Проведение исследований с использованием выделенных методов и определение границ их применимости;
4. Совершенствование методов исследований ингибирующей способности стабилизаторов набухания глин для жидкостей ГРП;
5. Разработка новых методов исследований ингибирующей способности стабилизаторов набухания глин для жидкостей гидроразрыва пласта.

Научная новизна работы:

1. Проведен сравнительный анализ известных методик по оценке влияния растворов стабилизаторов глин и жидкостей ГРП на породу, выделены методики с наилучшей корреляцией;
2. Усовершенствована методология определения ингибирующих свойств стабилизаторов глин, входящих в состав жидкостей для ГРП:
 - обнаружено, что отсутствие в методике Жигача-Ярова рекомендаций выбора навески образца приводит к тому, что коэффициент α , описывающий свойства глины в формуле расчета коэффициента набухания, получается различным для разных навесок одного и того же образца глины;
 - показано, что при массе навески, стремящейся к нулю, зависимость объема набухания от объема навески также стремится к нулю;
 - разработана новая экспериментальная методика для оценки влияния жидкостей на набухание глиносодержащих пород, учитывающая массу связанной и несвязанной жидкостей;
 - представлена формула для определения коэффициента набухания, учитывающая заполнение порового пространства образца, расширяющейся от набухания глинистой составляющей породы;

– разработаны методические рекомендации для исследования влияния жидкостей на набухание глиносодержащих пород с использованием фильтратов жидкостей ГРП;

– разработана новая экспериментальная методика для оценки свойств добавок, ингибирующих набухание глин, к жидкостям для ГРП на фильтрационной насыпной модели пласта с глинистой составляющей;

– представлена формула расчета коэффициента влияния, описывающего воздействие набухания и миграции глинистых частиц на фильтрационно-емкостные свойства породы.

Теоретическая ценность. В работе приведены исследования ингибирующей способности стабилизаторов глин с использованием различных методик, проведена оценка применимости данных методик. Усовершенствована методология определения ингибирующих свойств стабилизаторов глин жидкостей для ГРП, позволившая выявить новые закономерности исследуемого явления и повысить точность измерений. Разработан подход к оценке влияния жидкостей на глинистые минералы с применением фильтрационных насыпных моделей пласта.

Практическая значимость работы:

1. Показаны результаты исследования ингибирующей способности стабилизаторов глин при использовании различных методик;

2. Усовершенствована методика Жигача-Ярова по исследованию набухания глин для оценки стабилизаторов глин;

3. Разработана методика исследования влияния жидкостей на набухание породы с учетом порового пространства;

4. Представлена формула расчета коэффициента набухания, в которой учитывается заполнение пористого пространства расширяющимися в процессе набухания глинистыми частицами;

5. Разработана методика исследования влияния жидкостей на набухание глин с использованием фильтрационных насыпных моделей пласта с глинистой составляющей

6. Представлена формула расчета коэффициента влияния, учитывающая кольматацию порового пространства за счет расширения и миграции глинистых частиц.

Методология и методы исследования. Для решения задач диссертационной работы был проведён анализ научной, технической и патентной литературы. Для проведения лабораторных исследований в работе применялось современное научно-исследовательское оборудование, стандартные методы анализа и специальные исследовательские методики.

Положения, выносимые на защиту:

1. Анализ применимости различных методов оценки ингибирующей способности стабилизаторов глин и корреляция ключевых показателей набухания;

2. Совершенствование методологии определения ингибирующих свойств стабилизаторов глин жидкостей для ГРП, включающее:

– новую экспериментальную методику для оценки влияния жидкостей на набухание глиносодержащих пород, учитывающая массу связанной и несвязанной жидкостей;

– формулу для определения коэффициента набухания, учитывающую заполнение порового пространства образца, расширяющегося от набухания глинистой составляющей породы;

– разработку методических рекомендации для исследования влияния жидкостей на набухание глиносодержащих пород с использованием фильтратов жидкостей ГРП;

– новую экспериментальную методику для оценки свойств добавок, ингибирующих набухание глин, к жидкостям для ГРП на фильтрационной насыпной модели пласта с глинистой составляющей;

– формулу для определения коэффициента влияния, учитывающую влияние на проницаемость пористой среды набухания и миграции глинистых частиц.

Степень достоверности результатов проведенных исследований. Основные научные положения, изложенные в работе, достаточно полно и убедительно подтверждены результатами экспериментальных исследований с использованием современного научно-исследовательского оборудования и воспроизводимостью полученных результатов.

Апробация результатов исследования. Основные положения и результаты работы докладывались и обсуждались на: VI- VIII Международных научно-практических конференциях «Нефтепромышленная химия» (г. Москва, 2019-21 г.), Национальной научно-практической конференции «НЕФТЬ И ГАЗ: технологии и инновации» (г. Тюмень, 2020 г.), международной молодежной научной конференции «нефть и газ-2019» и «нефть и газ-2021» (г. Москва, 2019 и 2021 г.), XXII Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых имени выдающихся химиков Л.П. Кулёва и Н.М. Кижнера, (г. Томск, 2021г), XVIII Международного форума-конкурса студентов и молодых ученых «Актуальные проблемы недропользования», 2022г – Санкт-Петербург

Публикации. По теме диссертации опубликовано 14 научных работ, в том числе 4 в рецензируемых изданиях, входящих в международную базу

данных Scopus, и 1 входящая в перечень ВАК Министерства науки и высшего образования РФ.

Структура и объем работы. Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, заключения и списка литературы (152 ссылки). Материал диссертации изложен на 157 странице машинописного текста, включает 17 таблиц, 43 рисунка, 5 приложений.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы диссертационной работы, приведена цель и сформулированы задачи исследования, представлены научная новизна и практическая значимость полученных результатов.

