

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
«ТЮМЕНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

ИНСТИТУТ ХИМИИ

Кафедра органической и экологической химии

РЕКОМЕНДОВАНО К ЗАЩИТЕ В ГЭК

Заведующий кафедрой к.т.н., доцент



Г.Н. Шигабаева

10.07.2021

2021 г.

ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА

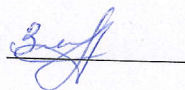
магистерская диссертация

ТРАНСФОРМАЦИЯ ПОЛИМЕРНОЙ ОСНОВЫ БУРОВЫХ
РАСТВОРОВ ПО ДАННЫМ ГЕЛЬ-ПРОНИКАЮЩЕЙ ХРОМАТОГРАФИИ

04.04.01 Химия

Магистерская программа «Химия нефти и экологическая безопасность»

Выполнила работу
студентка 2 курса
очной формы обучения



Зарипова Элина
Артуровна

Научный руководитель
к.х.н

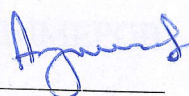


Каюгин Аркадий
Александрович

Рецензент

к.т.н.

заведующий лабораторией вскрытия
залежей сложного строения НИО бурения
Тюменского
«СургутНИПИнефть»
отделения



Ахметзянов Ратмир
Рифович

Тюмень

2021

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	5
ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР.....	8
1.1. БУРОВЫЕ РАСТВОРЫ	8
1.1.1. ФУНКЦИИ БУРОВЫХ РАСТВОРОВ.....	8
1.1.2. СОСТАВ И СВОЙСТВА БУРОВЫХ РАСТВОРОВ.....	8
1.2. ПРИМЕНЕНИЕ ПОЛИМЕРОВ В БУРОВЫХ РАСТВОРАХ.....	11
1.2.1. КАРБОКСИМЕТИЛЦЕЛЛЮЛОЗА	15
1.2.2. ПОЛИАКРИЛАМИД.....	17
1.2.3. КСАНТАНОВАЯ СМОЛА.....	19
1.2.4. МОДИФИЦИРОВАННЫЙ КРАХМАЛ.....	21
1.3. ОСНОВЫ ХРОМАТОГРАФИИ ПОЛИМЕРОВ.....	22
1.3.1. РЕЖИМ ХРОМАТОГРАФИИ ПОЛИМЕРОВ и ДВИЖУЩИЕ СИЛЫ ПРОЦЕССА	22
1.3.2. ОСНОВЫ МЕТОДА ГЕЛЬ-ПРОНИКАЮЩЕЙ ХРОМАТОГРАФИИ.....	25
ГЛАВА 2. МАТЕРИАЛЫ И ОБОРУДОВАНИЕ	31
2.1. ИСПОЛЬЗУЕМЫЕ МАТЕРИАЛЫ	31
2.2. ИСПОЛЬЗУЕМОЕ ОБОРУДОВАНИЕ.....	31
2.2.1. РОТАЦИОННЫЙ ВИСКОЗИМЕТР VISCO QC100-L.....	31
2.2.2. ЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФ AGILENT 1200	33
2.3. ПРИГОТОВЛЕНИЕ РАСТВОРОВ.....	35
2.3.1. ПРИГОТОВЛЕНИЕ РАСТВОРОВ СОЛЕЙ.....	35
2.3.2. ПРИГОТОВЛЕНИЕ РАСТВОРОВ ПОЛИМЕРОВ	36
2.3.3. ПРИГОТОВЛЕНИЕ ЭЛЮЕНТА	37
2.4. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ	38

ГЛАВА 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ.....	40
3.1. РЕЗУЛЬТАТЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ДИНАМИЧЕСКОЙ ВЯЗКОСТИ	40
3.1.1. РЕЗУЛЬТАТЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ДИНАМИЧЕСКОЙ ВЯЗКОСТИ РАСТВОРА КАРБОКСИМЕТИЛЦЕЛЛЮЛОЗЫ	40
3.1.2. РЕЗУЛЬТАТЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ДИНАМИЧЕСКОЙ ВЯЗКОСТИ РАСТВОРА ПОЛИАКРИЛАМИДА	41
3.1.3. РЕЗУЛЬТАТЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ДИНАМИЧЕСКОЙ ВЯЗКОСТИ РАСТВОРА КСАНТАНОВОЙ СМОЛЫ.....	43
3.1.4. РЕЗУЛЬТАТЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ДИНАМИЧЕСКОЙ ВЯЗКОСТИ РАСТВОРА МОДИФИЦИРОВАННОГО КРАХМАЛА.....	45
3.1.5. РЕЗУЛЬТАТЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ДИНАМИЧЕСКОЙ ВЯЗКОСТИ СМЕШАННЫХ РАСТВОРОВ ПОЛИМЕРОВ	47
3.2. РЕЗУЛЬТАТЫ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОГО АНАЛИЗА.....	49
3.2.1. РЕЗУЛЬТАТЫ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОГО АНАЛИЗА РАСТВОРА КАРБОКСИМЕТИЛЦЕЛЛЮЛОЗЫ.....	50
3.2.2. РЕЗУЛЬТАТЫ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОГО АНАЛИЗА РАСТВОРА ПОЛИАКРИЛАМИДА	53
3.2.3. РЕЗУЛЬТАТЫ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОГО АНАЛИЗА РАСТВОРА КСАНТАНОВОЙ СМОЛЫ.....	56
3.2.4. РЕЗУЛЬТАТЫ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОГО АНАЛИЗА РАСТВОРА МОДИФИЦИРОВАННОГО КРАХМАЛА.....	59
3.2.5. РЕЗУЛЬТАТЫ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОГО АНАЛИЗА РАСТВОРА СМЕСИ КСАНТАНОВОЙ СМОЛЫ, КАРБОКСИМЕТИЛЦЕЛЛЮЛОЗЫ И ПОЛИАКРИЛАМИДА	62
3.2.6. РЕЗУЛЬТАТЫ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОГО АНАЛИЗА РАСТВОРА СМЕСИ КРАХМАЛА И КСАНТАНОВОЙ СМОЛЫ.....	65
3.2.7. ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ БУРОВЫХ РАСТВОРОВ.....	68

ЗАКЛЮЧЕНИЕ	80
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ.....	81

ВВЕДЕНИЕ

Состав бурового раствора значительно влияет на успех операции по бурению скважины [1]. Композиции бурового раствора предотвращают приток пластовых флюидов в ствол скважины, герметизируют открытые проницаемые пласты для предотвращения утечки бурового раствора в пласт, охлаждают и смазывают долото и бурильную колонну, удерживают обратное давление и стабилизируют пласт. Все это определяет скорость бурения, стоимость, эффективность и безопасность операции [2].

Одной из наиболее важных функций буровых растворов является минимизация количества фильтрата бурового раствора, поступающего в углеводородоносный пласт, что может привести к повреждению пласта из-за изменения смачиваемости породы, миграции мелких частиц, закупорки твердых частиц бурового раствора и несовместимости химического состава пластовой воды. Поэтому контроль эффективности фильтрации является обязательным.

Актуальность исследования определяется тем, что в процессе углубления скважин с использованием полимерных буровых растворов параметры последних (прежде всего реологические свойства и показатель фильтрации) ухудшаются. Вероятной причиной этого могут быть: адсорбция полимеров на выбуренной породе, механическая и термическая деструкция полимеров на долоте. Однако экспериментально состояние полимеров в растворе при длительном бурении скважин до сих пор не изучалось. Понимание процессов, происходящих с полимерами в процессе бурения позволит подбирать более устойчивые материалы.

