

## ИССЛЕДОВАНИЕ РЕОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ БИОПОЛИМЕРНОЙ СИСТЕМЫ БИОКАР, УТЯЖЕЛЕННОЙ ВОДОРАСТВОРИМЫМИ СОЛЯМИ, В УСЛОВИЯХ АНОМАЛЬНО ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУР

**М.А. Мыслюк**

*Ивано-Франковский национальный технический университет нефти и газа,  
Украина*

**Н.Р. Жолоб**

*ООО «Геосинтез Инжиниринг», Украина*

**СОДЕРЖАНИЕ:** Изучены реологические свойства безглинистой системы Биокар при различных сочетаниях концентраций комплексного реагента Биокар-компаунд, органоминерального коагулянта Alevgon®, водорастворимых солей и карбонатного наполнителя в условиях высоких температурах. Осуществлен выбор наиболее адекватной реологической модели. Для охваченных планом эксперимента составов бурового раствора Биокар наиболее адекватной является модель Гершеля–Балкли. Приведены регрессионные зависимости для прогнозирования реологических свойств безглинистой системы Биокар в зависимости от компонентного состава в диапазоне температур от 130 до 170°C.

Применение биополимерных безглинистых буровых растворов в условиях аномально высоких пластовых давлений и температур ограничено предельной концентрацией традиционных утяжелителей и сравнительно невысокой термостойкостью полисахаридных реагентов [1, 2]. В значительной степени решение данной проблемы возможно за счет использования водорастворимых солей муравьиной кислоты [3, 4] для утяжеления безглинистого бурового раствора. Это понижает концентрацию твердой фазы, обеспечивает низкую забойную фильтрацию и повышает термостойкость системы до 170°C [5].

За основу новой термостойкой системы высокой плотности была принята рецептура безглинистого бурового раствора Биокар, который широко используется при бурении скважин на месторождениях Украины. В состав рецептуры входят: комплексный реагент Биокар-компаунд, который регулирует реологические, структурно-механические и фильтрационные свойства; карбонатный наполнитель (микрокальцит дисперсностью от 2 до 40 мкм); органо-минеральный коагулянт Alevgon® и соли муравьиной кислоты. Концентрация формиата натрия поддерживается в системе на постоянном уровне (~50%), что обеспечивает начальную плотность бурового раствора 1230 кг/м<sup>3</sup> и значительно снижает стоимость промывочной жидкости. Содержание формиата калия зависит от требуемой плотности промывочной жидкости и ограничивается пределом растворимости.

Реологические свойства биополимерной системы Биокар изучали с помощью ротационного вискозиметра OFI TE 1100. Измерения проводили с постоянным давлением

3 МПа для предупреждения кипения при высоких температурах. Для оценки изменения реологических показателей в зависимости от компонентного состава промывочной жидкости Биокар использовали латинский план эксперимента для пяти факторов, изменяющихся на пяти уровнях: содержание комплексного реагента Биокар-компаунд  $c_6$ , % мас. – 3; 3,5; 4; 4,5; 5; содержание формиата калия  $c_ф$ , % мас. – 6; 63; 120; 177; 234; содержание карбонатного наполнителя  $c_к$ , % мас. – 15; 23; 30; 39; 47; содержание Alevron®  $c_a$ , % мас. – 0,4; 0,8; 1,2; 1,6; 2; температура  $T$ , °C – 130; 140; 150; 160; 170. Образцы раствора предварительно термостатировались в течение 8 часов при температуре, соответствующей плану эксперимента.

Обработка данных ротационной вискозиметрии выполнена с помощью методики [6], которая основана на строгом решении основного уравнения ротационной вискозиметрии в классе 9 реологически стационарных моделей, допускающих явное аналитическое представление вида  $\dot{\gamma} = \dot{\gamma}(\tau)$ . Класс 9 включает модели Ньютона ( $v = 1$ ), Бингама ( $v = 2$ ), Оствальда ( $v = 3$ ), Гершеля–Балкли ( $v = 4$ ), Шульмана–Кессона ( $v = 5$ ) и бивязкие модели ( $v = 6 - 10$ ) вида [7]

$$\dot{\gamma} = \begin{cases} \dot{\gamma}(\tau, a^{(1)}), & \tau \leq \tau^* ; \\ \dot{\gamma}(\tau, a^{(2)}), & \tau > \tau^* , \end{cases} \quad (1)$$