В первой главе выделены и проанализированы патенты и научные труды, в которых рассмотрены методологические подходы оценки ингибирующей способности стабилизаторов глин. Также в данной главе содержится обзор по набухающим глинистым минералам и промышленно применяемым стабилизаторам глин.

При поиске и изучении информации было выявлено, что наиболее распространенными в России методами оценки ингибирующей способности стабилизаторов глин являются: оценка набухания глины в свободном объеме по седиментационной стабильности суспензии; оценка набухания глин на таймере капиллярной пропитки; оценка стабильности кернового материала в роликовой печи; определение коэффициентов набухания на приборе Жигача-Ярова; исследование линейной деформации навески глинопорошка на приборе Жигача-Ярова или аналогичном.

Во второй главе представлено описание методик оценки ингибирующей способности стабилизаторов глин и сравнение результатов, полученных при проведении исследований согласно описанным методикам. Также представлен новый подход к методике исследования набухания глин Жигача-Ярова.

Для лабораторных испытаний были отобраны четыре образца глины, относящиеся к группе монтмориллонита и палыгорскита и проявляющие различную степень набухания, а также образец кернового материала с глинистой составляющей. Для решения задач, поставленных в диссертации, в качестве исследуемых ингибиторов набухания были выбраны следующие классы химических соединений: четвертичные аммонийные соединения (ЧАС) и промышленно-выпускаемые стабилизаторы глин на их основе, цитрат и хлорид калия, а также применяемые жидкости ГРП после разрушения структуры (деструкции).

В Таблице 1 приведены характеристики методов оценки влияния жидкости на породу.

Таблица 1. Методики оценки влияния жидкости на породу

Название	Принцип оценки	Выходной параметр	Плюсы	Минусы
Методика оценки набухания породы в свободном объеме по седиментационной стабильности суспензии	Наблюдение за скоростью оседания суспензии	Процент оседание суспензии за отведенное время	Простота, не требует специального оборудования	Малая точность, сильно влияет вязкость, плотность, невозможно оценивать непрозрачные жидкости, сложно оценить границу раздела фаз
Методика оценки набухания глины в свободном объеме по отделению свободной воды центрифугированием	Определение массы отделившейся после центрифугирования жидкости	Масса отделившейся жидкости. С модификацией - коэффициент удержания жидкости, показывающий количество жидкости, адсорбированное единицей массы образца.	Увеличенная точность, низкие трудозатраты	Необходим подбор концентрации суспензии, необходимо наличие центрифуги
Метод оценки набухания глин на таймере капиллярной пропитки (ТКП)	Определение время распространения пятна жидкости от одного электрода до другого	Время капиллярной пропитки	Мобильность установки	Есть расходные материалы, низкая точность, сильно влияет вязкость и кольматанты.
Методика оценки стабильности зернового материала в роликовой печи	Уменьшение размера фракции зернового материала в ячейке роликовой печи	Масса зерен начальной фракции, которые остались на сите после просеивания по окончанию исследования	Входит в стандарт	Невозможно исследовать слабосконсолидированные материалы, необходимо оборудование
Определение коэффициентов набухания на приборе Жигача-Ярова	Определение увеличения объема пробы образца в ячейке с расчетом коэффициента	Коэффициент набухания Жигача-Ярова	Прямой метод оценки набухания	Долгое время исследования, не учитывает поровое пространство, требуется оборудование
Исследование линейной деформации навески глинопорошка на приборе Жигача-Ярова или аналогичном	Увеличение объема пробы образца в ячейке	Коэффициент линейного расширения	Прямой метод оценки набухания, входит в СТО Газпром	

Особое внимание в работе было уделено методам оценки набухания на приборах конструкции Жигача-Ярова, так как эти подходы являются непосредственными методами определения набухания.

Оценка набухания глин на приборе Жигача-Ярова по одноименной методике изначально проводилась с использованием навески материала в размере 4 г. Однако, было замечено, что использование одной массы навески для проведения анализа не обеспечивает высокой точности и повторяемости измерений. Для снижения погрешности были проведены дополнительные исследования с бентонитовой глиной Вайомингского месторождения. Масса навески была снижена до 1 грамма. На рисунке 1 представлены зависимости объема набухания навески от объема сухой навески для различных масс загрузки образца.

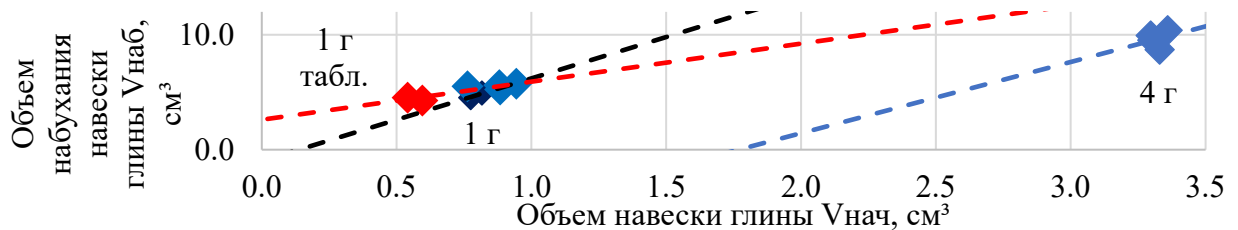


Рисунок 1 – Зависимость объема набухания навески от объема сухой навески глиносодержащих образцов породы. Масса образца – 1 и 4 г, выдержка – 7 суток, дистиллированная вода.