Объектом исследования проведенной работы является полимерная основа буровых растворов (полимерные растворы полиакриламида, ксантановой смолы, карбоксиметилцеллюлозы и модифицированного крахмала на дистиллированной и минерализованной воде, а также буровые растворы).

Предмет исследования - трансформация полимерной основы буровых растворов.

Цель исследования: оценка трансформации полимерной основы буровых растворов в процессе бурения скважины с применением метода гель-проникающей хроматографии.

Для достижения поставленной цели выдвинуты следующие задачи:

1) Оптимизация методики хроматографического определения молекулярных масс различных полимеров отдельно и при совместном присутствии;

2) Исследование молекулярно-массового распределения водорастворимых полимеров, применяющихся при бурении скважин;

3) Исследование влияния минерализации раствора на результаты определения молекулярно-массового распределения полимеров;

4) Разработка методики пробоподготовки полимерной основы бурового раствора для последующего определения молекулярно-массового распределения;

5) Исследование молекулярно-массового распределения полимерной основы бурового раствора в процессе углубления скважины.

Для наблюдения за процессом применялся метод гель-проникающей хроматографии, основанный на неодинаковой способности молекул разного размера проникать в поры (межмолекулярное пространство) неподвижной фазы [3].

В настоящее время проблема деструкции полимерных компонентов бурового раствора не получила должного освещения. Для более полной характеристики рассматриваемого вопроса были изучены работы, касающиеся состава буровых растворов [4], контроля фильтрации в них [5], [6], гель-проникающей хроматографии [7].

Научная и теоретическая значимость работы:

В ходе исследования оптимизирована методика определения молекулярных масс полимеров, применяющихся при бурении скважин.

Показано, что фильтрация раствора полимера через мембранный фильтр с диаметром пор 0,45 мкм не существенно изменяет молекулярно-массовое распределение, что позволяет проводить пробоподготовку реальных буровых растворов с применением фильтрации через мембранный фильтр. С применением метода гель-проникающей хроматографии показано, что в процессе углубления скважин молекулярно-массового распределения полимерной основы бурового раствора подвергается трансформации. Оценка своих способностей к самоорганизации и саморазвитию:

Изучила научную статью «Здоровьесбережение как образ жизни современного студента» [8] и ответила применительно к себе на вопросы к респондентам. Для обеспечения полноценной социальной и профессиональной деятельности оценила свой уровень физической подготовленности. С первого дня была ознакомлена с правилами техники безопасности и охраны труда. При работе с компьютером рабочее место имело площадь не менее 4,5 кв. м, по истечении каждого часа работы помещение проветривалось. В лаборатории поддерживалась комфортная температура 23 - 25 °С. Освещенность и уровень шума в помещении находились в допустимых пределах.

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1. БУРОВЫЕ РАСТВОРЫ

1.1.1. ФУНКЦИИ БУРОВЫХ РАСТВОРОВ

На раннем этапе развития роторного бурения основная функция бурового раствора заключалась в выносе шлама из скважины на поверхность. В настоящее время буровые растворы выполняют двенадцать основных функций:

1. Удаление шлама с забоя на поверхность;
2. Охлаждение и смазка долота и бурильной колонны;
3. Образование тонкой глинистой корки с низкой проницаемостью на стенках скважины;
4. Регулирование давления в скважине;
5. Поддержание шлама и утяжелителя во взвешенном состоянии;
6. Вынос шлама и песка на поверхность;
7. Снижение веса бурильной и обсадной колонны;
8. Максимальное понижение неблагоприятного воздействия на породу, слагающую приствольную зону скважины;
9. Обеспечение получения необходимой информации о пробуренной породе;
10. Передача гидравлической мощности к долоту;
11. Предупреждение коррозии;
12. Обеспечение проведения геофизических исследований скважины [9].

1.1.2. СОСТАВ И СВОЙСТВА БУРОВЫХ РАСТВОРОВ

Состав бурового раствора зависит от условий и целей предстоящего бурения. Бурение производится в различных породах, соответственно определяющих различные типы применяемых буровых растворов. Выбор типа

бурового раствора определяется экономическими соображениями, природоохранными требованиями, имеющимися источниками пресной воды для приготовления раствора, давления и температурой в скважине, а также многими другими факторами. Иногда идеальной промывочной жидкостью является обычная вода, которая применяется при вскрытии пластов с низкими давлениями. Когда же вода не в состоянии выполнять все функции промывочной жидкости, в неё вводят другие ингредиенты, улучшающие её параметры. На некоторых площадях бурение начинают на простой воде, которая, смешиваясь с буровым шламом, образует неплохой глинистый раствор. В других случаях в воду добавляют промышленные глины перед тем, как приступить к забуриванию скважины [10].

Глины выполняют двойную функцию: прежде всего, они придают вязкость промывочной жидкости, и во-вторых предотвращают поглощение промывочной жидкости проницаемыми пластами.

Большинство буровых растворов относится к растворам на водной основе. К этим растворам относятся любые промывочные жидкости, жидкой фазой которых является вода, в которой некоторые вещества находятся во взвешенном состоянии, а другие – в растворимом виде.

Существует множество различных добавок к буровым растворам, придающих им те или иные свойства, однако основных составляющих три:

1) Водная фаза – непрерывная фаза бурового раствора. В зависимости от местонахождения и/или имеющихся источников воды, эта фаза может быть представлена пресной, морской, жёсткой, мягкой водой. Очень часто используют различные соляные растворы от солоноватых до насыщенных.

2) Химически активная твёрдая фаза – эта фаза состоит из промышленных глин наряду с гидратирующимися глинами и сланцами, поступающими в раствор вместе с буровым шламом и находящимся в нём во взвешенном состоянии. Эта твердая фаза подвергается химической обработке с целью поддержания заданных свойств бурового раствора.

3) Инертная твёрдая фаза – это та часть твёрдой фазы, которая не вступает в химические реакции. К ней относятся известняки, доломиты или песок. Добавляемый в буровой раствор с целью повышения его плотности барит также относится к инертным веществам.

При выполнении технологических операций большое внимание уделяется поддержанию вязкости и прочности геля бурового раствора.

Вязкость определяется как сопротивление течению, и в большинстве случаев для ее определения на промыслах используется вискозиметр (воронка) Марша. Более точную информацию о вязкости бурового раствора и её регулировании можно получить с помощью ротационных вискозиметров. Эти приборы измеряют вязкость в сантипаузах и с их помощью можно установить причину аномально высокой вязкости.

Прочность геля – это степень загустевания, которую обычно обозначают в фунтах на 100 квадратных футов. В процессе бурения значение вязкости и прочности геля возрастают. В результате разрушения породы долотом в буровой раствор поступают химически активные частицы, инертные частицы и загрязнители. В результате вязкость и прочность геля возрастают до значений, которые нельзя считать приемлемыми. Как правило, при возрастании значений этих параметров можно добавить воду и химические реагенты с целью поддержания их оптимального уровня [11].

Ньютоновские жидкости относятся к разряду наиболее простых жидкостей (например, вода, глицерин и лёгкие масла). В таких жидкостях напряжение сдвига прямо пропорционально скорости сдвига.