где  $a^{(1)}$ ,  $a^{(2)}$  – реологические свойства моделей для низких и высоких градиентов скоростей сдвига  $\dot{\gamma}$ ;  $\tau^*$  – граничное напряжение сдвига, определяемое из решения уравнения  $\dot{\gamma}(\tau^*, a^{(1)}) = \dot{\gamma}(\tau^*, a^{(2)})$ . В бивязких моделях (1) использованы произвольные комбинации моделей Ньютона, Бингама и Оствальда.

Выбор наиболее адекватной  $v^*$  реологической модели для плана эксперимента объемом  $M$  и оценка свойств  $\hat{a}_m^v$  осуществляются с помощью процедур:

$$\min_{a_m^v} \|\tau - A(\omega, a_m^v)\| \Rightarrow \hat{a}_m^v, \quad v \in \mathfrak{V}, \quad m = \overline{1, M}; \quad (2)$$

$$\min_v \left( \sigma_{cv}^2 = \frac{1}{M(N - r_v)} \sum_{m=1}^M \sum_{i=1}^N (\tau_i - A(\omega_i, a_m^v))^2 \right) \Rightarrow v^*, \quad (3)$$

где  $A(\omega, a_m^v)$  – оператор прямой задачи ротационной вискозиметрии для  $v$ -ой реологической модели;  $\tau = \{\tau_i\}$ ,  $\omega = \{\omega_i\}$ ,  $i = \overline{1, N}$  – векторы измерений напряжений сдвига и скоростей вращения наружного цилиндра;  $\sigma_{cv}^2$  – оценка дисперсии адекватности  $v$ -ой модели по данным матрицы плана эксперимента  $M$ ;  $r_v$  – количество оцениваемых параметров  $v$ -ой реологической модели.

Матрица плана эксперимента и результаты оценок реологических свойств  $\hat{a}_m^v$  для наиболее адекватной  $v^*$  реологической модели биополимерной системы Биокар в соответствии с процедурами (2) и (3) приведены в таблице 1. Процедуре (3) отвечает реологическая модель Гершеля–Балкли с  $\sigma_{c4}^2 = 0,1050 \text{ Па}^2$ , для других реологических моделей: Шульмана–Кессона ( $\sigma_{c5}^2 = 0,2555 \text{ Па}^2$ ), Оствальда ( $\sigma_{c3}^2 = 0,8616 \text{ Па}^2$ ), бивязкая Ньютона и Бингама ( $\sigma_{c6}^2 = 2,365 \text{ Па}^2$ ) и т.д.

**Таблица 1.** Реологические свойства биополимерной системы Биокар

Опыт	Факторы				Оценки реологических свойств наиболее адекватной модели Гершеля–Балкли				
	T, °C	c <sub>b</sub> , %	c <sub>f</sub> , %	c <sub>k</sub> , %	c <sub>a</sub> , %	τ <sub>0</sub> , Па	k, Па · с <sup>n</sup>	n	σ <sub>v</sub> <sup>2</sup> , Па <sup>2</sup>
1	130	4,0	63	15	0,8	1,368	0,2693	0,6341	0,0349
2	130	4,5	234	47	1,6	5,950	0,4846	0,7065	0,2277
3	170	4,5	6	23	0,8	0,119	0,0261	0,6770	0,0022
4	170	4,0	120	39	1,2	1,069	0,2849	0,5651	0,0159
5	140	4,5	63	39	0,4	1,818	0,8215	0,5646	0,0427
6	150	4,5	177	23	1,2	1,990	0,2106	0,7029	0,1174
7	160	4,0	177	23	1,6	2,145	0,1946	0,6548	0,0182
8	160	3,0	63	47	1,2	0	0,1033	0,6716	0,0386
9	160	4,5	120	30	2,0	1,883	0,3880	0,5661	0,2251
10	130	3,5	6	30	1,2	1,680	0,2136	0,6776	0,0760
11	160	5,0	6	15	0,4	0	0,0394	0,7801	0,0180
12	130	5,0	177	39	2,0	2,425	0,6188	0,6297	0,0675
13	150	5,0	120	30	0,8	1,368	0,3041	0,6153	0,0837
14	150	3,0	6	39	1,6	1,582	0,2139	0,6650	0,1418
15	160	3,5	234	39	0,8	3,012	0,2820	0,6343	0,1863
16	170	3,5	177	47	0,4	1,386	0,1865	0,6344	0,0111
17	140	4,0	6	47	2,0	2,177	0,1959	0,7400	0,2578
18	170	3,0	234	15	2,0	1,197	0,2831	0,5758	0,0223
19	130	3,0	120	23	0,4	1,215	0,1945	0,6591	0,0231
20	140	5,0	234	23	1,2	3,775	0,4818	0,6963	0,0654
21	170	5,0	63	30	1,6	0,0156	0,0568	0,7412	0,0625
22	150	3,5	63	47	2,0	3,273	0,1146	0,7633	0,0938
23	140	3,5	120	15	1,6	1,598	0,1468	0,7526	0,0808
24	140	3,0	177	30	0,8	1,541	0,1954	0,7323	0,6474
25	150	4,0	234	15	0,4	0,638	0,3630	0,5865	0,0642