Синий пунктирной линия помечена линия тренда для навески образца в размере 4 г, черной пунктирной линией для навески непрессованного образца в размере 1 г. Данные линии не одинаково описывают поведение одного и того же образца, что, исходя из теории исследования неверно. Красным пунктиром отмечена линия тренда, проведенная через прессованный образец и непрессованный массой 1 г. В ходе анализа результатов возник вопрос: по какой причине объем набухания прессованной таблетки той же массы загрузки отличен от непрессованного образца.

По причине большого количества осложнений, связанных с прессованием, было принято решение проводить исследования на насыпных образцах. На рисунке 2 зависимости объема набухания навески от объема сухой навески для различных масс загрузки глиносодержащих образцов.

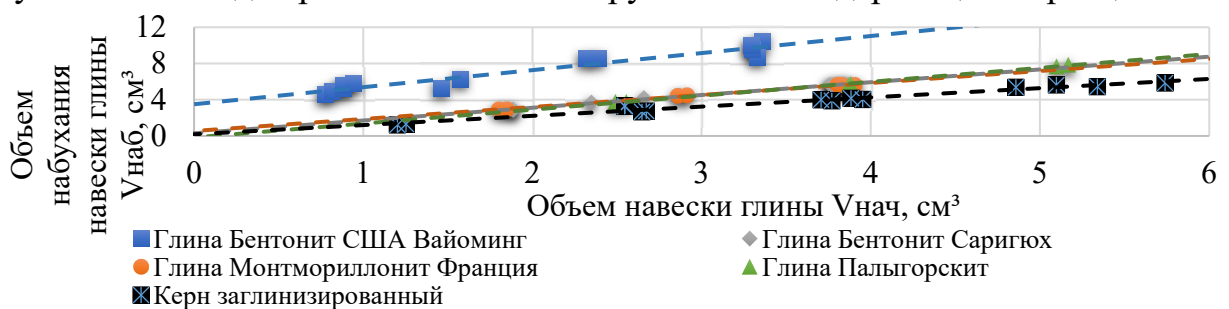


Рисунок 2 – Зависимость объема набухания навески от объема сухой навески глиносодержащих образцов породы. Масса образца – 1–4 г, выдержка – 7 суток, дистиллированная вода

Как можно видеть из результатов оценки набухания с различной загрузкой исследуемого образца зависимость объема набухания от объема начальной навески имеет линейную зависимость и точки ложатся на одну прямую с допустимыми отклонениями.

Для учета массы в формуле вычисления коэффициента набухания Жигача-Ярова была предложена формула усредненной массы:

$$m = \frac{\frac{\sum_{i=1}^{n_1} m_{i1}}{n_1} + \frac{\sum_{i=1}^{n_2} m_{i2}}{n_2} + \dots + \frac{\sum_{i=1}^{n_x} m_{ix}}{n_x}}{x}, \quad (1)$$

где x – количество групп экспериментов с отличающейся массой, n – количество параллельных экспериментов внутри группы с одной массой навески.

При анализе результатов, полученных по выделенным методикам, можно сделать следующие выводы:

- при исследовании по методике оценки седиментационной стабильности в нескольких образцах не было замечено осаждение суспензии, например, в дистиллированной воде, растворе цитрата калия и в разрушенном геле на основе ПАА;

- результаты, полученные при проведении исследования по методикам Жигача-Ярова, оценки линейного расширения и отделения свободной воды центрифугированием имеют схожую динамику изменения показателей при исследованиях различных составов;

- результаты, полученные при проведении исследования на таймере капиллярной пропитки имеют сильное расхождение при сравнении показателей с другими методиками;

- результаты, полученные при исследовании набухания с разрушенным полисахаридным гелем (ПСХ) и разрушенной полиакриламидной системой, показывают явное различие с раствором стабилизатора глин (холлин-хлорида), входящим в их состав. Исходя из этого можно сделать вывод о необходимости проведения исследований именно с разрушенными образцами геля или их фильтратом.

Описанные в данной главе методики исследований дают возможность изучить процесс влияния жидкости на породу. Приведенные методы рассматривают различные физико-химические процессы, происходящие при набухании, и имеют свои особенности и ограничения. Для некоторых методов предложены дополнения к порядку проведения испытаний и

усовершенствована обработка данных, что позволяет более точно оценить влияние жидкости на водочувствительные участки породы.

Из числа приведенных способов оценки набухания стоит выделить методы с использованием прибора Жигача-Ярова, так как они являются прямыми методами определения набухания – регистрируют расширение породы под воздействие водной фазы. Поэтому особое внимание в данной работе обращено на методы оценки набухания на приборе Жигача-Ярова. Было замечено, что при проведении оценки согласно данной методике, возникает большая погрешность при расчете коэффициента набухания, что дает повод к более глубокому исследованию данного метода и его совершенствованию.

В третьей главе представлен новый метод оценки влияния жидкости на породу, который наряду с линейным расширением образца учитывает уменьшения объема порового пространства набухающими частицами. Представлена формула позволяющая провести соответствующие расчеты.

При проведении исследований по методике Жигача-Ярова было обнаружено, что отсутствие рекомендаций выбора навески образца приводит к тому, что коэффициент α , описывающий свойства глины в формуле расчета коэффициента набухания, получается различным для разных навесок одного и того же образца глины. Исследование на ячейках диаметром 25мм проб с малой загрузкой нецелесообразно – проба неравномерно покрывает дно ячейки что приводит к росту погрешности. На 3-D принтере были напечатаны ячейки с меньшими диаметрами – 20мм и 15мм. На рисунке 3 представлены результаты исследований по оценке набухания бентонитового глинопорошка Вайомингского месторождения на приборах Жигача-Ярова с использованием ячеек различного диаметра.