Скорость сдвига – это скорость, с которой один слой раствора движется относительно соседнего слоя. Скорость сдвига обычно выражается в $\frac{\text{м/сек}}{\text{м}}$ или 1/сек. Скорость сдвига у стенки цилиндрической трубы можно рассчитать по следующему уравнению:

$$\text{Скорость сдвига} = \frac{8V}{D}, \quad (1.1)$$

где: V – средняя скорость движения в трубе, м/сек,

D – диаметр трубы, м.

Для того, чтобы охарактеризовать реологические свойства жидкости, необходимо знать напряжение сдвига при различных скоростях сдвига. Напряжение сдвига – скорость сдвига бурового раствора. Напряжение сдвига можно рассчитать по формуле:

$$\tau = \mu\gamma, \quad (1.2)$$

где τ – напряжение сдвига,

γ – скорость сдвига,

μ – коэффициент вязкости.

Жидкости, имеющие такие реологические характеристики, при которых напряжение сдвига не увеличивается прямо пропорционально скорости сдвига, называются неньютоновскими жидкостями. Большинство буровых растворов являются неньютоновскими жидкостями. Отношение напряжения сдвига к скорости сдвига является не постоянным, а различным при каждой скорости сдвига. Это значит, что неньютоновская жидкость не имеет одну вязкость, характеризующую её реологическое поведение при всех скоростях сдвига [12].

1.2. ПРИМЕНЕНИЕ ПОЛИМЕРОВ В БУРОВЫХ РАСТВОРАХ

Полимеры нашли широкое и разнообразное применение в качестве добавок к буровым растворам, осуществляющих такие функции, как регулирование водоотдачи, загущение, стабилизацию, флокуляцию общего и селективного действия, сшивание [13].

Многие полимеры способны решать сразу несколько проблем. Чаще всего полимеры используют для контроля водоотдачи и вязкости. Факторы, определяющие выбор конкретного полимера, включают: тип используемого

бурового раствора, химический состав, рН, термостойкость, устойчивость к ферментации, устойчивость к сдвигу, реологические модификации и изменение эксплуатационных качеств пласта.

Регулирование водоотдачи

На проницаемость глинистой корки влияют тип, объём полимера и размер молекул. Поэтому водоотдачу можно понизить за счёт:

- 1) формирования шарообразных пробок из молекул, которые состоят из длинных цепей, сворачивающихся после в клубок;
- 2) возникновения глинистой пленки благодаря частичной адсорбции;
- 3) закупоривания пор глинистой корки.

Карбоксиметилцеллюлоза, полианионная целлюлоза и другие полиэлектролиты действуют путем частичной адсорбции на частицах глины и частичной закупорки пор глиняной корки. Природные полимеры, например крахмал и гуаровая камедь, обладают самой низкой термостойкостью. Модифицированные полисахариды, такие как TNERMPAC UL и POLYPAC, более термостойки. Синтетические полимеры, такие как SP-101 (полиакрилат натрия) и POLY-PLUS (частично гидролизированный полиакриламид), обладают самой высокой термостойкостью.

Загустители

Достигнуть загущения буровых растворов полимера можно двумя методами. Самый распространенный метод заключается в том, что полимер загущает буровой раствор сам по себе или в сочетании с другими веществами, например глинами. Также используют смесь полимера и бентонита, взаимодействие которых приводит к загущению буровых растворов. Такие полимеры, как POLYPAC и XCD (ксантановые смолы) применяются для загущения чистой воды.

При добавлении большого количества добавок адсорбция становится достаточной, полимер действует избирательно на вязкость системы. Анионные полимеры используются как реагенты для повышения выхода бурового

раствора, взаимодействуя с глинами при низких концентрациях. Полимер присоединяется к концу разорванной связи частицы глины.

После адсорбции одного конца молекулы частицей глины другой конец молекулы по-прежнему свободен и способен адсорбироваться другими частицами. В итоге бентонит сшивается, вязкость увеличивается. Данный механизм загущает раствор, в котором полимер помогает увеличить выход осадка без увеличения содержания твердой фазы.

Когда полимер вводится в жидкость для увеличения выхода бурового раствора, происходит значительное увеличение вязкости из-за увеличения концентрации полимера. В неутяжеленных системах обычно поддерживают вязкость как можно ближе к пиковым значениям, чтобы достичь максимальной вязкости с минимальным количеством бентонита.

Если раствор утяжелен баритом, содержание полимера как правило повышают, что способствует небольшому снижению вязкости. Поэтому такая практика восполняет повышение вязкости из-за добавления барита.

Повышение устойчивости стенок скважины

Эффективность полимеров в качестве защитных коллоидов в обеспечении устойчивости стенок ствола скважины варьируется в тех областях, где происходят осложнения из-за обвалов стенок скважины и диспергирования глинистых сланцев.

В некоторых системах буровых растворов часто присутствуют электролиты и хлорид калия с полимерами. Благодаря адсорбции полимера на определенных участках глинистых сланцев достигается устойчивость сланца. Эти области, к которым присоединяется полимер, являются положительно заряженными концами разорванных связей частицы глины.

В областях, состоящих из твердых пород и слабо уплотненных сланцев, полимеры добавляются в раствор на выходе из скважины. Они действуют как флокулянты общего действия. Буровой раствор обычно прокачивается через резервный амбар для осаждения твердой фазы, что обеспечивает поступление

относительно чистого бурового раствора в скважину. Часто добавляют соль или рассол, чтобы сделать объединенные частицы менее гидрофильными.

Флокулянты селективного действия

Флокулянты селективного действия – это полимеры, используемые для увеличения вязкости бентонита. Они способствуют повышению выхода бурового раствора, при этом осаждавая флокулированные частицы из твердой фазы. Они действуют как добавки двойного действия, обеспечивая хорошую очистку ствола скважины и контроль твердых частиц, когда чистую воду нельзя использовать в качестве промывочной жидкости.

Образование поперечных связей

Сшивание полимеров дает и положительные и отрицательные результаты. Многовалентные катионы способны образовывать поперечные связи. Большинство сшитых полимеров образовалось благодаря противодействующим реакциям, т.к. целенаправленное сшивание встречается нечасто.

Нежелательное сшивание полимера может способствовать частичной или полной потере гидратации, вязкости, контроля водоотдачи и т.п. Наиболее частыми последствиями сшивания полимеров являются осаждение некоторых полимеров в растворе с высоким уровнем рН и повышенной концентрацией кальция. При низких концентрациях кальция и низких рН, низких концентрациях кальция и высоком рН и высоких концентрациях кальция и низком рН обычно не возникает осложнений.

Смешивание

При смешивании полимера с буровым раствором могут образоваться комки. Основной причиной образования комков могут быть слишком быстрое введение полимера, плохое оборудование для смешивания или обе причины одновременно. Большинство применяемых на нефтяных промыслах полимеров являются гидрофильными веществами. Эти полимеры настолько любят воду, что если в воду поместить порошок полимера, то внешний слой порошка намокнет и разбухнет так быстро, что вода не сможет проникнуть во

внутренние слои полимера. В результате этого образуются комки «рыбий глаз». Поэтому при приготовлении растворов с добавлением большого количества полимеров в течение короткого периода времени следует применять специальное диспергирующее оборудование [14].