Анализ результатов обработки данных ротационной вискозиметрии в каждой точке плана эксперимента указывает, что в 15 опытах наиболее адекватной является реологическая модель Гершеля–Балкли, в 3 опытах – модели Шульмана–Кессона и Оствальда, в 2 опытах – модель бивязкой жидкости (Бингама и Бингама) и по 1 опыту – бивязкие модели (Ньютона и Оствальда, Оствальда и Бингама). На рисунке 1 приведены реологические кривые для опытов, в которых наиболее адекватными являются разные реологические модели.

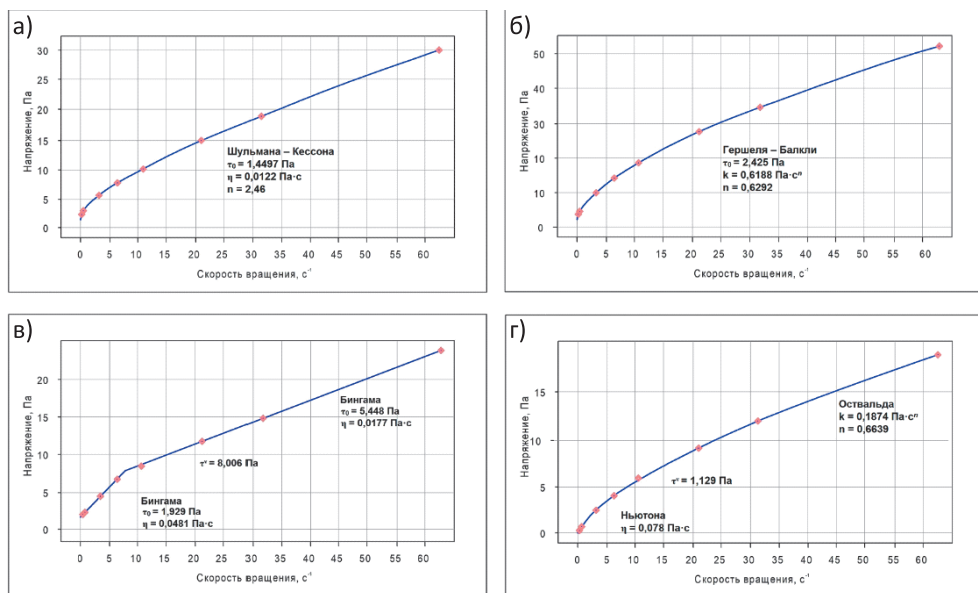
Регрессионные модели  $a^v(c_b, c_f, c_k, c_a, T)$  построены в виде полиномов второго порядка

$$a^v(c_b, c_f, c_k, c_a, T) = Bb(c_{bi}, c_{fi}, c_{ki}, c_{ai}, T_i), \quad (4)$$