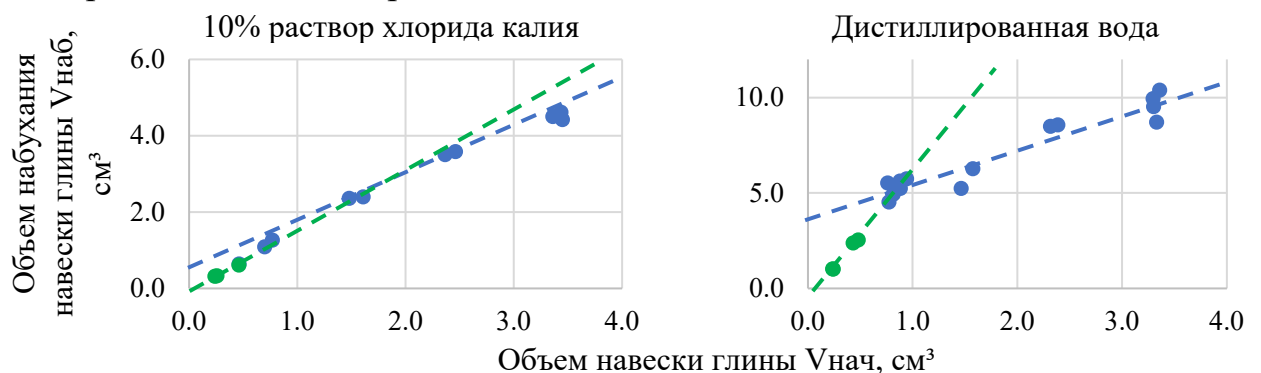


Рисунок 3 – Результаты исследований по оценке набухания бентонитового глинопорошка Вайомингского месторождения на приборах Жигача-Ярова с различным диаметром

Зеленым цветом маркеров на графиках обозначены результаты, полученные при использовании загрузки глинопорошка 0,36 и 0,64 г (0,25 и

0,45 см³, соответственно) для проведения исследований в ячейках с внутренним диаметрами 15 и 20 мм, соответственно. Синим цветом – результаты, полученные при использовании загрузки глинопорошка 1, 2, 3 и 4 г в ячейках с внутренним диаметром 25мм. Как можно видеть из рисунка, при снижении загрузки глинопорошка зависимость объема набухания навески от объема навески глины стремиться к нулю, что подтверждает факт отсутствия набухания при отсутствии образца в ячейке.

Испытания показали, что при проведении исследований с навесками 1 г и меньше, в случае хорошо набухающей глины, погрешность исследования снижается из-за снижения времени, необходимого для полного набухания образца. На рисунке зеленой пунктирной линией отмечен график набухания, полученный аппроксимацией данных.

Процесс набухания носит линейный характер и может быть описан следующим уравнением:

$$y = k \cdot x + b, \quad b \sim (F_a, F_T, F_P) \quad (2)$$

где y представляет собой конечный объем набухания образца, x – начальный объем образца, k – коэффициент набухания/расширения, а b – изменение объема образца под действием сил Архимеда (F_a), тяжести (F_T) и давления (F_P), оказываемого поршнем. Уравнение (4) можно переписать как:

$$V_{\text{наб}} = K_{\text{наб}} \cdot V_{\text{нач}} + b \quad (3)$$

где $V_{\text{наб}}$ – конечный объем образца породы после набухания; $V_{\text{нач}}$ – начальный объем сухой навески образца породы.

Существует такой объем образца, при котором сила расширения набухающих частиц глины не сможет поднять поршень. Следовательно, в линейном уравнении, описывающем зависимость объема конечного набухания от объема начальной навески, значение константы “b” принимает отрицательное значение. При увеличении массы поршня до определенного значения не будет происходить увеличение $V_{\text{наб}}$. Поэтому для оценки набухания необходимо использовать поршень с минимальной массой. Следовательно, для каждой навески расширяющегося образца есть такое критическое значение массы поршня, при котором объем образца не будет изменяться в процессе набухания, и, при вычислении коэффициента набухания без учета давления поршня, будет получено ошибочное значение коэффициента.

Примем что на проведение исследования не влияет масса поршня (так как используется поршень, изготовленный из материала с очень малой плотностью), а силой Архимеда, действующей на глинистый образец в системе сообщающихся сосудов и силой тяжести при ее малых значениях

можно пренебречь. При этом значение константы b будет равно нулю, в этом случае получим следующее выражение:

$$\lim_{\Delta F \rightarrow 0} b = 0 \Rightarrow V_{\text{наб}} = K_{\text{наб}} \cdot V_{\text{нач}}, \quad (4)$$

откуда можно выразить коэффициент набухания:

$$K_{\text{наб}} = \frac{V_{\text{наб}}}{V_{\text{нач}}} \quad (5)$$

Значение коэффициента набухания, полученное по формуле (5) (применяется для нахождения коэффициентов набухания согласно методическим указаниям СТО Газпром 2-3.2-020-2005), имеет малую погрешность при минимальной разницы между насыпной плотностью и истинной плотностью образца. По причине большого количества осложнений, связанных с прессованием, было принято решение проводить исследования на насыпных образцах. Неспрессованные образцы имеют меньшую насыпную плотность, соответственно, возникает необходимость учета заполнения пористого пространства набухающим материалом.