1.2.1. КАРБОКСИМЕТИЛЦЕЛЛЮЛОЗА

Карбоксиметилцеллюлоза представляет собой аморфное бесцветное вещество со слабокислыми свойствами. Карбоксиметилцеллюлоза обладает следующими характеристиками: легко растворима в воде, способствует загущению всех водных растворов; не изменяет вязкость в течение длительного времени; хорошо удерживает воду; обладает стабилизирующими и связующими свойствами; проявляет синергический эффект с белковыми биополимерами (казеин, соевый белок); образует прозрачную и прочную пленку; не растворяется в органических растворителях, маслах и жирах; не имеет запаха и вкуса, физиологически безвредна. Обычно под карбоксиметилцеллюлозой понимают ее натриевую соль (Na-CMC), которая имеет наибольшее практическое значение. Эта соль представляет собой белое твердое вещество; плотность соли 1,59 г / см², насыпная плотность 400 – 800 кг/м³, температура размягчения 170 °С. Натриевая соль карбоксиметилцеллюлозы растворима в воде, а также в водных растворах щелочей, аммиака и хлорида натрия, причем степень растворимости определяется степенью этерификации целлюлозы [15].

Мономерная структура карбоксиметилцеллюлозы показана на рисунке 1.1, где R означает –H или –CH₂CO₂Na. Степень замещения представляет собой среднее число замещенных карбоксиметильных групп на единицу мономера, варьирующееся от 0 до 3 с оставшимся R = H [16].

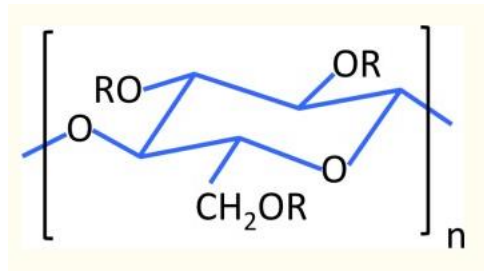


Рис.1.1. Структурная формула карбоксиметилцеллюлозы

Этот полимер совместим с большинством добавок к буровым растворам, обеспечивающих синергетический эффект. Даже при низких концентрациях карбоксиметилцеллюлозы в буровых растворах на водной основе потери жидкости могут быть заметно снижены, если полимер используется в сочетании с карбонатом кальция (кальцитом) [17].

Карбоксиметилцеллюлоза (КМЦ) – это органический коллоид, применяющийся для регулирования водоотдачи. Структура карбоксиметилцеллюлозы представляет длинную цепь молекул, которая в результате полимеризации может иметь различную длину. Выпускается три класса карбоксиметилцеллюлозы, каждый из которых обеспечивает различную степень вязкости, удерживающей способности и регулирования водоотдачи. Эти три класса обычно называются карбоксиметилцеллюлозой высокой, средней и малой вязкости. Степень их чистоты также различна. Было выдвинуто четыре теории, объясняющие механизм понижения водоотдачи карбоксиметилцеллюлозы:

1. Вклинивание или набивка длинных цепей в узкие зазоры между частицами;
2. Закручивание этих длинных цепей в клубки, образующие пробки;
3. Покрытие пленкой глинистых частиц;
4. Загущение жидкой фазы.

Карбоксиметилцеллюлоза – эффективный регулятор водоотдачи в большинстве буровых растворов на водной основе, особенно в образованных кальцием системах. Она также стабилизирует содержащие кальций и натрий

системы. Карбоксиметилцеллюлоза устойчива к бактериальному воздействию и эффективна на протяжении всего щелочного диапазона pH. Эффективность карбоксиметилцеллюлозы как регулятора водоотдачи понижается при концентрации соли, превышающей 50000 ч/млн.

Выбор класса карбоксиметилцеллюлозы зависит от того, какие параметры бурового раствора необходимы. Когда необходимо, чтобы буровой раствор обладал малой скоростью водоотдачи и хорошей удерживающей способностью, следует применять карбоксиметилцеллюлозу либо высокой, либо средней вязкости. Когда необходима меньшая вязкость и понижение водоотдачи, применяют карбоксиметилцеллюлозу малой вязкости.

Карбоксиметилцеллюлозу низкой и средней вязкости, как правило, получают из целлюлозы древесной пульпы. В процессе очистки целлюлозы древесной пульпы происходит некоторая молекулярная деградация, понижающая молекулярный вес. Карбоксиметилцеллюлозу высокой вязкости получают из хлопковых волокон, что повышает её стоимость. При правильном сшивании полимера карбоксиметилцеллюлозу высокой вязкости можно получить из древесной пульпы [18].

1.2.2. ПОЛИАКРИЛАМИД

Полиакриламид состоит из повторяющихся звеньев акриламида (рисунок 1.2).

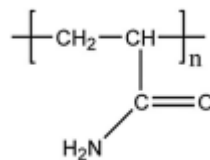


Рис.1.2. Структурная формула полиакриламида

Полимер на основе полиакриламида является одним из наиболее значимых полимеров и начал применяться для химического увеличения

нефтеотдачи с 1960-х годов. Был разработан ряд полиакриламидов для повышения вязкости вытесняющего агента и выдерживания суровых условий в резервуарах, включая высокомолекулярный полиакриламид, гидрофобно модифицированный полиакриламид, полиакриламид гребенчатой формы, ионный модифицированный полиакриламид и полиакриламид с комбинированной модификацией. Высокомолекулярный полиакриламид является одним из самых ранних полимеров, используемых при заливке полимеров. Высокая мощность полиакриламида, благодаря своему гидродинамическому объему, увеличивает вязкость жидкости, так что может быть достигнута большая остаточная вязкость. Между тем, устойчивость к температуре и соли может быть в некоторой степени повышена. Этот вид полиакриламида применялся на нефтяных месторождениях больше, чем любой другой вид. Однако при повышенном сдвиге может произойти механическая деградация, приводящая к необратимой потере вязкости.

Альтернативно, такой контроль вязкости можно получить, используя преимущества гидрофобно ассоциирующегося полимера с более низкой молекулярной массой, из которого основная полимерная основа растворима в воде, в то время как он содержит небольшое количество гидрофобных мономеров, таких как жирные эфиры или другие насыщенные углеродные единицы. Основной гидрофильный домен обеспечивает растворимость цепи полиакриламида в водной фазе. Для липофильных групп, распределенных вдоль полимерной цепи, их количество невелико, однако они предпочитают связываться, поэтому образуют физические связи из-за неблагоприятных условий водного растворителя. Эти физические связи существуют как внутри молекул, так и между молекулами, создавая, таким образом, своего рода динамическую сетчатую структуру коллоида, которая может быть нарушена, когда она подвержена сильному сдвигу, но восстанавливается при уменьшенном сдвиге, таким образом, эта потеря вязкости вследствие сдвига обратима.

Полиакриламиды находят интенсивное применение в нефтеотдаче и других областях. В частности, гидрофобно модифицированный полиакриламид является одним из наиболее перспективных типов. В настоящее время трудности при получении модифицированного полиакриламида возникают из-за нерастворимости гидрофобных мономеров в воде. Кроме того, традиционные полиакриламиды и гидрогелевые продукты, синтезированные в воде и набухшие водой, трудно и энергоемко изолировать от водной фазы в сухие частицы. Упомянутая проблема может быть решена, предположительно, путем разработки метода безводной полимеризации [19].

1.2.3. КСАНТАНОВАЯ СМОЛА

Биополимер ксантановая смола получается в результате взаимодействия микроорганизмов (*Xanthomonas campestris*) с углеводородами. В результате воздействия микроорганизмов получается чрезвычайно сложная структура с очень высоким молекулярным весом.

Полимер имеет молекулярный вес, приблизительно равный 2 миллионам г/моль. Структура полимера показана на рисунке 1.3.