где  $b(c_{bi}, c_{fi}, c_{ki}, c_{ai}, T_i)$  – вектор базисных функций полиномиальной модели. Оценки матрицы  $B$  параметров в (4) для наиболее адекватной  $v$  реологической модели Гершеля–Балкли при различных сочетаниях  $E$  базисных функций определяли из условия минимума дисперсии адекватности

$$\min \left\{ S_E^2 = \frac{1}{n - r_E} \sum_{i=1}^n [B_j b(c_{bi}, c_{fi}, c_{ki}, c_{ai}, T_i) - a_i^v]^2 \right\} \Rightarrow \{ \hat{B}_j, \hat{\varepsilon} \}, \quad \varepsilon \in E, \quad (5)$$

где  $r_E$  – число оцениваемых параметров в моделях (4);  $c_{bi}, c_{fi}, c_{ki}, c_{ai}, T_i$  – данные плана эксперимента (см. табл. 1);  $a_i^v$  – реологические свойства модели.



**Рис. 1.** Реологические кривые: а – модель Шульмана–Кессона, опыт 6; б – модель Гершеля–Балкли, опыт 12; в – бивязка модель Бингама и Бингама, опыт 14; б – бивязка модель Ньютона и Оствальда, опыт 19

Класс Е сформирован из линейной части полинома с включением комбинаций произведений и квадратов исходных факторов (табл. 1) и составил 4850 моделей. В таблице 2 приведены оценки параметров  $\hat{B}$  и дисперсий адекватности  $S_e^2$  для уравнений состояния (4) показателей реологических свойств биополимерной системы Биокар. Наиболее адекватные, согласно условию (5), регрессионные модели (4) соответствуют определенному сочетанию из 24 базисных функций.

**Таблица 2.** Параметры уравнений состояния показателей реологических свойств биополимерной системы Биокар

Параметры модели	Базисные функции $b_i$ для $\tau_0$	Значения параметров $B_{ij}$ модели для $\tau_0$	Базисные функции $b_i$ для $k$	Значения параметров $B_{ij}$ модели для $k$	Базисные функции $b_i$ для $n$	Значения параметров $B_{ij}$ модели для $n$
$B_1$	1	31,899	1	-16,056	$c_6$	7,540
$B_2$	$c_6$	-11,850	$c_6$	3,976	$c_\phi$	-1,409
$B_3$	$c_\phi$	-0,176	$c_\phi$	$2,848 \cdot 10^{-3}$	$c_k$	$1,235 \cdot 10^{-3}$
$B_4$	$c_k$	-0,538	$c_k$	0,177	$c_a$	-0,024
$B_5$	$c_a$	-0,995	$c_a$	3,983	T	-0,345
$B_6$	T	0,058	T	0,096	T	-0,068
$B_7$	$c_6 c_a$	0,035	$c_6 c_a$	-0,758	$c_6 c_\phi$	0,471
$B_8$	$c_6 T$	0,120	$c_6 T$	-0,023	$c_6 c_k$	0,012
$B_9$	$c_\phi c_a$	-1,207	$c_\phi c_a$	$2,492 \cdot 10^{-4}$	$c_6 c_a$	$-5,050 \cdot 10^{-4}$
$B_{10}$	$c_\phi c_k$	0,075	$c_\phi c_k$	$-9,095 \cdot 10^{-3}$	$c_6 T$	$-2,453 \cdot 10^{-3}$
$B_{11}$	$c_\phi T$	$3,747 \cdot 10^{-3}$	$c_\phi T$	$-3,155 \cdot 10^{-5}$	$c_\phi c_a$	$1,594 \cdot 10^{-4}$