Выражение (6) справедливо для пика набухания, как известно из литературных источников после прохождения пика набухания происходит просадка образца. Просадка – это уплотнение грунта при действии постоянной нагрузки при замачивании или оттаивании. Учитывая вышеизложенное, получаем уточненное выражение нахождения коэффициента набухания:

$$K_{\text{наб}} = \frac{V_{\text{наб}} + V_{\text{пор}} C_{\text{наб}}}{V_{\text{нач}} - V_{\text{пр}}}, \quad (6)$$

где $V_{\text{пор}}$ – объем порового пространства, $C_{\text{наб}}$ – доля жидкости, пошедшая на набухание, $V_{\text{пр}}$ – объем, на который уменьшился максимально достигнутый объем образца в ходе исследования до $V_{\text{наб}}$ за счет просадки из-за перераспределения порового объема.

Для определения доли жидкости, пошедшей на набухание ($C_{\text{наб}}$) необходимо экспериментально получить массу удерживаемой жидкости в ненабухшем образце ($m_{\text{ненаб.обр}}$), в качестве жидкой фазы может выступать 10% раствор хлорида калия.

Доля жидкости, пошедшей на набухание навески вычисляется по формуле:

$$C_{\text{наб}} = \frac{m_{\text{наб.обр}} - m_{\text{обр}}}{m_{\text{наб.обр}}} - \frac{m_{\text{ненаб.обр}} - m_{\text{обр}}}{m_{\text{ненаб.обр}}} \quad (7)$$

В случае, когда объем порового пространства стремится к нулевому значению или не учитывается и/или количество набухающих частиц в образце стремится к нулю или не учитывается, получаем минимальное значение коэффициента набухания:

$$V_{\text{пор}} \cdot C_{\text{наб}} \rightarrow 0, \quad K_{\text{наб}(min)} = \frac{V_{\text{наб}}}{V_{\text{нач}} - V_{\text{пр}}} \quad (8)$$

Максимальное значение коэффициента набухания получаем в случае, когда количество набухающих частиц в пробе стремиться к 100%:

$$C_{\text{наб}} = 1, \quad K_{\text{наб}(max)} = \frac{V_{\text{наб}} + V_{\text{пор}}}{V_{\text{нач}} - V_{\text{пр}}} \quad (9)$$

Для снижения ошибки эксперимента необходимо следующее: производить подбор массы навески для ячеек, отслеживать процесс набухания до минимального среднесуточного прироста линейного расширения. В случае с хорошо набухающей бентонитовой глиной Вайомингского месторождения исследования проводились в течение 28 суток. Согласно наблюдениям, 85% прироста линейного размера для навески в 1 г и внутреннего диаметра ячейки 25 мм в дистиллированной воде приходится на 7 сутки исследования. По полученным данным были скорректированы вычисления коэффициента набухания. Результаты расчета коэффициентов набухания приведены в таблице 2

Таблица 2. Сравнение результатов расчета коэффициентов набухания по уточненному выражению и коэффициентов линейного расширения для хорошо набухающей бентонитовой глины Вайомингского месторождения.

Исследуемая система	Коэффициент линейного расширения по СТО Газпром 2-3.2-020-2005	Коэффициент набухания с учетом порового пространства	Расчет ошибки
			$\left \frac{\text{Клр} - \text{Кнаб}}{\text{Клр}} \right $
2,0 % раствор KCl	1,92	1,93	0,7%
Дистиллированная вода	6,10	6,59	8,8%
0,2 % раствор Холлин-хлорида (70%)	3,90	4,02	3,0%
0,2 % раствор ЧАС	3,88	4,03	3,6%
0,2 % раствор цитрата калия	4,12	4,20	2,1%
0,2 % раствор WCS-100	4,05	4,18	3,2%
Деструктурированный гель ГРП на ПСХ основе	3,42	3,53	3,3%
Разрушенная система ВУПАВ	1,77	1,84	3,5%
Деструктурированный гель ГРП на основе ПАА	3,68	3,79	3,1%

Таким образом, полученные результаты показывают, что в случае отсутствия учета порового пространства, получаются заниженные значения коэффициентов набухания. Так, например, в случае с хорошо набухающим

образцом глины (Бентонит США Вайоминг) не учитывается до 8,80% набухания образца.

В рамках работы были проведены исследования влияния жидкостей на различные образцы заглинизированных материалов. В таблице 3 приведено сравнение коэффициентов линейного расширения и коэффициентов набухания по уточненному выражению.

Таблица 3. Сравнение результатов расчета коэффициентов набухания по уточненному выражению и коэффициентов линейного расширения для различных образцов глин и ядерного материала.

Исследуемая система	Коэффициент линейного расширения по СТО Газпром 2-3.2- 020-2005	Коэффициент набухания с учетом порового пространства	Расчет ошибки
			$\left \frac{Клр - Кнаб}{Клр} \right $
Глина Бентонит США Вайоминг			
2,0 % раствор KCl	1,918	1,932	0,7%
Дистиллированная вода	6,050	6,585	8,8%
Глина Бентонит Саригюх			
2,0 % раствор KCl	1,444	1,476	2,2%
Дистиллированная вода	1,526	1,558	2,1%
Глина Монтмориллонит Франция			
2,0 % раствор KCl	1,547	1,570	1,5%
Дистиллированная вода	1,604	1,625	1,3%
Глина Палыгорскит			
2,0 % раствор KCl	1,424	1,450	1,8%
Дистиллированная вода	1,486	1,513	1,8%
Керн заглинизированный			
2,0 % раствор KCl	0,997	1,104	10,6%
Дистиллированная вода	1,020	1,173	15,0%

Из сравнительных результатов видно, во всех случаях расчета коэффициента линейного расширения наблюдается занижение коэффициента. В случае с ядерным материалом не учитывается до 15% набухания образца.

В четвертой главе представлена экспериментальная методика для оценки ингибирующих свойств добавок на фильтрационной насыпной модели с глинистой составляющей.