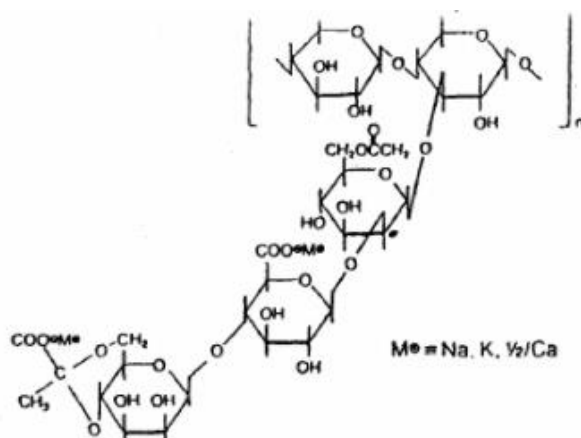


Рис.1.3. Структурная формула ксантановой смолы

Получаемый в результате вышеописанного процесса полисахарид является несколько анионным и химически однородным. При производстве этого полимера следят за тем, чтобы он был как можно более однородным. Бактерии удаляются вакуумной фильтрацией. Структура и анионные свойства этого полимера позволяют использовать его в качестве загустителя в широком диапазоне концентраций и типов рассолов. Основное его назначение – загуститель и реагент для поддержания во взвешенном состоянии частиц утяжелителя. Полимер выпадает в осадок только при высоком рН (свыше 11,5) и в присутствии двухвалентных катионов. Следует избегать применения этого полимера с несхватившимся цементом. Чрезвычайно высокая стоимость полимера по сравнению с другими загустителями ограничивает его применение. Кроме того, ксантановая смола не оказывает значительного влияния на понижение водоотдачи. По этим и другим причинам полимер часто применяют вместе с бентонитом, карбоксиметилцеллюлозой, крахмалом и т.п. Эти добавки могут предварительно смешиваться в сухом виде или же вводиться по отдельности в циркуляционную систему с целью понижения стоимости или придания определенных качеств полимеру. Полимеры при высоких скоростях сдвига имеют очень низкую эффективную вязкость. Их вязкость приближается к вязкости воды при скоростях сдвига буровых растворов у долота, содержащих в основном только полимер. В сложных системах, содержащих различное количество различной твердой фазы, вязкостные характеристики не имеют большого значения. Полимеры имеют чрезвычайно высокую эффективную вязкость при низких скоростях сдвига. Высокая вязкость делает полимеры незаменимыми при бурении скважин с большим углом искривления. Полимеры начинают медленно разлагаться при температуре 225 °F (107 °C).

Разложение полимера при возрастающих температурах на забое требует непрерывной его замены. Разложение полимера определяется напряжением сдвига, продолжительностью циркуляции и температурой на забое [20].

1.2.4. МОДИФИЦИРОВАННЫЙ КРАХМАЛ

Крахмал – это резервный углерод, содержащийся в большей части растений. Несмотря на сходство с целлюлозой, основные элементы крахмала всё же имеют некоторое различие. Кислородные связи между элементами крахмала в основном типа альфа, а у целлюлозы - типа бета. Такое незначительное различие является причиной бактериальной деструкции крахмала и устойчивости к ферментации целлюлозы и производных смол. Злаковые крахмалы из кукурузы и пшеницы имеют самый низкий молекулярный вес, в то время как крахмалы из картофеля и тапиоки – самый высокий. Крахмал можно разделить на две фракции – амилозу и амилопектин. MY-LO-JEL – это злаковый крахмал, в котором содержится 23 -28 % амилозы и 72 – 77 % амилопектина. Как видно из структурной формулы (рисунок 1.4), амилоза представляет собой полимер вытянутой структуры со средним молекулярным весом от 10000 до 20000 при осмотическом давлении. После обработки йодом цвет амилозы становится голубым.

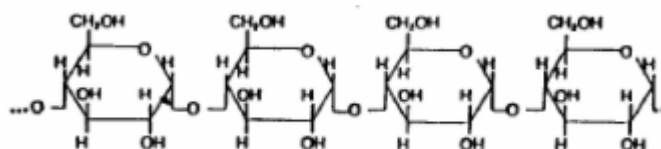


Рис.1.4. Структурная формула крахмала

Добавление в некоторые буровые растворы крахмала не только понижают водоотдачу, но также стабилизируют их. Большая часть крахмала, применяющегося в нефтяной промышленности США изготавливается из кукурузы. Отделяемые от кукурузы частицы крахмала подвергаются специальной обработке с тем, чтобы они могли быстро и эффективно разбухать и застудневать, обеспечивая максимальное понижение водоотдачи. Это должно происходить независимо от того, смешивается крахмал с холодной или горячей, пресной или соленой водой, а так - же независимо от уровня pH. Такие

крахмалы широко известны в нефтяной промышленности как предварительно желатинированные крахмалы. Внешняя амилопектиновая оболочка под действием температуры разрушается, освобождая амилозу, которая, поглощая воду, разбухает с образованием губчатообразных подушек.

Потеря свободной воды системы способствует понижению водоотдачи. Губчатообразные подушечки также заполняют мельчайшие пространства в глинистой корке и понижают водоотдачу за счёт закупоривающего действия [21].

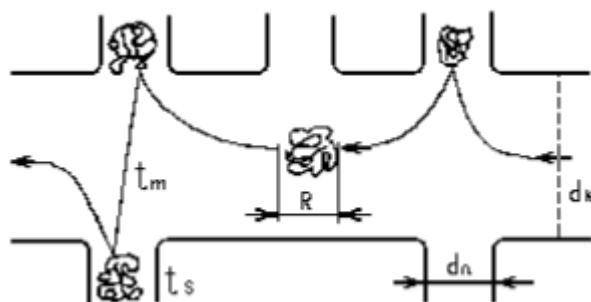
1.3. ОСНОВЫ ХРОМАТОГРАФИИ ПОЛИМЕРОВ

1.3.1. РЕЖИМ ХРОМАТОГРАФИИ ПОЛИМЕРОВ И ДВИЖУЩИЕ СИЛЫ ПРОЦЕССА

Хроматография – это метод разделения веществ, заключающийся в распределении вещества на подвижную и неподвижную фазы.

В жидкостной хроматографии, жидкость (элюент), движущаяся по каналам между частицами вдоль колонки, заполненной пористым веществом, является подвижной фазой. Поры сорбента, заполненные жидкостью являются неподвижной фазой. Средняя скорость движения неподвижной фазы относительно оси колонки равна нулю. Исследуемое вещество движется вдоль оси колонки, двигаясь совместно с подвижной фазой и периодически останавливаясь при проникновении в неподвижную фазу [22].

На рисунке 1.5 схематически показано скачкообразное движение макромолекулы размером R по каналам с размером d , который соответствует размеру частицы.



d_k – диаметр каналов между частицами неподвижной фазы; d_n – диаметр пор; R – размер макромолекулы; t_s – время, которое макромолекула находилась в поре, t_m – время, которое макромолекула находилась в подвижной фазе

Рис. 1.5. Схема движения макромолекулы в хроматографической колонке

Частицы останавливаются в порах, которые соизмеримы с размером макромолекулы. Время между последовательными остановками описывается следующим образом:

$$t \sim t_s + t_m + t_k, \quad (1.3)$$

где t_s – время, которое молекула находится в неподвижной фазе,

$t_m \sim \frac{d^2}{D}$ – время нахождения молекулы в подвижной фазе (D – коэффициент поперечной диффузии, t_k – время, затрачиваемое на переход молекулы из неподвижной фазы в подвижную и обратно) [23].