Таблица 2. продолжение

Параметры модели	Базисные функции $b_i$ для $\tau_0$	Значения параметров $B_{ij}$ модели для $\tau_0$	Базисные функции $b_i$ для $k$	Значения параметров $B_{ij}$ модели для $k$	Базисные функции $b_i$ для $n$	Значения параметров $B_{ij}$ модели для $n$
$B_{12}$	$c_k c_a$	0,023	$c_k c_a$	-0,075	$c_\phi c_k$	0,068
$B_{13}$	$c_k T$	$-3,739 \cdot 10^{-5}$	$c_k T$	$-1,057 \cdot 10^{-3}$	$c_\phi T$	$1,106 \cdot 10^{-4}$
$B_{14}$	$c_a T$	0,058	$c_a T$	$-9,931 \cdot 10^{-3}$	$c_k c_a$	$-7,259 \cdot 10^{-3}$
$B_{15}$	$c_0^2$	$1,922 \cdot 10^{-4}$	$c_0^2$	-0,046	$c_k T$	$-8,023 \cdot 10^{-3}$
$B_{16}$	$c_\phi^2$	$5,343 \cdot 10^{-3}$	$c_\phi^2$	$1,349 \cdot 10^{-6}$	$c_a T$	$-1,694 \cdot 10^{-7}$
$B_{17}$	$c_k^2$	-0,367	$c_k^2$	$-2,277 \cdot 10^{-4}$	$c_0^2$	$2,988 \cdot 10^{-4}$
$B_{18}$	$c_a^2$	$6,783 \cdot 10^{-5}$	$c_a^2$	0,166	$c_\phi^2$	-0,117
$B_{19}$	$T^2$	$-1,229 \cdot 10^{-4}$	$T^2$	$3,838 \cdot 10^{-5}$	$c_k^2$	$6,798 \cdot 10^{-5}$
$B_{20}$	$c_0 c_\phi c_k$	1,110	$c_0 c_\phi c_k$	$-6,312 \cdot 10^{-5}$	$c_a^2$	$1,241 \cdot 10^{-4}$
$B_{21}$	$c_0 c_\phi c_a$	$-1,258 \cdot 10^{-3}$	$c_0 c_\phi c_a$	$2,217 \cdot 10^{-3}$	$T^2$	$9,473 \cdot 10^{-4}$
$B_{22}$	$c_0 c_\phi T$	$-7,117 \cdot 10^{-4}$	$c_0 c_\phi T$	$2,686 \cdot 10^{-6}$	$c_0 c_\phi c_k$	$-4,030 \cdot 10^{-5}$
$B_{23}$	$c_0 c_k c_a$	$6,348 \cdot 10^{-4}$	$c_0 c_k c_a$	-0,013	$c_0 c_\phi c_a$	-0,018
$B_{24}$	$c_\phi c_k c_a$	$-7,588 \cdot 10^{-7}$	$c_\phi c_k c_a$	$2,115 \cdot 10^{-4}$	$c_0 c_\phi c_k c_a T$	$-4,445 \cdot 10^{-5}$
Дисперсия адекватности модели, $\text{Па}^2$		$1,620 \cdot 10^{-6}$	—	$1,171 \cdot 10^{-5}$	—	$2,232 \cdot 10^{-7}$

На рисунке 2 показаны зависимости показателей реологических свойств биополимерной системы Биокар от температуры для определенных концентраций реагентов, построенные с помощью моделей (4). Характерными являются нелинейное уменьшение динамического напряжения сдвига и близкое к линейному уменьшению показателя нелинейности от температуры. Характер изменения меры консистенции зависит от концентрации реагента Alevgon®: при низких содержаниях реагента показатель с температурой уменьшается, при высоких – увеличивается.