Насыпные модели пласта в основном используются при проведении сравнительных фильтрационных экспериментов. Для набивки насыпной модели пласта, представляющей собой толстостенную стальную трубу определенной длины и диаметра, используется молотая на шаровой мельнице в течение определенного времени исходная фракция кварцевого песка. Для проведения исследования была подобрана фракция песка, соразмерная с частицами глинистого материала – бентонитовой глины Вайомингского месторождения, в качестве модели была выбрана смесь 5 % масс. глины и 95

%масс. молотого песка. В качестве жидкости сравнения и для оценки проницаемости был выбран 10% раствор хлорида калия, который практически не вызывает набухания глин.

На подготовительном этапе эксперимента модель насыщалась под действием вакуума 10% раствором хлорида калия и выдерживалась в течение суток. После определения коэффициента проницаемости по 10% раствору хлорида калия в каждую модель закачивался исследуемый состав. Далее модели выдерживались в течение 16–24 часов и оценивалось восстановление проницаемости закачкой 10% раствора хлорида калия. В таблице 3 приведены начальные и конечные проницаемости искусственных насыпных моделей с глинистой составляющей, а также факторы остаточного сопротивления и коэффициенты восстановления проницаемости.

Таблица 4. Результаты фильтрационных исследований

Исследуемый раствор	Начальная проницаемость насыпной модели, мД	Конечная проницаемость насыпной модели, мД	Фактор остаточного сопротивления (Rост), ед	Коэффициент восстановления проницаемости, ед
Дистиллированная вода	37,98	1,09	34,94	0,0286
0,2 % раствор Холлин-хлорида (70%)	38,94	0,97	39,79	0,0251
Деструктурированный гель ГРП на ПСХ основе	35,94	12,37	2,90	0,3447
Разрушенная система ВУПАВ	34,88	22,72	1,53	0,6517
Деструктурированный гель ГРП на основе ПАА	36,12	3,75	9,63	0,1039

В данной методике дополнительно учитывается влияние на фильтрационно-емкостные свойства миграции глинистых частиц, что невозможно оценить в других методиках. Стоит также отметить, что метод оценки ингибирующих свойств добавок с использованием насыпных моделей имеет большую чувствительность по сравнению с другими рассматриваемыми методами анализа.

Фильтрационные исследования в отличие от других статических методов исследования набухания глин являются динамичным методом исследования. Динамический поток, образованный подачей жидкости насосным оборудованием, может вызывать миграцию частиц. Мигрирующие частицы могут закупорить поровое пространства, до полного перекрытия капилляра в месте сужения.

Набухание глинистых частиц в условиях капилляра ведет к уменьшению проницаемости пористой среды. Согласно представлениям Ф.А. Котяхова пористую среду насыпной модели пласта можно представить в виде единичного капилляра определенного радиуса и длины. Проведя предварительные исследования с линейным расширением глинистого материала на приборах Жигача-Ярова по усовершенствованной методике (глава 3), возможно установить связь полученного коэффициента набухания с фильтрационным исследованием.

Выразив коэффициент проницаемости в дарси, вычисляют расчетный средний радиус пор или радиус единичного капилляра до воздействия по уравнению Котяхова:

$$r_0 = \frac{2}{7 \cdot 10^5} \sqrt{\frac{K_{в0} \cdot 0,5035}{m^{2,1}}} \quad (10)$$

Зная поровый объем и радиус единичного капилляра вычисляют длину единичного капилляра через формулу объема цилиндра:

$$l = \frac{V_{пор0}}{\pi \cdot r_0^2} \quad (11)$$

Получив после проведения эксперимент коэффициент проницаемости после воздействия реагента вычисляют радиус единичного капилляра (r_1) после воздействия решая систему уравнений:

$$r_1 = \left(\frac{K_{в1}}{K_{в0}} \right)^{1/6,2} \cdot r_0 \quad (12)$$

где $K_{в0}$ – коэффициент проницаемости модели по воде до воздействия, Д;
 $K_{в1}$ – коэффициент проницаемости модели по воде после воздействия, Д.

Вычислив радиус единичного капилляра после воздействия, вычисляют поровый объем после воздействия:

$$V_{пор1} = \pi \cdot r_1^2 \cdot l \quad (13)$$

Зная объем сухой глины в насыпной модели, рассчитывают коэффициент влияния, который учитывает ухудшение проницаемости, вызванное как набуханием, так и миграцией глинистых частиц:

$$K_{вл} = \frac{V_{пор0} - V_{пор1} + V_{гл}}{V_{гл}} \quad (14)$$

где $V_{гл}$ – объем истинный сухой глины

Экспериментально получив значение коэффициента набухания по уточненному уравнению, вычисляют коэффициент кольматации (для ДВ, в случае с полимерами и ПАВ включает также и влияние адсорбции и т. д.):

$$K_k = K_{вл} - \Delta K_n \quad (15)$$

где ΔK_n – это разница между коэффициентами набухания в исследуемой среде и в жидкости сравнения (в данном случае в 10% растворе хлориде калия), полученными на приборе Жигача-Ярова по описанной в третьей главе методике.

Результаты вычисления коэффициента влияния и кольматации представлены в таблице 17.

Таблица 5 – Результаты вычисления коэффициента влияния и кольматации.

Показатель	Исследуемый раствор				
	Дистиллированная вода	0,2 % раствор XX	Разрушенный ПСХ гель	Разрушенный ВУПАВ	Разрушенный ПАА гель
Коэффициент влияния	5,83	5,55	2,85	1,76	3,92
Коэффициент набухания в 10%КСl			1,58		
Коэффициент набухания в среде	6,59	4,02	3,53	1,82	3,79
Дельта набухания ($\Delta K_{наб}$)	5,01	2,44	1,95	0,24	2,21
Коэффициент кольматации (K_k)	0,83	3,11	0,90	1,52	1,71

Исходя из полученных данных можно сделать вывод что раствор холлин-хлорида обладает ингибирующей способностью по отношению к набуханию глинистых частиц, но не предотвращает миграцию, что приводит к понижению проницаемости, как и в случае с дистиллированной водой.