В большинстве случаев время перехода из подвижной фазы в неподвижную значительно меньше времени, которое молекула находится в неподвижной или подвижной фазах, и поэтому может не учитываться [24]. При большом количестве остановок при движении по колонне, общее время движения макромолекулы по колонне также значительно больше, чем характерное время установления равновесия.

В данном случае методы равновесной термодинамики применимы для определения вероятности нахождения макромолекулы в единице объема

неподвижной фазы по отношению к подвижной фазе. Коэффициент распределения будет определяться свободной энергией перехода макромолекулы из подвижной фазы в неподвижную:

$$K_d = \exp\left(\frac{-\Delta G}{RT}\right) = \exp\left(\frac{T\Delta S - \Delta H}{RT}\right) \quad (1.4)$$

Для цепи, состоящей из N сегментов,

$$K_d = \exp(-N\Delta\mu), \quad (1.5)$$

где $\Delta\mu$ – изменение химического потенциала сегмента.

Из (1.6) видно, что в зависимости от ΔG , поведение молекул при попадании в пору различается (рисунок 1.6).

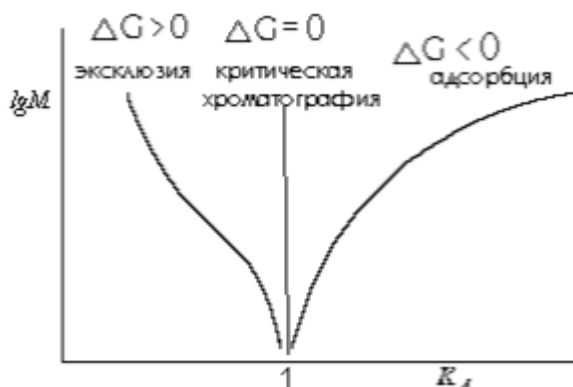


Рис.1.6. Зависимость поведения макромолекул при попадании в пору от ΔG

При $\Delta G > 0$ K_d стремится к 0 с увеличением длины макромолекулы (при этом уменьшается и объем элюирования), что характерно для эксклюзионной хроматографии. В случае $\Delta G < 0$ K_d экспоненциально увеличивается с повышением молекулярной массы, что характерно для адсорбционного режима хроматографии. Отсюда следует, что оба режима хроматографии допустимо рассматривать в рамках единого механизма. Возможно обратимо

переключаться из одного режима к другому, постепенно изменяя энергию взаимодействия сегмента с поверхностью сорбента за счет температуры или состава растворителя.

При $\Delta G = 0$ осуществляется компенсация энтропийных потерь и энергетического выигрыша при каждом соударении сегмента макромолекулы со стенкой поры. Точку данного значения принято называть критическими условиями хроматографии или критической точкой адсорбции. При данных условиях не осуществляется деление по молекулярной массе, что способствует применению режима критической хроматографии для изучения различных типов молекулярной неоднородности полимеров.

Важнейший для полимеров режим – эксклюзионная (гельпроникающая) хроматография [23].

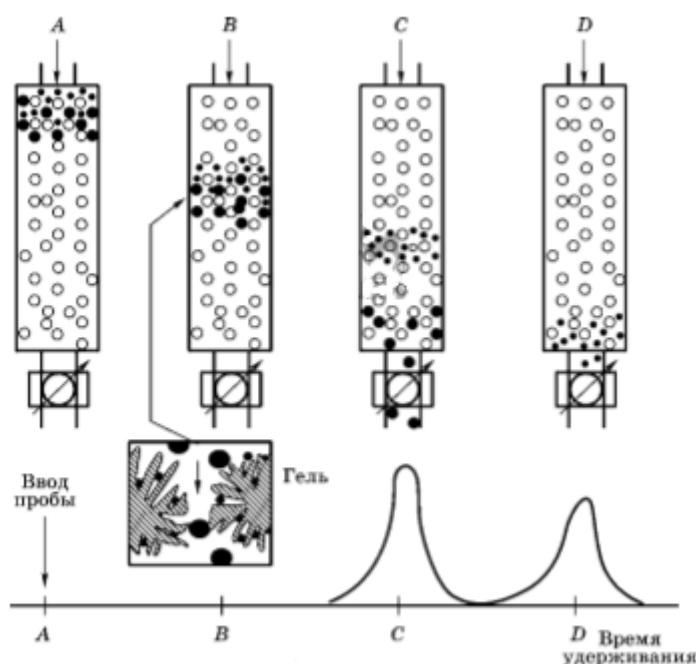
1.3.2. ОСНОВЫ МЕТОДА ГЕЛЬ-ПРОНИКАЮЩЕЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Эксклюзионная хроматография – метод жидкостной колоночной хроматографии, основанный на отличии способностей молекул разного размера проникать в поры неподвижной фазы.

Исследуемый раствор проходит сквозь колонку с неподвижной фазой, состоящей из частиц инертного пористого материала (силикагель, полимеры) с определенным размером пор. Частицы геля имеют высокоразвитую пористую структуру, заполненную растворителем. Во время анализа самые крупные молекулы (с более высокой молярной массой) первыми покидают колонку, потому что способны проникнуть в минимальное количество пор неподвижной фазы. В последнюю очередь покидают колонку вещества, имеющие небольшие молекулярные размеры, способные беспрепятственно проникать в поры (рисунок 1.7). Метод получил свое название из-за механизма процесса: от англ. size exclusion - исключение размера [25].

При эксклюзионной хроматографии неподвижная фаза практически не взаимодействует с разделяемыми веществами и химически и сорбционно

инертной. Особенностью данного метода является возможность разделять молекулы по размеру в диапазоне практически любой молярной массы. Этот факт делает метод эксклюзионной хроматографии незаменимым в исследовании высокомолекулярных синтетических веществ, состоящих из смеси полимерных гомологов и биополимеров.



A – ввод пробы; B – деление по размерам; C – выход крупных макромолекул; D – выход мелких макромолекул

Рис.1.7. Разделение и детектирование образца в эксклюзионной хроматографии

Выделяют гель-проникающую хроматографию и гель-фильтрацию, основным отличие методов заключается в том, что при гель-проникающей хроматографии элюентом является органический растворитель, а при гель-фильтрации элюентом является вода. Удерживание молекул в хроматографической колонке зависит от интенсивности диффузии в поры, и, следовательно, от размеров молекул и пор неподвижной фазы. Частицы, имеющие небольшой размер способны проникать во все поры и из-за этого замедляются при перемещении сквозь колонку. Удерживаемый объем этих

частиц равен полному объему растворителя. Частицы, имеющие более большой размер движутся по каналам между частицами, поскольку не имеют возможности проникнуть во все поры. Их удерживаемый объем равен объему подвижной фазы V_m , а коэффициент распределения равен нулю.

Чтобы измерить молярную массу полимеров, осуществляют калибровку колонки, построив на графике зависимость V_R от M (рисунок 1.8). Для этого используют образцы узкой фракции полимеров с известными молекулярными массами либо полидисперсный полимер с известным молекулярно-массовым распределением.