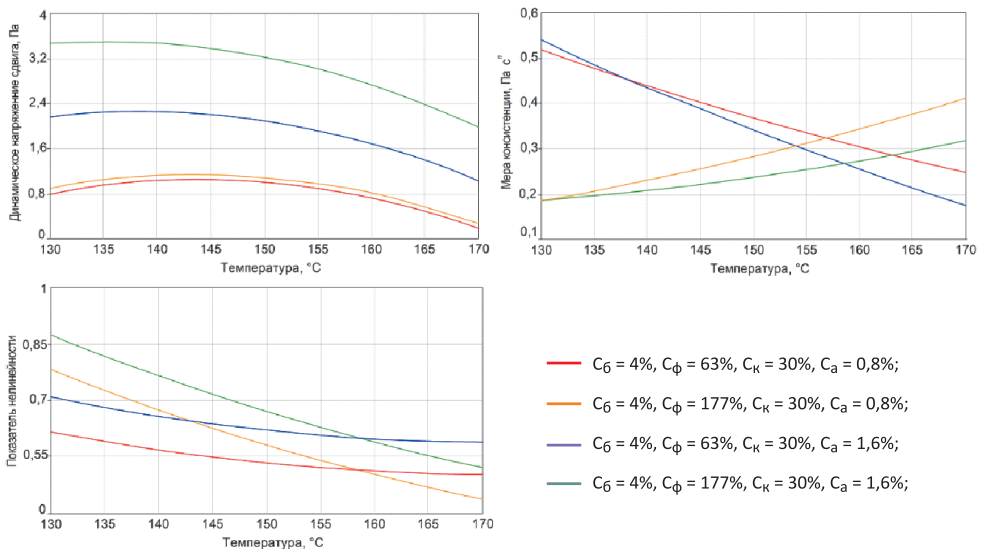


Рис. 2. Влияния формиата калия и реагента Alevgon® на изменения показателей реологических свойств биополимерной системы Биокар от температуры:

Таким образом, на основе проведенных исследований реологических свойств биополимерного бурового раствора Биокар, утяжеленного солями муравьиной кислоты в диапазоне температур 130÷170°C, с содержанием комплексного реагента Биокар-компаунд 3÷5%, формиата калия 6÷234%, карбонатного наполнителя 15÷47%, органо-минерального кольматанта Alevron 0,4÷2%, установлена его наиболее адекватная реологическая модель Гершеля–Балкли. Получены регрессионные зависимости показателей реологических свойств от параметров состояния, которые могут быть использованы в задачах выбора оптимальных рецептур биополимерной системы Биокар.

## Литература

- [1] Лубан С.В.: Фільтрація безглинистих промивальних рідин та методологія її зменшення. С.В. Лубан, Ю.В. Лубан. Нафтова і газова промисловість 2017, № 1, сс. 11–16.
- [2] Лубан С.В.: Оцінка термічної стійкості безглинистих біополімерних систем. С.В. Лубан. Матеріали Міжнародної наук.-техн. конф. «Нафтогазова освіта та наука: стан та перспективи» (присвяченої 70-річчю газонафтопромислового факультету), (Івано-Франківськ, 10–12 грудня 2014 р.) Івано-Франківськ 2014. – сс. 224–227.
- [3] Valizadeh M., Nasiri A.R.: Improving Thermal Stability of Starch in Formate Fluids for Drilling High Temperature Shales.. Journal of petroleum science and technology 2012, vol. 2, no. 1, pp. 61–64.
- [4] Downs J.D.: High Temperature Stabilisation of Xanthan in Drilling Fluids by the Use of Formate Salts. J.D. Downs. Physical Chemistry of Colloids and Interfaces in Oil Production: Proceedings of the 6th IFP Exploration and Production Research Conference, Saint-Raphaël, 4–6 September 1992, Paris: Editions Technip, pp. 197–202.
- [5] Zholob N.R.: Research of Thermal Stability of Biopolymer Systems Weighted by Formic Acid Salts. Zholob N.R., Luban Y.V., Luban S.V.. X Międzynarodowa Konferencja Geopetrol 2016. Prace Naukowe Instytutu Nafty i Gazu – Państwowego Instytutu Badawczego nr 209, Zakopane-Kościelisko, 19–22 września 2016, ss. 283–286.
- [6] Myslyuk M.A.: Determining rheological parameters for a dispersion system by rotational viscometry. M.A. Myslyuk. J. of Engineering Physics and Thermophysics 1988, vol. 54, pp. 655–658.
- [7] Myslyuk M.: The evaluation rheological parameters of non-Newtonian fluids by rotational viscosimetry. M. Myslyuk, I. Salyzhyn. Applied Rheology 2012, vol. 22, pp. 32381 (7 p.).

### **Investigation of rheological properties of biopolymer “Biocar” nuds with water soluble additives of salts for use in high temperature environment**

**ABSTRACT:** Rheological properties of biopolymer clayless drilling mud Biocar with various combinations of concentrations of Biocar-compound agent, organo-mineral bridging agent Alevron®, water-soluble salts and carbonate filler were studied under high temperature conditions. The most appropriate rheological model was chosen. The Herschel-Balkley is the most adequate model for drilling mud compositions covered by Design of Experiments (DOE). Regression models for predicting the rheological properties of the clayless drilling mud Biocar depending on the component composition within the temperature range from 130 to 170°C are given.