В таблице 7 приведено сравнение результатов исследования набухания глин по различным методикам.

Таблица 6. Сравнение результатов фильтрационных экспериментов и других исследований набухания глин

Показатель	Исследуемый состав					
	10,0 % раствор КSl	Дистиллированная вода	0,2 % раствор Холлин-хлорида (70%)	Разрушенный ПСХ гель	Разрушенный ВУПАВ	Разрушенный PolyGel
Процент удержания суспензии ¹	1	16,67	9,67	6,50	1,17	16,67
Коэф. Уд	1	7,48	5,04	4,66	1,58	5,93
Время капиллярной пропитки	1	16,77	2,16	37,69	3,58	4,64
Коэф. Ж-Я ²	1	5,81	4,40	3,79	1,16	3,67
Коэф. ЛР	1	3,81	2,45	2,15	1,10	2,32
Уточн. коэф. набухания	1	4,16	2,54	2,23	1,15	2,39
Коэффициент влияния	1	5,84	5,55	2,95	1,76	3,92

Показатели отнесены к полученным данным набухания в 10% растворе хлорида калия.

1 – Удержание суспензии – значение, обратное осаждению суспензии;

2 – Коэффициенты набухания по методике Жигача-Ярова полученные по четырем значениям массы.

Результаты исследований раствора холлин-хлорида показали отсутствие влияния на восстановление проницаемости модели пласта после ее обработки раствором. В совокупном анализе по различным методикам можно сделать вывод что холлин-хлорид снижает набухание, но вызывает миграцию глинистых частиц, что приводит к снижению проницаемости насыпной модели пласта.

Полученные результаты оценки ингибирующей способности жидкостей ГРП на искусственных насыпных моделях пласта с глинистой составляющей коррелируют с наиболее точными методиками при исследовании фильтратов разрушенных жидкостей ГРП, что свидетельствует о возможности применения данного подхода для оценки ингибирующей способности стабилизаторов набухания глин для жидкостей гидроразрыва на водной основе.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Выполнен анализ применимости пяти методов оценки ингибирующей способности стабилизаторов глин и приведена корреляция ключевых показателей набухания:

– исследования показали, что применение методики оценки седиментационной стабильности в некоторых случаях ограничено: исследование сред с вязкостью отличающейся от вязкости воды – скорость осаждения зависит от вязкости; исследование непрозрачных или сильно окрашенных сред – отсутствует возможность наблюдать за осаждением суспензии;

– исследования показали, что применение методики оценки набухания на таймере капиллярной пропитки в некоторых случаях ограничено: наличие кольматанта в объеме исследуемого флюида (например остатков не до конца разрушенного полимера) сильно влияет на скорость капиллярного всасывания, из-за конструктивных и программных особенностей затруднено измерения в низкопроводящих средах. Результаты оценки набухания на таймере капиллярной пропитки имеют сильное расхождение при сравнении показателей с другими методиками;

– результаты, полученные при проведении исследования по методикам Жигача-Ярова, оценки линейного расширения и отделения

свободной воды центрифугированием имеют схожую динамику изменения показателей при исследованиях различных составов;

– оценка набухания с использованием разрушенных гелей ГРП показала отличные от растворов стабилизаторов глин, входящих в их состав результаты, что свидетельствует о необходимости проводить оценку стабилизирующей способности жидкостей с использованием их фильтратов или разрушенных систем;

2. Усовершенствована методология определения ингибирующих свойств стабилизаторов глин жидкостей для ГРП:

– обнаружено, что отсутствие в методике Жигача-Ярова рекомендаций выбора навески образца приводит к тому, что коэффициент α , описывающий свойства глины в формуле расчета коэффициента набухания, получается различным для разных навесок одного и того же образца глины;

– показано, что при массе навески, стремящейся к нулю, зависимость объема набухания от объема навески также стремится к нулю;

– разработана новая экспериментальная методика для оценки влияния жидкостей на набухание глиносодержащих пород, учитывающая массу связанной и несвязанной жидкостей;

– выведена формула для определения коэффициента набухания, позволяющая учитывать заполнение порового пространства расширяющейся от набухания глинистой составляющей породы, при помощи которой удалось учесть дополнительно 15% набухания заглинизированного образца кернового материала;

– приведены методические рекомендации для оценки влияния жидкостей на набухание глиносодержащих пород с использованием фильтратов жидкостей ГРП;

– разработана новая экспериментальная методика для оценки свойств добавок, ингибирующих набухание глин, к жидкостям для ГРП на фильтрационной насыпной модели пласта с глинистой составляющей, позволяющая учитывать не только расширение глинистых частиц, но и их миграцию в условиях, приближенных к пластовым.

3. Предлагаемый методологический подход с использованием фильтрационной насыпной модели пласта с глинистой составляющей продемонстрировал наибольшую чувствительность к ингибирующим свойствам исследуемых флюидов что позволяет сделать более точный подбор реагента.

Рекомендации, перспективы дальнейшей разработки темы.

Полученные результаты работы рекомендуется использовать для тестирования реагентов и жидкостей для гидроразрыва пласта и других операций. Дальнейший научный интерес заключается в наборе и анализе статистических данных для уточнения механизмов, влияющих на процесс набухания.