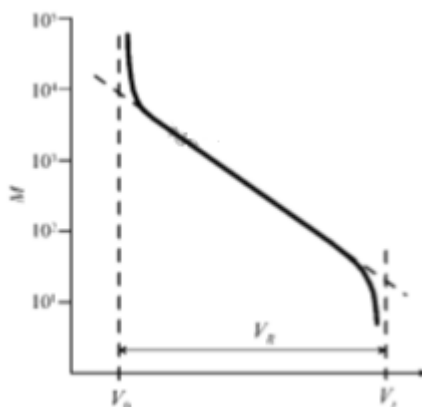


Рис.1.8. Калибровочная кривая для гелепроникающей хроматографии

Эксклюзионная хроматография реализуется в случае, когда поведение макромолекул в порах определяется энтропийной составляющей свободной энергии, а энергетическая составляющая мала по сравнению с ней. В данном случае коэффициент распределения будет экспоненциально зависеть от соотношения размера макромолекулы и размера пор. Скейлинговая теория предсказывает следующие закономерности для случая пор соизмеримых с размером макромолекулы:

$$K_d \sim A \exp\left[-\left(\frac{R}{D}\right)^\alpha\right], \quad (1.6)$$

где $R \approx \alpha N^{1/2}$ – характерный радиус идеальной цепи или $R \approx \alpha N^{3/5}$ для цепи с объемным взаимодействием, D – диаметр пор, α – показатель степени от

4/3 до 2 в зависимости от принятой модели пор (щель, капилляр, полоса) и модели цепи (идеальная или неидеальная).

Следовательно, размер цепи определяет поведение макромолекул в условиях эксклюзионной хроматографии. Размер макромолекулы определяется числом звеньев в цепи (или молекулярной массой), химическим строением, топологией. Кроме того, размер гибких макромолекул в определенной степени зависит от использованного растворителя благодаря эффекту исключенного объема.

Однако, метод гель-проникающей хроматографии активно применяется в лабораторной практике в качестве метода разделения по молекулярным массам, а также для определения средних молекулярных масс и молекулярно-массовых распределений. Метод гель-проникающей хроматографии начал свое развитие в середине 50-х годов, когда были созданы первые широкопористые органические сорбенты для высокоэффективной гель-проникающей хроматографии.

Для того, чтобы анализировать полимер по молекулярным массам, подбирается колонка с необходимым размером пор или серия колонок с разными порами. Также применяют колонку со смесью сорбентов с разными порами. Для применения гель-проникающей хроматографии, с целью анализа молекулярно-массовых распределений нужно создать условия реализации эксклюзионного механизма разделения, не осложненного эффектами взаимодействия как срединных, и концевых звеньев цепи. Суть в адсорбционном взаимодействии из неполярного растворителя или обращено-фазном взаимодействии неполярных фрагментов цепи при хроматографии гидрофильных полимеров в водной среде. Более того, водорастворимые полимеры, в составе которых имеются ионизированные группы, требуют особенно тщательного подбора условий хроматографии, поскольку они способны к сильным электростатическим взаимодействиям. Создание условий

заключается в выборе сорбента и растворителя (элюента), подходящих по химическому строению для конкретного вида анализа.

В качестве наполнителей колонок применяются полисахариды, порошкообразные пористые стекла, синтетические полимеры, силикагель, размер зерен которых 5–10 мкм.

Из данных гель-проникающей хроматографии можно найти усредненные характеристики молекулярной массы, отличающиеся способом статистической оценки доли молекулярных цепей, имеющих одинаковую длину. Характеристика называется среднечисловой молекулярной массой M_n , когда принимается во внимание числовая доля фракций данного состава от общего числа молекул образца. M_n соответствует средняя длина молекулярной цепи x_n . Учитывая массовую долю, можно вычислить среднемассовую молекулярную массу M_w , и среднемассовую длину молекулярной цепи x_w :

$$\overline{M}_n = M_0 \bar{x}_n = M_0 \sum_{x=1}^{\infty} x u_x, \quad (1.7)$$

где M_0 – молекулярная масса мономерного звена;

u_x – мольная доля фракций, содержащих молекулы, состоящие из x мономерных звеньев.

$$\overline{M}_w = M_0 \bar{x}_w = M_0 \sum_{x=1}^{\infty} x w_x, \quad (1.8)$$

где w_x – массовая доля фракций, содержащих молекулы, состоящие из x мономерных звеньев.

Статистическая ширина молекулярно-массового распределения характеризуется отношением молекулярной массы разной степени усреднения. В большинстве случаев используется отношение M_w/M_n , называемое индексом полидисперсности.

Одним из основных преимуществ гель-фильтрационной хроматографии является то, что разделение может быть выполнено в условиях, специально

предназначенных для поддержания стабильности и активности интересующей молекулы без ущерба для растворения. Отсутствие стадии связывания молекула - матрица также предотвращает ненужное повреждение молекул, гарантируя, что гель-фильтрационные разделения обычно дают высокие показатели восстановления активности. Однако эта техника не лишена недостатков. Например, при разделении белков с помощью гель-фильтрационной хроматографии протеолиз становится все более сложной проблемой, поскольку целевой белок часто становится обильным субстратом для протеаз, также присутствующих в смеси, что, следовательно, снижает восстановление активности. Из-за больших размеров гелевых фильтрующих колонн для их работы обычно требуются большие объемы элюента, что часто приводит к чрезмерным эксплуатационным расходам. Гель-фильтрация также имеет присущее ей низкое разрешение по сравнению с другими хроматографическими методами, поскольку ни одна из молекул не удерживается колонкой и вокруг шариков возникает неидеальный поток. Кроме того, этот метод имеет низкую производительность обработки образцов, продиктованную необходимостью оптимизации разрешения [26].

ГЛАВА 2. МАТЕРИАЛЫ И ОБОРУДОВАНИЕ

Глава изъята автором

ГЛАВА 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Глава изъята автором

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании проведенных испытаний можно сделать следующие выводы:

- Произведена оптимизация методики хроматографического определения молекулярных масс различных полимеров отдельно и при совместном присутствии.

- Исследовано молекулярно-массовое распределение водорастворимых полимеров, применяющихся при бурении скважин.

- Исследовано влияние минерализации раствора на результаты определения молекулярно-массового распределения полимеров. Полидисперсность в растворах полимеров и соли меньше, чем в растворах чистых полимеров, значит молекулы стали более однородной формы.

- Разработана методика пробоподготовки полимерной основы бурового раствора для последующего определения молекулярно-массового распределения. Было доказано, что фильтрование реальных растворов через мембрану возможно и позволит с достаточной точностью определять размеры молекул после фильтрования.

- Исследовано молекулярно-массовое распределение полимерной основы бурового раствора в процессе углубления скважины. Показатель дисперсности с глубиной уменьшается. Происходит деструкция полимеров. При этом в результате деструкции уменьшается первый пик и увеличивается второй.

С глубиной скважины средняя масса увеличивается, возможно, из раствора преимущественно удаляются полимеры с мелкими молекулами (карбоксиметилцеллюлоза и ксантановая смола).

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1 Patent CA2542713C, C09K8/10. Use of carboxymethyl cellulose in drilling fluids/Peter Marten Van Der Horst

2 Патент № 2224779 С2 Российская Федерация, C09K 8/20, C09K 8/24. Состав водосодержащего бурового раствора: № 2001130049/03: заявл. 31.03.2000: опубл. 27.02.2004/ Уорен Brent, Ван Дер Хорст Петер М., Ван'т Зелфде Теодорус А.

3 Конюхов, В. Ю. Хроматография : учебник / В. Ю. Конюхов. — Санкт-Петербург : Лань, 2012. с. 224.

4 Jimoh K. Adewole, Kabir B. Muritala. Some applications of natural polymeric materials in oilfield operations: a review. Journal of Petroleum Exploration and Production Technology.2019. p. 2297–2307.