Автор выражает глубокую благодарность своему научному руководителю д.т.н. проф. Магадовой Л.А. и заведующему кафедрой д.х.н. проф. Силину М.А., а также всему составу кафедры технологии химических веществ для нефтяной и газовой промышленности за помощь, оказанную при работе над диссертацией.

Список работ, опубликованных по теме диссертации

1. Silin, M.; Magadova, L.; Malkin, D.; Krisanova, P.; Borodin, S.; Filatov, A. Applicability Assessment of Viscoelastic Surfactants and Synthetic Polymers as a Base of Hydraulic Fracturing Fluids. *Energies*. 2022; 15(8), 2827. <https://doi.org/10.3390/en15082827>
2. Shevtsova, A.; Stanchits, S.; Bobrova, M.; Filev, E.; Borodin, S.; Stukachev, V.; Magadova, L. Laboratory Study of the Influence of Fluid Rheology on the Characteristics of Created Hydraulic Fracture. *Energies* 2022, 15, 3858. <https://doi.org/10.3390/en15113858>
3. Силин М.А., Магадова Л.А., Малкин Д.Н., Крисанова П.К., Бородин С.А., Филатов А.А. Новые способы оценки технологических свойств жидкостей на водной основе для гидроразрыва пласта // Нефтяное хозяйство. – 2022. – № 7. – С. 97-101. – DOI 10.24887/0028-2448-2022-7-97-101. – EDN EHYVAV.
4. Силин М.А., Магадова Л.А., Малкин Д.Н., Крисанова П.К., Бородин С.А., Филатов А.А. Комплексное исследование жидкости для гидравлического разрыва пласта на основе псевдо-димерного поверхностно-активного вещества // Химия и технология топлив и масел. – 2022. – № 4(632). – С. 43-49. – DOI 10.32935/0023-1169-2022-632-4-43-49. – EDN IYAZJG.
5. Магадова Л. А., Малкин Д. Н., Бородин С. А., Кратнова Е. С. Исследование набухания глинопорошков различного происхождения // Технологии нефти и газа. – 2020. – № 1(126). – С. 11-16. – DOI 10.32935/1815-2600-2020-126-1-11-16. – EDN BKXKIN.
6. Подход к исследованию влияния жидкостей гидроразрыва пласта на набухание глин / С. А. Бородин, Мерзляков К.К. // XVIII Международного форума-конкурса студентов и молодых ученых «Актуальные проблемы недропользования», 2022г – Санкт-Петербург. – в печати.
7. Подход к исследованию ингибирующей способности стабилизаторов глин / Л. А. Магадова, Д. Н. Малкин, С. А. Бородин, П. К. Крисанова // Нефтепромысловая химия : Материалы VIII Международной (XVI Всероссийской) научно-практической конференции. – Москва: Российский государственный

университет нефти и газа (национальный исследовательский университет) имени И.М. Губкина, 2021. – С. 160-162. – EDN VRKTFF.

8. Подход к исследованию стабилизаторов глин / Л. А. Магадова, Д. Н. Малкин, С. А. Бородин, П. К. Крисанова // Материалы 75-й международной молодежной научной конференции «нефть и газ-2021» 26-30 апреля 2021 г, – Москва., – Том 2, – С. 132-133.

9. Оценка ингибирующей способности стабилизаторов глин / Л. А. Магадова, Д. Н. Малкин, С. А. Бородин, П. К. Крисанова // Химия и химическая технология в XXI веке : Материалы XXII Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых имени выдающихся химиков Л.П. Кулёва и Н.М. Кижнера, посвященной 125-летию со дня основания Томского политехнического университета. В 2-х томах, Томск, 17–20 мая 2021 года. – Томск: Национальный исследовательский Томский политехнический университет, 2021. – С. 308-309. – EDN XANSIO.

10. Сравнение поведения глинистого материала и керна при различных методах оценки ингибирующей способности стабилизаторов глин / Л. А. Магадова, Д. Н. Малкин, С. А. Бородин, П. К. Крисанова // Нефтепромысловая химия. Материалы VII Международной научно-практической конференции (XV Всероссийской научно-практической конференции). – Москва: РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина, 2020. – С. 101-102. – EDN BNBLXN.

11. Исследование методик оценки ингибирующей способности стабилизаторов глин / С.А. Бородин, Е.С. Кратнова // XXVII Международной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов» , 2020 – электронный ресурс.

12. Исследование состава глинопорошков и его влияния на ингибирующую способность известных стабилизаторов глин / С.А. Бородин // Материалы 73-й международной молодежной научной конференции «нефть и газ-2019» 22-25 апреля 2019 г, – Москва., – Том 3, – С. 27-28.

13. Подбор объектов исследования для определения ингибирующей способности стабилизаторов глин / Л. А. Магадова, Д. Н. Малкин, П. К. Крисанова, С.А. Бородин, Е.С. Кратнова// Нефтепромысловая химия : Материалы VI Международной научно-практической конференции (XIV Всероссийской научно-практической конференции), Москва, 27 июня 2019 года. – Москва: Российский государственный университет нефти и газа (национальный исследовательский университет) имени И.М. Губкина, 2019. – С. 17-19. – EDN QBDNNL.

14. Проблема выбора методики исследования стабилизаторов глин для жидкости ГРП / Л. А. Магадова, Д. Н. Малкин, В. Б. Губанов, С.А. Бородин, Е.С. Кратнова// Нефтепромысловая химия: Материалы VI Международной научно-практической конференции (XIV Всероссийской научно-практической конференции), Москва, 27 июня 2019 года. – Москва: Российский государственный университет нефти и газа (национальный исследовательский университет) имени И.М. Губкина, 2019. – С. 85-87. – EDN RQHEDM.