5 Railson C. S. da Luz, Fábio P. Fagundes, Rosangela de C. Balaban. Water-based drilling fluids: the contribution of xanthan gum and carboxymethylcellulose on filtration control. Chemical Papers- Slovak Academy of Sciences. 2017. p. 2365–2373.

6 Anietie N. Okon, Julius U.Akpario, Kilaliba W.Tugwell. Evaluating the locally sourced materials as fluid loss control additives in water-based drilling fluid. Heliyon. № 6. 2020.

7 Ciarán Ó'Fágáin , Philip M. Cummins, and Brendan F.O'Connor. Gel-Filtration Chromatography. Methods Mol Biol. 2017. p. 25-33.

8 Минаков С.А. Здоровьесбережение как образ жизни современного студента / Минаков С.А., Панжинская Н.И. // Материалы V Международной студенческой научной конференции «Студенческий научный форум, 2013 – 8 с.

9 Руководство для обучения инженеров по буровым растворам. URL: https://zinref.ru/000_uchebniki/0000AZS/148_rukovodstvo-obucheniya-inzhenerov-po-burovym-rastvoram/001.htm (дата обращения: 20.04.2021).

10 Мигачёва Д. С. Реологические характеристики буровых растворов / Д. С. Мигачёва, Д. В. Педаш ; науч. рук. С. Н. Харламов // Проблемы геологии и

освоения недр : труды XXI Международного симпозиума имени академика М. А. Усова студентов и молодых ученых, посвященного 130-летию со дня рождения профессора М. И. Кучина, Томск, 3-7 апреля 2017 г. : в 2 т. — Томск : Изд-во ТПУ, 2017. — Т. 2.- с. 731-732

11 Шелковникова Ю.Н. Повышение качества очистки скважины посредством регулирования реологических характеристик и скорости бурового раствора // Ползуновский альманах. № 4, 2018. – с. 38 - 42

12 Якимович Б.А., Шелковникова Ю.Н. Методы и средства измерения реологических характеристик буровых растворов // Интеллектуальные системы в производстве. №1, 2017. – с. 63 – 68

13 Исследование реологических свойств растворов ксантановой смолы и крахмала для оценки межмолекулярного взаимодействия данных реагентов в биополимерных буровых растворах URL: <http://earchive.tpu.ru/bitstream/11683/47296/1/TPU523263.pdf> (дата обращения: 20.04.2021)

14 Руководство по буровым растворам для инженеров-технологов. URL: <https://ru.scribd.com/doc/291763409/Руководство-по-буровым-растворам-для-инженеров-технологов> (дата обращения: 20.04.2021)

15 Abdumutalib Ruzibaevich Umarov Namangan .Development of a composition of reagents for drilling // Scientific Journal Impact Factor , 2021. – p.944 – 947

16 Carlos G Lopez, Sarah E Rogers, Ralph H Colby, Peter Graham, and Joao T Cabral . Structure of Sodium Carboxymethyl Cellulose Aqueous Solutions: A SANS and Rheology Study// Journal of Polymer Science. Part B, Polymer Physics, 2015. – p. 492–501

17 Da Luz, R. C. S.Fagundes, F. P. Balaban. Water-based drilling fluids: the contribution of xanthan gum and carboxymethylcellulose on filtration control. Chemical Papers, 2017. - p. 2365–2373

18 Понизители водоотдачи URL: <https://lektcii.net/1-80770.html> (дата обращения: 20.04.2021)

19 Т.А. Байбурдов, А.Б. Шиповская. Синтез, химические и физико-химические свойства полимеров акриламида: Учебное пособие для бакалавров – Саратов, 2014. – 67 с.

20 Дерябин В.В., Титов В.И., Гарейшина А.З., Чижова И.Н. Биополимеры для нефтяной промышленности // Обзор информ. Сер. Техника и технология добычи нефти и обустройства нефтяных месторождений. - М.: ВНИИОЭНГ, 1990. - 40 с.

21 Р.Р. Сагитов. Исследование понизителей фильтрации буровых растворов на основе карбоксиметильных эфиров крахмала и целлюлозы/ Сагитов Р.Р., Минаев К.М. Захаров А.С., Королев А.С, Минаева Д.О. // Нефтяное хозяйство. № 11, 2017. – с. 102 – 105

22 Аскадский А.А., Попова М.Н., Кондращенко В.И. Физико-химия полимерных материалов и методы их исследования: Учебное издание / Под общ. ред. А.А. Аскадского. - М. : Издательство АСВ, 2015. – 408 с.

23 Благодатских И.В. Гель-проникающая хроматография полимеров. Задача спецпрактикума. – МОСКВА, 2010 – 9 с.

24 Благодатских И.В. Жидкостная хроматография полимеров. Методическое пособие к задаче спецпрактикума. – МОСКВА, 2010 – 19 с.

25 М. Отто Современные методы аналитической химии 3-е издание . Москва: Техносфера, 2008. - 544 с.

26 Свирский К. Мультидетекторная гель-проникающая хроматография для анализа полимеров // Аналитика. № 5, 2013. – с. 70 – 75

27 Принцип работы ротационного вискозиметра VISCOQC. URL: <https://paar.ru/lp/viscometer/> (дата обращения: 20.04.2021)

28 Серия хроматографов Agilent 1200. Системы и модули для ЖХ. ФРГ, 2006 г. – 24 с.

29 Agilent InfinityLab LC Series 1260 Infinity II Quaternary System. Manual and Quick Guide: Agilent Technologies, 2016. – 86 p.

30 Agilent InfinityLab LC Series 1260 Infinity II Multicolumn Thermostat. User Manual: Agilent Technologies, 2016. – 172 p.

- 31 Agilent 1260 Infinity Standard Autosampler : Agilent Technologies, 2010. – 3 p.
- 32 Agilent 1260 Infinity Multi-Detector Suite. User Manual: Agilent Technologies, 2014. – 190 p.
- 33 Polymer-to-Solvent Reference Table for GPC/SEC: Agilent Technologies, 2016. – 10 p.
- 34 Байклз Н., Целлюлоза и ее производные. Том 1/ Байклз Н., Сегал Л.: Мир, 1974 – 499 с.
- 35 Осовская И.И., Антонова В.С. Вязкость растворов полимеров: учебное пособие. Изд-е 2-е, доп. / ВШТЭ СПбГУПТД. СПб., 2016.- 62 с.
- 36 Прочухан, К.Ю, Эффект взаимного влияния ионной силы растворителя и анионного поверхностно-активного вещества на динамическую вязкость полимера и полимер коллоидных систем в процессах повышения нефтеотдачи/ Прочухан К.Ю, Прочухан Ю.А. // Башкирский химический журнал, 2019.Т.26. № 1 – с. 112 – 115
- 37 Влияние содержания соли в растворе URL: <https://lektsii.org/10-18481.html> (дата обращения: 20.04.2021)
- 38 Смирнов С.И. Эффективность реагентов ЗАО «Полицелл» КМЦ и ПАЦ в буровых растворах различной степени минерализации / С.И. Смирнов, В.Н. Кряжев, С.В. Карлович, С.В.Крюков // Бурение и нефть.2019. №03
- 39 Feng Wang, Guocheng Du, Jian Chen. Regulation of CCR in the γ -CGTase production from *Bacillus macorous* by the specific cell growth rate control. Enzyme and Microbial Technology, 2006. – p. 1279–1285.